

油茶饼的黄酮成分研究

王 喆 贾忠建 朱子清

(兰州大学化学系)

杨崇仁* 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所)

摘要 从油茶饼正丁醇提取物中分离到两个黄酮甙, 经UV、¹H NMR、¹³C NMR、EI-MS、FAB-MS等仪器分析, 鉴定为山奈酚-3-O-葡萄糖吡喃糖基(6→1)鼠李吡喃糖甙(1)和山奈酚-3-O-葡萄糖吡喃糖基-[(2→1)葡萄糖吡喃糖基](6→1)鼠李吡喃糖甙(2)。正丁醇提取物以酸水解亦分离到山奈酚(4)。油茶饼正丁醇提取物中还分离到蔗糖, 得率达2.3%。

关键词 油茶饼; 山奈酚; 山奈酚-3-O-葡萄糖吡喃糖基(6→1)鼠李吡喃糖甙; 山奈酚-3-O-葡萄糖吡喃糖基-[(2→1)葡萄糖吡喃糖基]-(6→1)-鼠李吡喃糖甙。

油茶 (*Camellia oleifera* Abel.) 是我国长江以南广泛种植的木本油料作物。油茶种子榨去脂肪油后的残渣称为油茶饼, 民间用于收湿杀虫, 治阴囊湿疹、跌打损伤等, 且有杀灭吸血虫卵的作用^[1]。本文报道油茶饼的化学成分。

油茶饼的正丁醇提取物经硅胶柱层析分离得到化合物(1)、(2)和(3)。该提取物以酸水解, 从水解产物中得到化合物(4)。

化合物(4)经薄层层析, 紫外光谱、¹H核磁共振谱及质谱测定, 证明为山奈酚(kaempferol)。化合物(1)和(2)分别以稀硫酸水解, 甙元部分薄层层析Rf值均与山奈酚一致, 二者糖的部分纸层析均检出葡萄糖和鼠李糖。(1)和(2)的紫外光谱(表1)及质谱均表明二者为山奈酚的C₃位羟基配糖化合物^[2]。

化合物(1)的快速原子轰击质谱(FAB-MS)主要碎片峰为m/z 596(M⁺)、449(M⁺-鼠李吡喃糖基)、369、286(449-葡萄糖吡喃糖基, 基峰)、278(286-H₂O)等。说明(1)系由一分子葡萄糖和一分子鼠李糖与山奈酚相结合, 且葡萄糖处于糖基的内侧位置, 而鼠李糖处于末端位置。(1)的¹³C核磁共振谱(表2)与山奈酚比较, 甙元部分仅C-3位向高场位移2.4 ppm, C-2位和C-4位分别向低场位移9.6 ppm和1.4 ppm, 其余碳的化学位移均与山奈酚一致, 配糖位移效应进一步证明(1)为山奈酚的C-3位羟基配糖化衍生物^[4]; 糖基部分则由一分子β-D-葡萄糖吡喃糖和一分子α-L-鼠李吡喃糖的共振讯号组成, 且葡萄糖的C-6位向低场位移至δ 67.1, 这一配糖位移效应说明末端鼠李糖应连接在葡萄糖的C-6位上。因此, (1)的化学结构鉴定为山奈

酚-3-O- β -D-葡萄糖基(6 \rightarrow 1)- α -L-鼠李吡喃糖甙。该化合物曾分离自银杏(*Ginkgo biloba* L.) 叶中^[3], 在茶属植物中系首次发现。

表1 山奈酚及其3-O-配糖体的紫外吸收光谱数据^[2]

Table 1. The date of UV spectra of kaempferol and its 3-O-glycosides

化合物 compounds	MeOH	NaOMe	AlCl ₃	AlCl ₃ + HCl	NaOAc
4	208.5 219(sh)	218(sh) 278.5	208 227.5(sh)	207.5 230	232.5 275
	267 290.5(sh)	318(sh) 419.5	237.5 260(sh)	237.5 260(sh)	301 387
	322(sh) 366		269.5 303.5(sh)	269.5 304(sh)	
			351.5 426	349.5 442	
1	201 267	216 273.5	210.5 227	210.5 227.5	226.5 275.5
	306(sh) 350	326.5 401	247.5 304(sh)	276 302.5(sh)	312(sh) 391
			352 339	347 395	
2	209.5 266	216.5 273.5	209 227	209 227.5	223.5 274
	304(sh) 349	324 398	274 308(sh)	275.5 302(sh)	308(sh) 386.5
			351 400.5	345.5 393	

表2 山奈酚及其3-O-配糖体的¹³C NMR化学位移

Table 2. ¹³C NMR chemical shifts of kaempferol and its 3-O-glycosides (δ value in DMSO-d₆)

甙元部分 aglycon	糖基部分				糖基部分 sugar					
	4	1	2	5 ^[4]		1	2	5 ^[4]		
2	146.8	156.4	156.3	156.4	glu-1	101.4	98.7	104.0	98.6	103.6
					2	74.4	82.3	74.3	82.0	74.4
3	135.6	133.2	132.9	133.1	3	76.7	76.6	76.7	76.6	76.7
4	175.9	177.3	177.5	177.5	5	76.0	75.7	76.6	76.6	76.7
5	160.7	161.1	161.3	161.2	6	67.1	66.7	61.0	61.0	61.4
6	98.2	98.8	98.8	98.6	rha-1	100.8	100.4			
7	163.4	164.0	164.0	164.0	3	70.2	70.7			
8	93.5	93.5	93.7	93.6	5	68.3	68.1			
9	156.2	156.7	156.5	156.4	6	18.0	17.6			
10	103.1	104.0	104.0	104.2						
1'	121.7	121.0	121.0	121.1						
2'	129.5	130.7	130.9	130.6						
3'	115.4	115.0	115.2	115.2						
4'	159.2	159.8	159.9	159.7						
5'	115.4	115.0	115.2	115.2						
6'	129.5	130.7	130.9	130.6						

化合物 (2) 的快速原子轰击质谱 (FAB-MS) 主要碎片峰为 m/z 758 (M^+)、757 (M^+-H)、611 (M^+ -鼠李吡喃糖基)、599 (M^+ -葡萄糖吡喃糖基)、461、449 (M^+ -葡萄糖吡喃糖基-鼠李吡喃糖基)、369、286 (M^+ -葡萄糖吡喃糖基-鼠李吡喃糖基-葡萄糖吡喃糖基, 基峰)、278 ($286-H_2O$) , 表明

(2) 仅在糖基部分较 (1) 多一分子葡萄糖。(2) 的 ^{13}C 核磁共振谱元部分化学位移与 (1) 相吻合, 糖基部分较 (1) 多一分子 β -D-葡萄糖吡喃糖的共振讯号, 且使内侧葡萄糖的 C-2 位向低场位移至 δ 82.3, 与已知化合物 (5) 的内侧葡萄糖 C-2 位化学位移相似^[4], 故该葡萄糖应连接在内侧葡萄糖的 C-2 位上, (2) 的化学结构应为山奈酚-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-[(2 \rightarrow 1)-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基]-($6\rightarrow$ 1)- α -L-鼠李吡喃糖甙。为一新的黄酮甙。

化合物 (3) 与标准品对照, 鉴定为蔗糖。

实验部分

熔点用 WC-1 型显微熔点仪测定, 未校正; 紫外光谱用 UV-210 型仪、 1H NMR 用 WH-90 型仪 (DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标)、 ^{13}C NMR 用 FT-80A 型仪 (DMSO- d_6 为溶剂、TMS 为内标)、质谱用 ZAB-HS 型仪测定。薄层层析以青岛海洋化工厂薄层层析用硅胶 G 制板, 展开剂: 1) 氯仿: 甲醇: 水 (7:3:0.5); 2) 石油醚: 丙酮 (8:2 或 6:4), 显色剂: 10% 硫酸。纸层析用 Whatman No. 1 滤纸, 展开剂: 1) 正丁醇: 醋酸: 水 (4:1:5, 上层); 2) 正丁醇: 醋酸乙酯: 水 (4:1:5, 上层), 显色剂: 苯胺-邻苯二甲酸试剂。

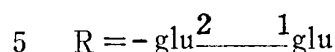
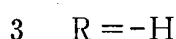
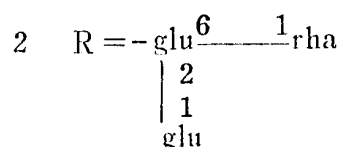
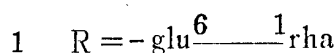
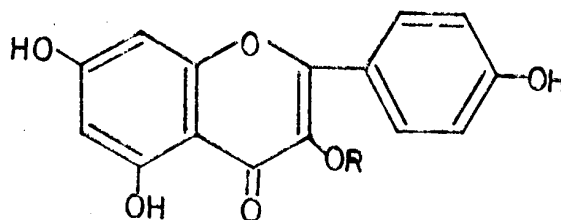
1. 化合物 (1)、(2) 和 (3) 的提取分离

干燥油茶饼 960 g 用甲醇回流提取, 得甲醇提取物 260 g, 该提取物以适量甲醇溶解, 加大量水稀释后, 相继用石油醚、醋酸乙酯及正丁醇萃取, 得正丁醇提取物 160 g。取正丁醇提取物 75 g 以硅胶柱层析分离, 氯仿: 甲醇: 水系统洗脱, 薄层层析检查合并相同部分, 再分别进行硅胶柱层析分离得到 (1)、(2)、(3)。

化合物 (1) 42 mg, 得率 0.06% (按生药计算), 黄色粉状结晶, mp 162—170°C (分解)。

化合物 (2) 96 mg, 得率 0.13% (按生药计算), 黄色细针状结晶, mp 183—185°C。

化合物 (3) 1.7 g, 得率 2.3% (按生药计算), 白色梭状结晶, mp 180—182°C。



glu = - β -D-葡萄糖基

rha = - α -L-鼠李糖基

2. 化合物(4)的提取分离

正丁醇提取物16.5 g溶于200 ml甲醇中,加入同量10% H₂SO₄回流12小时,产生大量不溶物,减压滤取,以丙酮-氯仿溶解,过滤,蒸除丙酮,水洗至中性,无水硫酸钠干燥后蒸干,得深褐色固体,再将此提取物溶于丙酮中,过滤,滤液蒸干得总甙元7.9 g。以硅胶柱层析分离,石油醚-丙酮系统洗脱,得化合物(4) 1.5 g。

3. 化合物(1)和(2)的水解

化合物(1)和(2)分别按上述方法水解,甙元部分薄层层析检查R_f值与山奈酚一致;糖部分纸层析检查R_f值与葡萄糖、鼠李糖一致。

¹³C NMR及FAB-MS由兰州大学测试中心测试, EI-MS、¹H NMR和UV由昆明植物研究所植化室仪器组测试,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 中药大辞典编辑组, 1977: 中药大辞典, 上海人民出版社, 3322—3323。
 [2] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室, 1981: 黄酮体化合物鉴定手册, 科学出版社。
 [3] Geiger, H., S. Beckman, 1965: *Z. Naturforsch.*, 206:1139。
 [4] Markham, K. R., B. Ternai, R. Stanley, H. Geiger, T. J. Mabry, 1978: *Tetrahedron*, 34: 1389。

FLAVONOID CONSTITUENTS FROM OIL CAKE OF THE SEEDS OF CAMELLIA OLEIFERA

Wang Zhe, Jia Zhongjian, Chu Tzetsin

(Chemistry Department of Lanzhou University)

Yang Chongren* and Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract Two flavonoid glycosides, kaempferol-3-O-β-D-glucopyranosyl-(6→1)-O-α-L-rhamnopyranoside (1) and kaempferol-3-O-β-D-glucopyranosyl-[(2→1)-O-β-D-glucopyranosyl]-(6→1)-O-α-L-rhamnopyranoside (2) were isolated from the buthanol extracts of oil cake of the seeds of *Camellia oleifera* Abel., and identified by means of ¹H NMR, UV, EI-MS, FAB-MS as well as ¹³C NMR, together sucrose.

Key words Oil cake of the seeds of *Camellia oleifera*; kaempferol; kaempferol glycosides