

## 西南山茶果皮化学成分

尚志春, 宋明明, 史丽颖, 于大永, 唐玲, 王永奇\*  
(大连大学药物研究所, 辽宁 大连 116622)

**[摘要]** 目的: 研究西南山茶果皮的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 柱色谱等方法进行分离纯化, 根据波谱学数据和理化性质进行结构鉴定。结果: 从西南山茶果皮乙酸乙酯萃取物中分离鉴定了 7 个化合物, 分别为山柰酚(1)、没食子酸(2)、原儿茶酸(3)、齐墩果酸(4)、胡萝卜苷(5)、 $\beta$ -谷甾醇(6)、羽扇豆醇(7)。结论: 化合物 1~7 均首次从西南山茶果皮中分离得到。

**[关键词]** 西南山茶; 果皮; 化学成分

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)17-0085-03

**[doi]** 10.11653/syfy2013170085

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20130625.0945.003.html>

**[网络出版时间]** 2013-06-25 9:45

## Research on Chemical Constituents of Peels of *Camellia pitardii*

SHANG Zhi-chun, SONG Ming-ming, SHI Li-ying, YU Da-yong, TANG Ling, WANG Yong-qi\*  
(Institute of Madica of Dalian University, Dalian 116622, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of the peels of *Camellia pitardii*. **Method:** Chemical constituents were isolated by various chromatographic methods and were identified by physicochemical characters and spectroscopic analysis or comparison with standard compounds. **Result:** From the ethyl acetate extract of the peels of *C. pitardii*, seven compounds were isolated and identified as kaempferol (1), gallic acid (2), protocatechuic acid (3), oleanolic acid (4), daucosterol (5),  $\beta$ -sitosterol (6), lupeol (7). **Conclusion:** Compounds 1-7 were obtained from the peels of *C. pitardii* for the first time.

**[Key words]** *Camellia pitardii*; peels; chemical constituents

西南山茶 *Camellia pitardii* Sealy 系山茶科山茶属红山茶组植物, 亦称野山茶, 载于《新华本草纲要》, 为《中华本草》和《滇南本草》所记载, 具有活血止血、收敛止泻、解毒敛疮之功能, 在云南各地分布甚广, 资源非常丰富。本课题组先后对西南山茶的叶、花、种子的化学成分<sup>[1-2]</sup>以及抗 IgE 介导 I 型过敏的活性<sup>[3-4]</sup>进行了研究, 发现种子醇提物、果皮醇提物活性最强。为了进一步研究其抗过敏的物质基础, 本文为对西南山茶果皮的化学成分进行了研究。

### 1 仪器与试剂

XT4A 型显微熔点测定仪(温度未校正, 上海荆和分析仪器有限公司), Bruker AM-500 型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司, TMS 内标), LABOROTA4000 型旋转蒸发仪(德国海道夫公司), ZQ2000 型液相色谱-质谱仪(美国 Waters 公司)。

薄层色谱及柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20 型葡聚糖凝胶(美国 GE 公司), 反相硅胶(日本 YMC 公司) 95% 乙醇(工业级 大连)。

西南山茶果皮 2009 年采于云南鹤庆, 经中国科学院昆明植物研究所裴盛基教授鉴定为西南山茶 *Camellia pitardii* Coh. St. 的果皮, 标本现存于大连大学药物研究所, 标本号 20090303。

### 2 提取和分离

取干燥西南山茶果皮 5 kg, 粉碎成粗粉, 用

**[收稿日期]** 20121227(008)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81073012)

**[第一作者]** 尚志春, 硕士, 从事天然活性物质的研究, Tel: 13998621968, E-mail: shang8102016@163.com

**[通讯作者]** \* 王永奇 教授, 博士, 从事天然活性物质的研究, Tel: 0411-87403834, E-mail: dalianwyq@163.com

95%乙醇回流提取3次,每次3h,过滤后减压浓缩干燥,得到醇提物613.5g,将取醇提物319.5g混悬于适量水中,先用石油醚萃取多次,得石油醚萃取物29.5g,挥去水层残留的石油醚再经乙酸乙酯萃取,得乙酸乙酯萃取物146.9g,乙酸乙酯萃取率达37.5%。

乙酸乙酯萃取物(127g)经硅胶柱(200~300目)色谱分离,以三氯甲烷-甲醇系统(40:1~1:1)梯度洗脱,收集流份,TLC检识,合并相同组分,得到6个组分(Fr. 1~Fr. 6)。Fr. 1经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇系统(80:1~5:1)梯度洗脱,得化合物4(20mg),6(10mg)。Fr. 2经硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇系统(50:1~5:1)梯度洗脱,再用甲醇-三氯甲烷重结晶得化合物3(20mg),7(5mg)。Fr. 3经硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇系统(20:1)洗脱,甲醇-三氯甲烷重结晶得化合物5(30mg)。Fr. 4经反向硅胶柱色谱分离,得化合物1(5mg)。Fr. 5经硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇系统(10:1)洗脱,再经Sephadex LH-20柱色谱纯化得化合物2(5mg)。

### 3 结构鉴定

化合物1 黄色粉末(甲醇),mp 271~272℃,盐酸镁粉反应显阳性,与三氯化铝反应呈黄绿色荧光,示为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz), δ<sub>H</sub>: 6.09(1H, d, J=2.1 Hz, H-6), 6.32(1H, d, J=2.1 Hz, H-8), 6.82(2H, dd, J=8.8 Hz, H-3', H-5'), 7.97(2H, dd, J=8.8 Hz, H-2', H-6')。 <sup>1</sup>H-NMR数据与文献[5]对照基本一致,且与对照品山奈酚共薄层,在3种溶剂系统下Rf值一致,故该化合物1鉴定为山奈酚(kaempferol)。

化合物2 白色针状结晶(甲醇),mp 236~238℃。茴香醛-浓硫酸反应显橙红色,NaOH试液反应显黄色,FeCl<sub>3</sub>溶液反应显浅蓝色。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz), δ<sub>H</sub>: 7.06(2H, s, H-2, 6)。 <sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ<sub>C</sub>: 170.3(-COOH), 122.1(C-1), 110.5(C-2, 6), 146.5(C-3, 5), 139.5(C-4)。以上数据与文献报道[6]基本一致,故确定化合物2为没食子酸(gallic acid)。

化合物3 白色针状晶体(甲醇),mp 192~194℃。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz), δ<sub>H</sub>: 7.45(1H, d, J=2.0 Hz, H-2), 6.81(1H, d, J=8.0 Hz, H-5), 7.42(1H, dd, J=2.0, 8.0 Hz, H-6)。 <sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ<sub>C</sub>: 170.5(-COOH), 123.4(C-1), 117.6(C-2), 146.2(C-3), 151.5(C-4), 115.4

(C-5), 123.9(C-6)。以上数据与文献报道[7]基本一致,且与对照品原儿茶酸共薄层,在3种溶剂系统下Rf值一致,故鉴定化合物3为原儿茶酸。

化合物4 白色针状晶体(三氯甲烷),mp 308~309℃。Liebermann-Burchard反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz), δ<sub>H</sub>: 0.77, 0.79, 0.91, 0.93, 0.95, 0.97, 1.12, 分别为7个甲基质子信号,且均为s峰, δ<sub>H</sub>: 3.24(1H, brs, H-3), 5.26(1H, t, J=3.5 Hz, H-12), 2.85(1H, dd, J=3.3, 11.7 Hz, H-18), 推测可能为齐墩果酸。<sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ<sub>C</sub>: 42.2(C-1), 56.0(C-2), 78.6(C-3), 39.4(C-4), 46.6(C-5), 19.1(C-6), 28.6(C-7), 34.4(C-8), 46.4(C-9), 33.7(C-10), 24.3(C-11), 123.6(C-12), 145.5(C-13), 40.3(C-14), 28.2(C-15), 23.7(C-16), 42.5(C-17), 37.8(C-18), 40.6(C-19), 28.6(C-20), 33.4(C-21), 33.8(C-22), 48.7(C-23), 15.5(C-24), 16.6(C-25), 17.8(C-26), 26.3(C-27), 178.9(C-28), 31.5(C-29), 23.9(C-30)。以上数据与文献报道[8-10]基本一致,且与对照品齐墩果酸共薄层,在3种溶剂系统下Rf值一致,故确定化合物4为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物5 白色粉末(三氯甲烷),mp >300℃。Liebermann-Burchard反应显绿色, Molish反应显阳性,提示为甾萜类化合物。与对照品胡萝卜苷共薄层,在3种不同溶剂系统下Rf值一致,且混合熔点不下降,故鉴定化合物5为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物6 白色针状晶体(三氯甲烷),mp 146~148℃。Liebermann-Burchard反应显绿色,提示为甾体类化合物。与对照品β-谷甾醇共薄层,在3种不同溶剂系统下Rf值一致,且混合熔点不下降,故鉴定化合物6为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物7 白色针状结晶(丙酮),mp 174~178℃。Liebermann-Burchard反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>: 3.21(1H, m, H-3), 0.98(3H, s, H-23), 0.75(3H, s, H-24), 0.93(3H, s, H-25), 1.14(3H, s, H-26), 0.95(3H, s, H-27), 0.85(3H, s, H-28), 4.67(1H, d, J=2.2 Hz, H-29), 4.55(1H, d, J=2.2 Hz, H-29), 1.63(3H, s, H-30)。且与羽扇豆醇对照品共薄层,3种溶剂系统下Rf值一致,<sup>1</sup>H-NMR数据与文献[11]报道的羽扇豆醇谱图数据基本一致,故确定该化合物7为羽扇豆醇(lupeol)。

### [参考文献]

[1] 石海峰,冯宝民,史丽颖,等. 西南山茶化学成分的分  
离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(5): 357.

## UPLC 法测定半夏提取物中尿苷、鸟苷和腺苷的含量

何丹<sup>1</sup>, 杨林<sup>2</sup>, 秦少容<sup>3</sup>, 张景勍<sup>1\*</sup>

(1. 重庆医科大学药学院, 重庆 400016; 2. 重庆市食品药品检验所, 重庆 401121;  
3. 太极集团重庆涪陵制药厂有限公司, 重庆 408000)

**[摘要]** 目的: 建立以超高效液相色谱(UPLC)法测定半夏提取物中尿苷、鸟苷和腺苷含量的方法。方法: 色谱柱 ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm) 流动相水-甲醇不同比例梯度洗脱 柱温 30 ℃ 流速 0.5 mL·min<sup>-1</sup> 检测波长 254 nm。结果: 尿苷在 2.033~20.33 mg·L<sup>-1</sup> 线性关系良好, 回归方程为  $Y = 16\ 788X - 3\ 556$  ( $r = 0.999\ 9$ ), 平均回收率 98.65% ,RSD 2.12%; 鸟苷在 1.098~10.98 mg·L<sup>-1</sup> 线性关系良好, 回归方程为  $Y = 25\ 378X - 325$  ( $r = 0.999\ 9$ ), 平均回收率 98.21% ,RSD 2.32%; 腺苷在 0.201 2~2.012 mg·L<sup>-1</sup> 线性关系良好, 回归方程为  $Y = 30\ 800X - 59$  ( $r = 0.999\ 9$ ); 平均回收率 98.54% ,RSD 1.91%。结论: 该方法准确、快速、可靠, 能有效地测定半夏提取物中尿苷、鸟苷和腺苷的含量。

**[关键词]** 半夏; 超高效液相色谱; 尿苷; 鸟苷; 腺苷

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)17-0087-03

**[doi]** 10.11653/syfy2013170087

## Determination of Content of Uridine , Guanosine and Adenosine in *Pinellia ternata* by UPLC

HE Dan<sup>1</sup> , YANG Lin<sup>2</sup> , QIN Shao-rong<sup>3</sup> , ZHANG Jing-qing<sup>1\*</sup>

( 1. College of Pharmacy , Chongqing Medical University , Chongqing 400016 , China;  
2. Chongqing Institute for Food and Drug Control , Chongqing 401121 , China;  
3. Taiji Chongqing Fuling Pharmaceutical Group Co. LTD , Chongqing 408000 , China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish an ultra performance liquid chromatography ( UPLC) method for detecting content of uridine , guanosine and adenosine in *Pinellia ternata*. **Method:** ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>

**[收稿日期]** 20121106(010)

**[基金项目]** 国家科技支撑计划项目(2011BAI13B03)

**[第一作者]** 何丹 硕士 讲师 从事药物分析研究 ,Tel: 13102347970 E-mail: ildocor@163.com

**[通讯作者]** \* 张景勍 博士 研究员 从事药物制剂研究 ,E-mail: zjqrae01@163.com ,Tel: 13308300303

- [ 2 ] 尚志春,于大永,冯宝民,等.西南山某种子的化学成分研究[J].中国实验方剂学杂志 2013 ,19( 10) : 85.
- [ 3 ] 王永奇,侯蕾,史丽颖,等.西南山茶抗 IgE 介导 I 型过敏有效部位及有效成分的研究[J].时珍国医国药 2010 21( 3) : 519.
- [ 4 ] 王永奇,侯蕾,史丽颖,等.西南山茶种子、果皮、花抗 IgE 介导 I 型过敏的研究[J].时珍国医国药 2011 , 22( 3) : 529.
- [ 5 ] 马俊利,李春钢,张博男,等.甜荞麦花叶化学成分研究[J].中国实验方剂学杂志 2010 ,16( 13) : 94.
- [ 6 ] 黄敏琪,牙启康,陈海燕,等.山慈茎枝化学成分的研究[J].中草药 2010 41( 7) : 1079.
- [ 7 ] 李寅珊,李冬梅,蒋凌云,等.云南松松塔的化学成分[J].中国实验方剂学杂志 2012 ,18( 2) : 119.
- [ 8 ] 卢汝梅,谭新武,廖彭莹,等.水龙化学成分的研究[J].中国实验方剂学杂志 2010 ,16( 14) : 99.
- [ 9 ] 石海峰,冯宝民,史丽颖,等.西南山茶化学成分的分 离与鉴定[J].沈阳药科大学学报,2010 ,27 ( 5) : 357.
- [10] 才谦,刘玉强.无梗五加果实中齐墩果酸苷的分离与鉴定[J].中国实验方剂学杂志 2012 ,18( 18) : 121.
- [11] 全晓刚,程永现.石菖蒲的化学成分研究[J].天然产物研究与开发 2011 23( 5) : 404.

[责任编辑 邹晓翠]