

• 化学成分 •

茶叶中三萜及其苷类化学成分研究

周 荧, 刘艳丽, 李笑然, 许琼明*, 杨世林

苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

摘要: 目的 研究山茶属植物茶 *Camellia sinensis* 的芽叶化学成分。方法 利用硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法、中压柱色谱法及半制备高效液相色谱等方法分离纯化, 通过理化常数和 NMR、MS 波谱等方法鉴定化合物结构。结果 从茶叶甲醇提取物中分离得到三萜及其苷类化合物 9 个, 分别鉴定为 21 β -羟基坡模酸 (1)、坡模酮酸 (2)、坡模酸 (3)、乌苏酸 (4)、地榆皂苷 II (5)、3 β -[(α -L-arabinopyranosyl)oxy]-urs-12,19 (20)-dien-28-oic acid (6)、齐墩果酸-3-*O*- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 (7)、3 β -[(α -L-arabinopyranosyl)oxy]-urs-12,18-dien-28-oic acid (8)、20-*epi*-urs-12,18-dien-28-oic acid 3 β -*O*- α -L-arabinopyranoside (9)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 2、3、5~9 为首次从山茶属植物中分离得到。

关键词: 茶; 21 β -羟基坡模酸; 坡模酮酸; 坡模酸; 地榆皂苷 II; 齐墩果酸-3-*O*- α -L-吡喃阿拉伯糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)09-1990-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.09.002

Study on triterpenoids and their glycosides chemical constituents of *Camellia sinensis*

ZHOU Ying, LIU Yan-li, LI Xiao-ran, XU Qiong-ming, YANG Shi-lin

College of Pharmaceutical Sciences, Soochow University, Suzhou 215123, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the leaf of *Camellia sinensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by repeated silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, ODS column chromatography, high pressure flash chromatography and semi-preparative HPLC, and their structures were elucidated on the basis of physico-chemical constants and spectral analysis. **Results** Nine compounds were separated from *C. sinensis*, among them, four compounds were identified as triterpenoids and named as 21 β -hydroxyl pomolic acid (1), pomonic acid (2), pomolic acid (3), and ursolic acid (4); The other five compounds were identified as triterpenoid saponins and named as 3-*O*- α -L-arabinopyranosyl pomolic acid (5), 3 β -[(α -L-arabinopyranosyl)oxy]-urs-12,19 (20)-dien-28-oic acid (6), oleanolic acid-3-*O*- α -L-arabinopyranoside (7), 3 β -[(α -L-arabinopyranosyl)oxy]-urs-12,18-dien-28-oic acid (8), and 20-*epi*-urs-12,18-dien-28-oic acid 3 β -*O*- α -L-arabinopyranoside (9). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, compounds 2, 3, 5—9 are obtained from this genus for the first time.

Key words: *Camellia sinensis* (L.) O. Ktze; 21 β -hydroxyl pomolic acid; pomonic acid; pomolic acid; 3-*O*- α -L-arabinopyranosyl pomolic acid; oleanolic acid-3-*O*- α -L-arabinopyranoside

茶叶是山茶科(Theaceae)山茶属 *Camellia* Linn. 植物茶 *Camellia sinensis* (L.) O. Ktze 的芽叶, 又名茶、茗、苦茶等。茶是除了水之外世界上消费量第二大的饮料。除了饮用以外, 茶还有很多其他用途如药用, 经过考证, 茶叶的药用比饮用早了很多。早在唐代,《新修本草》中就有记载:“茗, 苦茶, 味甘、苦, 微寒无毒, 主瘕疮, 利小便, 去淡渴, 令人少睡…”; 明代李时珍所撰写的《本草纲目》中,

同样记载:“茗, 苦茶、檟、葭, 早采为茶, 晚采为茗…叶, 气味苦、甘, 微寒, 无毒。…又兼解酒, 使人神思爽不昏不睡, 此茶功也^[1]”。此外, 在《食疗本草》《本草图经》《中国药学大辞典》《中药大辞典》等重要本草著作中, 都有对茶叶的详细记载, 综合来看, 茶叶具有令人少睡、止渴生津、清热解渴、疗疮治瘕等功效, 这与现代科学实验证明茶叶具有兴奋提神、利尿、抑制乙醇吸收、抗菌消炎^[2-5]

收稿日期: 2018-02-22

作者简介: 周 荧, 女, 硕士研究生。E-mail: 13915024786@163.com

*通信作者 许琼明, 男, 教授, 主要从事中药活性成分研究。E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

等作用是十分吻合的。为进一步明确茶叶的化学成分组成,本课题组对其甲醇提取物进行化学成分研究,从中分离纯化得到了 9 个三萜及其苷类化合物,分别鉴定为 21 β -羟基坡模酸 (21 β -hydroxyl pomolic acid, **1**)、坡模酮酸 (pomonic acid, **2**)、坡模酸 (pomolic acid, **3**)、乌苏酸 (ursolic acid, **4**)、地榆皂苷 II (3-*O*- α -L-arabinopyranosyl pomolic acid, **5**)、3 β -[(α -L-arabinopyranosyl) oxy]-urs-12,19(20)-dien-28-oic acid (**6**)、齐墩果酸-3-*O*- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 (oleanolic acid-3-*O*- α -L-arabinopyranoside, **7**)、3 β -[(α -L-arabinopyranosyl) oxy]-urs-12,18-dien-28-oic acid (**8**)、20-*epi*-urs-12,18-dien-28-oic acid 3 β -*O*- α -L-arabinopyranoside (**9**)。其中,化合物 **1** 是新化合物;化合物 **2**、**3**、**5**~**9** 为首次从山茶属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 600 核磁共振仪 (德国布鲁克公司); QTrap 4500+ 型质谱仪 (加拿大 AB SCIEX 公司); 中高压快速制备色谱仪 (苏州本草天成生物技术有限公司); 半制备高效液相色谱仪 (LC-20AT, SPD-20A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m, 美国 kromsil 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (美国 GE 公司); EL204 电子天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; 旋转蒸发仪 (东京理化器械独资工厂); 化学试剂 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氘代试剂 (德国 Merck 公司); 薄层色谱硅胶板 (HSGF₂₅₄, 烟台江友硅胶开发有限公司); 各种柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工有限公司出品。

茶叶于 2015 年 5 月采自江苏省苏州市洞庭山, 由江苏省苏州大学药学院李笑然教授鉴定为茶 *Camellia sinensis* (L.) O. Ktze 的芽叶。药材标本 (141015) 保存于苏州大学药学院标本室。

2 提取与分离

干燥的茶叶 50 kg 粉碎, 加 8 倍量工业甲醇浸提 3 次, 每次 48 h, 每间隔 3 h 搅拌 1 次, 滤过, 滤液浓缩, 蒸干, 即得药材甲醇提取液流浸膏。用适量蒸馏水将浸膏分散, 分别依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇多次萃取, 各部分萃取液经减压回收溶剂, 得石油醚萃取物 82 g、二氯甲烷萃取物 98 g、醋酸乙酯萃取物 235 g、正丁醇萃取物 711 g。

将正丁醇萃取物经 D101 型大孔树脂柱色谱,

依次用乙醇-水 (0:100、30:70、60:40、100:0) 洗脱, 得到 4 个部位 Fr. 1~4。Fr. 3 经小孔树脂柱色谱, 用甲醇-水 (0:100、40:60、70:30、100:0) 梯度洗脱, 得到 4 个部位 Fr. 3.1~3.4。Fr. 3.3 再经过中压 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及制备高效液相色谱分离, 得到化合物 **4** (13 mg)、**7** (50 mg); Fr. 4 经中压硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱 (100:0、95:5、90:10、85:15) 得到 Fr. 4.1~4.4, Fr. 4.1 经重结晶得到化合物 **5** (2 g); Fr. 4.2 经半制备液相分离纯化得到化合物 **1** (15 mg)、**2** (7 mg)、**3** (16 mg); Fr. 4.4 经半制备液相分离纯化得到化合物 **6** (8 mg)、**8** (4 mg)、**9** (9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末 (吡啶), mp 272~273 $^{\circ}$ C, HR-ESI-MS 给出化合物准分子离子峰 m/z : 487.342 3 [M-H]⁻ (计算值 487.346 6), 结合化合物的 ¹H-、¹³C-NMR 以及 2D-NMR 确定分子式为 C₃₀H₄₈O₅, 不饱和度为 7。TLC 上硫酸乙醇显紫色斑点, 醋酐-浓硫酸反应阳性, Molish 反应阴性, 提示该化合物可能为三萜苷元类化合物。[α]_D²⁵ +35.0 $^{\circ}$ (c 0.11, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ): 207 (3.95) nm; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 414, 1 712, 1 640; ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 1。¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) 谱中共给出 30 个碳信号, 通过 HSQC 谱图分析可知该化合物含有 7 个甲基碳, 8 个亚甲基碳, 7 个次甲基碳以及 8 个季碳。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) 谱中, 高场区存在 7 个明显的三萜类化合物角甲基质子信号 δ 0.93 (Me-25), 1.02 (Me-23), 1.06 (Me-26), 1.12 (Me-30), 1.24 (Me-24), 1.45 (Me-29), 1.71 (Me-27); 2 个连氧次甲基质子信号 δ_{H} 3.44 (1H, dd, J = 15.6, 8.4 Hz, H-3 α) 和 δ_{H} 3.62 (1H, m, H-21), 还有 1 个烯氢质子 δ_{H} 5.60 (1H, brs, H-12)。

根据化合物 **1** 碳谱数据, 可发现低场区中双键信号是 δ_{C} 127.8 和 δ_{C} 139.7, 因此推测此化合物为乌苏烷型五环三萜。将核磁数据与文献数据^[6]相比较, 可发现与文献中坡模酸的谱图数据相近。比较二者碳谱数据, 发现 A、B、C、D 环的碳谱数据基本一致, 只有 E 环的数据有较大差异, 由坡模酸中的 δ 38.8 (C-20)、26.7 (C-21) 向低场位移至 δ 42.1、81.2, 推测可能是 C-21 上存在 1 个羟基取代所致。

分析化合物 **1** 的 ¹H-¹H COSY 谱, 发现 δ_{H} 1.51 (1H, m, H-20) 与 δ_{H} 3.62 (1H, m, H-21) 有相关, 且

表 1 化合物 1 的 ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 和 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 数据
Table 1 ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) and ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	1.57 (m), 1.00 (m)	38.8	16	2.23 (m), 1.55 (m)	26.7
2	2.14 (m), 1.20 (m)	28.6	17	—	48.3
3	3.44 (dd, $J = 15.6, 8.4$ Hz)	78.0	18	3.05 (s)	54.4
4	—	39.2	19	—	72.5
5	0.89 (m)	55.8	20	1.51 (m)	42.1
6	1.59 (m), 1.41 (m)	18.8	21	3.62 (m)	81.2
7	1.39 (m), 1.04 (m)	33.2	22	2.44 (m), 2.07 (m)	35.5
8	—	40.2	23	1.02 (s)	16.2
9	1.87 (m)	47.5	24	1.24 (s)	28.6
10	—	37.4	25	0.93 (s)	15.3
11	2.04 (m), 1.85 (m)	24.0	26	1.06 (s)	17.2
12	5.60 (brs)	127.8	27	1.71 (s)	24.5
13	—	139.7	28	—	180.5
14	—	41.9	29	1.45 (s)	27.0
15	2.33 (m), 1.23 (m)	29.1	30	1.12 (d, $J = 6.0$ Hz)	24.7

在氢谱中, H-21 的化学位移值由 δ_{H} 2.07、1.34 (2H, m, H-21) 向低场位移至 δ_{H} 3.62 (1H, m, H-21); 在 HMBC 谱中 (图 1), δ_{H} 1.12 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30) 与 δ_{C} 27.0 (C-29)、35.5 (C-22)、42.1 (C-20)、72.5 (C-19)、81.2 (C-21) 的相关信号, 以及 δ_{H} 3.62 (1H, m, H-21) 与 δ_{C} 24.7 (C-30) 的 HMBC 相关信号, 证实了 C-21 位上羟基的存在。此外, HMBC 谱图中, δ_{H} 3.05 (1H, s, H-18) 与 δ_{C} 42.1 (C-20)、72.5 (C-19)、127.8 (C-12)、139.7 (C-13) 相关, 进一步证实了该化合物基本结构与已知化合物坡模酸相似。在其 NOESY 谱 (图 1), δ_{H} 1.51 (1H, m, H-20) 与 δ_{H} 1.45 (3H, s, H-29) 相关, 可知 H-20 的构型是 β 型, 则 C-30 位甲基为 α 型; δ_{H} 3.62 (1H, m, H-21) 与 δ_{H} 1.12 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30) 相关, 提示 H-21 的构型为 α 型, 而 C-21 位上的羟基为 β 构型。

综上所述, 化合物 1 的结构被确定为 21 β -羟基坡模酸, 结构见图 2。

化合物 2: 白色无定形粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 471 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.92 (3H, s, Me-25), 1.01 (3H, s, Me-24), 1.09 (3H, s, Me-26), 1.11 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Me-30), 1.14 (3H, s, Me-23), 1.45 (3H, s, Me-29), 1.70 (3H, s, Me-27), 3.05 (1H, s, H-18), 5.59 (1H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.0 (C-1),

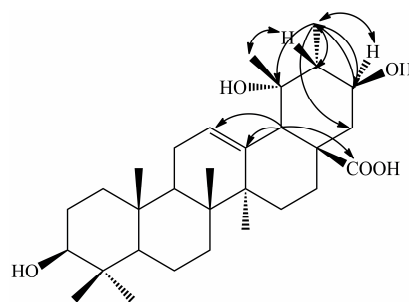


图 1 化合物 1 主要的 HMBC ($\rightarrow$) 及 NOESY ($\leftrightarrow$) 相关
Fig. 1 Key HMBC ($\rightarrow$) and NOESY ($\leftrightarrow$) correlation of compound 1

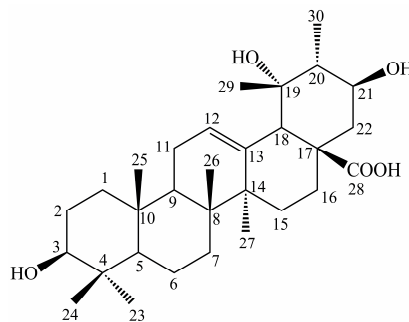


图 2 化合物 1 的结构

Fig. 2 Structure of compound 1

34.2 (C-2), 216.0 (C-3), 48.1 (C-4), 55.3 (C-5), 19.7 (C-6), 33.8 (C-7), 40.3 (C-8), 46.7 (C-9), 36.7 (C-10), 24.1 (C-11), 127.5 (C-12), 139.8 (C-13), 42.0 (C-14),

29.1 (C-15), 26.2 (C-16), 48.1 (C-17), 54.5 (C-18), 72.5 (C-19), 42.2 (C-20), 26.7 (C-21), 38.2 (C-22), 26.8 (C-23), 21.6 (C-24), 14.7 (C-25), 16.8 (C-26), 24.3 (C-27), 180.5 (C-28), 26.9 (C-29), 16.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为坡模酮酸。

化合物 **3**: 白色无定形粉末(吡啶); ESI-MS m/z : 471 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 0.91 (3H, s, Me-25), 1.02 (3H, s, Me-23), 1.12 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Me-30), 1.10 (3H, s, Me-26), 1.23 (3H, s, Me-24), 1.45 (3H, s, Me-29), 1.72 (3H, s, Me-27), 3.05 (1H, s, H-18), 3.43 (1H, dd, $J = 6.6, 13.2$ Hz, H-3 α), 5.60 (1H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 39.2 (C-1), 27.9 (C-2), 78.0 (C-3), 39.2 (C-4), 55.7 (C-5), 18.7 (C-6), 33.4 (C-7), 40.2 (C-8), 47.6 (C-9), 37.1 (C-10), 23.8 (C-11), 127.8 (C-12), 139.7 (C-13), 41.9 (C-14), 29.1 (C-15), 26.2 (C-16), 48.1 (C-17), 54.4 (C-18), 72.5 (C-19), 38.8 (C-20), 26.7 (C-21), 38.3 (C-22), 28.6 (C-23), 15.4 (C-24), 16.3 (C-25), 17.0 (C-26), 24.5 (C-27), 180.5 (C-28), 26.9 (C-29), 16.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为坡模酸。

化合物 **4**: 白色针晶(吡啶); EI-MS m/z : 455 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 0.91 (3H, s, Me-25), 0.96 (3H, s, Me-24), 1.03 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Me-30), 1.04 (3H, s, Me-26), 1.07 (3H, s, Me-23), 1.24 (3H, s, Me-29), 1.26 (3H, s, Me-27), 3.49 (1H, dd, $J = 6.6, 13.2$ Hz, H-3 α), 5.50 (1H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 39.5 (C-1), 28.6 (C-2), 78.6 (C-3), 40.0 (C-4), 56.3 (C-5), 19.3 (C-6), 34.0 (C-7), 40.4 (C-8), 48.5 (C-9, 17), 37.9 (C-10), 24.1 (C-11, 27), 126.1 (C-12), 139.7 (C-13), 43.0 (C-14), 29.3 (C-15), 25.4 (C-16), 54.0 (C-18), 39.9 (C-19, 20), 31.6 (C-21), 37.8 (C-22), 29.1 (C-23), 17.1 (C-24), 16.1 (C-25), 17.9 (C-26), 180.4 (C-28), 18.0 (C-29), 21.9 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为乌苏酸。

化合物 **5**: 白色无定形粉末(吡啶); ESI-MS m/z : 603 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{35}H_{56}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 0.67 (3H, s, H-24), 0.84 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, s, H-29), 1.25 (3H, s, H-27), 0.91 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-30), 2.99 (1H, s, H-18), 3.50 (1H, dd, $J = 6.0, 10.2$ Hz,

H-3 α), 5.12 (1H, m, H-12), 4.88 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Ara-H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 38.1 (C-1), 26.0 (C-2), 87.8 (C-3), 38.8 (C-4), 55.0 (C-5), 17.9 (C-6), 32.6 (C-7), 40.4 (C-8), 46.7 (C-9), 36.5 (C-10), 23.9 (C-11), 126.8 (C-12), 138.6 (C-13), 41.4 (C-14), 28.1 (C-15), 25.2 (C-16), 47.3 (C-17), 53.2 (C-18), 71.4 (C-19), 41.2 (C-20), 25.7 (C-21), 36.5 (C-22), 28.1 (C-23), 16.6 (C-24), 15.2 (C-25), 16.5 (C-26), 23.2 (C-27), 178.9 (C-28), 25.7 (C-29), 16.3 (C-30), 105.9 (C-1'), 71.0 (C-2'), 72.7 (C-3'), 67.7 (C-4'), 65.1 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为地榆皂苷 II。

化合物 **6**: 白色无定形粉末(吡啶); EI-MS m/z : 585 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{35}H_{54}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 0.86 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-24), 1.07 (3H, s, H-26), 1.17 (3H, s, H-27), 1.26 (3H, s, H-23), 1.63 (3H, s, H-30), 1.73 (3H, s, H-29), 3.34 (1H, dd, $J = 12.0, 4.2$ Hz, H-3 α), 4.76 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, ara-H-1'), 5.68 (1H, brs, H-12), 3.62 (1H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 38.9 (C-1), 26.5 (C-2), 88.5 (C-3), 39.4 (C-4), 55.8 (C-6), 18.2 (C-6), 34.0 (C-7), 39.4 (C-8), 48.1 (C-9), 36.7 (C-10), 23.4 (C-11), 127.0 (C-12), 138.3 (C-13), 43.6 (C-14), 28.5 (C-15), 23.8 (C-16), 47.5 (C-17), 50.5 (C-18), 128.9 (C-19), 123.8 (C-20), 28.5 (C-21), 33.3 (C-22), 28.1 (C-23), 16.8 (C-24), 15.8 (C-25), 17.8 (C-26), 21.9 (C-27), 179.7 (C-28), 17.2 (C-29), 20.3 (C-30), 107.3 (C-1'), 72.7 (C-2'), 74.4 (C-3'), 69.3 (C-4'), 66.6 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 β -[(α -L-arabinopyranosyl)oxy]-urs-12,19(20)-dien-28-oic acid。

化合物 **7**: 白色无定形粉末(吡啶); ESI-MS m/z : 603 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{35}H_{56}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 0.88 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-24), 1.02 (3H, s, H-23), 1.06 (3H, s, H-25), 1.11 (3H, s, H-29), 1.25 (3H, s, H-27), 1.25 (3H, s, H-30), 3.31 (1H, dd, $J = 6.0, 10.2$ Hz, H-3 α), 5.58 (1H, m, H-12), 4.75 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, ara-H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 38.8 (C-1), 26.7 (C-2), 88.5 (C-3), 39.3 (C-4), 55.8 (C-5), 18.4 (C-6), 33.3 (C-7), 39.8 (C-8), 48.1 (C-9), 37.1 (C-10), 23.9 (C-11), 123.2 (C-12), 144.6 (C-13), 42.1 (C-14), 28.6 (C-15), 23.2 (C-16), 47.5 (C-17), 41.9 (C-18), 45.9 (C-19), 30.8 (C-20), 24.2 (C-21),

33.4 (C-22), 28.1 (C-23), 17.0 (C-24), 15.3 (C-25), 17.3 (C-26), 26.2 (C-27), 180.1 (C-28), 33.1 (C-29), 23.8 (C-30), 107.2 (C-1'), 72.6 (C-2'), 74.3 (C-3'), 69.2 (C-4'), 66.4 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为齐墩果酸 3-*O*- α -*L*-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 **8**: 白色无定形粉末(吡啶); EI-MS m/z : 609 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{35}H_{54}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 0.86 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-24), 1.01 (3H, s, H-26), 1.11 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-30), 1.16 (3H, s, H-27), 1.28 (3H, s, H-23), 1.86 (3H, s, H-29), 3.35 (1H, dd, $J = 12.0, 4.2$ Hz, H-3), 4.77 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, ara-H-1'), 5.70 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 39.4 (C-1), 26.8 (C-2), 88.4 (C-3), 40.1 (C-4), 55.8 (C-5), 18.2 (C-6), 35.4 (C-7), 39.1 (C-8), 48.0 (C-9), 36.6 (C-10), 23.2 (C-11), 125.6 (C-12), 139.2 (C-13), 44.8 (C-14), 29.0 (C-15), 26.5 (C-16), 49.6 (C-17), 123.5 (C-18), 134.4 (C-19), 34.6 (C-20), 31.7 (C-21), 34.8 (C-22), 28.1 (C-23), 16.8 (C-24), 16.0 (C-25), 18.1 (C-26), 21.9 (C-27), 178.6 (C-28), 19.4 (C-29), 18.7 (C-30), 107.3 (C-1'), 72.9 (C-2'), 74.6 (C-3'), 69.5 (C-4'), 66.7 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 3 β -[(α -*L*-arabinopyranosyl)oxy]-urs-12,18-dien-28-oic acid。

化合物 **9**: 白色无定形粉末(吡啶); ESI-MS m/z : 609 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{35}H_{54}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 0.86 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-24), 1.01 (3H, s, H-26), 1.16 (3H, s, H-27), 1.28 (3H, s, H-23), 1.86 (3H, s, H-29), 1.21 (3H, d, $J = 7.8$ Hz, H-30), 3.35 (1H, dd, $J = 12.0, 4.2$ Hz, H-3 α), 4.77 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, ara-H-1'), 5.70 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 39.4 (C-1), 26.8 (C-2), 88.4 (C-3), 39.8 (C-4), 55.8 (C-5), 18.7 (C-6), 35.4 (C-7), 39.1 (C-8), 48.0 (C-9), 36.8 (C-10), 23.8 (C-11), 125.6 (C-12), 139.2 (C-13), 44.8 (C-14), 29.1 (C-15), 34.8 (C-16), 49.6 (C-17), 139.4 (C-18), 135.8 (C-19), 36.8 (C-20), 29.0 (C-21), 35.4 (C-22), 28.1 (C-23), 16.8 (C-24), 16.8 (C-25), 18.7 (C-26), 21.9 (C-27), 178.6 (C-28), 20.2 (C-29), 21.1 (C-30), 107.3

(C-1'), 72.7 (C-2'), 74.4 (C-3'), 69.3 (C-4'), 66.6 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 20-*epi*-urs-12,18-dien-28-oic acid 3 β -*O*- α -*L*-arabinopyranoside

参考文献

- [1] 张涛, 张少文. 茶叶药用价值的本草学考证 [J]. 江汉大学学报: 自然科学版, 2001(2): 33-34.
- [2] 王永奇, 吴小娟, 李红冰, 等. 药用山茶属植物的研究 [J]. 大连大学学报, 2006, 27(4): 47-55.
- [3] 罗明光. 茶的药用功能浅议 [J]. 邵阳高等专科学校学报, 1990(2): 127-130.
- [4] Zhou H, Wang C Z, Ye J Z, *et al.* New triterpene saponins from the seed cake of *Camellia oleifera*, and their cytotoxic activity [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 8(1): 46-51.
- [5] Thao N T P, Hung T M, Cuong T D, *et al.* 28-nor-oleanane-type triterpene saponins from *Camellia japonica* and their inhibitory activity on LPS-induced NO production in macrophage RAW264. 7 cells [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2010, 20(24): 7435-7439.
- [6] An R B, Kim H C, Jeong G S, *et al.* Constituents of the aerial parts of *Agrimonia pilosa* [J]. *Nat Prod Sci*, 2005, 11(4): 196-198.
- [7] 周凌云. 紫珠地上部分的化学成分 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 454-457.
- [8] Taketa A T C, Breitmaier E, Schenkel E P. Triterpenes and triterpenoidal glycosides from the fruits of *Ilex paraguariensis* (Maté) [J]. *J Brazilian Chem Soc*, 2004, 15(2): 205-211.
- [9] 温金莲, 陈晓丽, 莫瑞意, 等. 岗梅根化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2011, 27(5): 468-470.
- [10] Liu X, Cui Y, Yu Q, *et al.* Triterpenoids from *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(14): 1671-1679.
- [11] Dovgii I I, Grishkovets V I, Kachala V V, *et al.* Triterpene glycosides from *Cussonia paniculata*. I. Isolation and structure determination of glycosides A, B₁, B₂, C, D, G₂, H₁, and H₂, from leaves of *Cussonia paniculata* [J]. *Chem Nat Compds*, 2005, 41(2): 200-204.
- [12] Mimaki Y, Fukushima M, Yokosuka A, *et al.* Triterpene glycosides from the roots of *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(5): 773-779.
- [13] Li S S, Liu Y L, Xu Q M, *et al.* Three new triterpenoids isolated from the aerial parts of *Ilex cornuta* and protective effects aLTinst H₂O₂-induced myocardial cell injury [J]. *Chin J Nat Med*, 2017, 14(2): 178-184.