

贵州老鹰茶 *Litsea coreana* 的黄酮类化合物^{*}郁建平¹, 叶 辉², 古练权¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 贵州大学生化营养研究所, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 从贵州老鹰茶 *Litsea coreana* 叶中分得3个黄酮类化合物单体, 经化学分析和波谱学方法确定了它们的化学结构, 分别为山柰酚, 山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷和槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷。

关键词: 老鹰茶 *Litsea coreana*; 分离; 黄酮类化合物

中图分类号: O624.4 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2001) 06-0110-03

老鹰茶亦称“白茶”, 是我国南方少数民族长期饮用的一种植物代用茶, 民间饮用历史悠久, 以樟科木姜子属植物豹皮樟 *Litsea coreana* Levl. var. *Lanuginose* 的嫩梢和叶片为原料, 以简便的工艺(蒸汽杀青或沸水烫漂杀青后晒干或烤干)制成的饮品。老鹰茶在炎热的盛夏有明显的防馊、防腐、消暑解渴、消食化积、解毒、消肿、明目、健胃、益思、助消化、顺气、利尿、解表等多种药理活性, 而且是一种无毒副作用、无污染、风味较佳的天然野生饮品。但对该植物的化学成分研究未见报道。为了寻找新的活性化合物, 认识和了解这一野生植物资源, 以便更好的开发利用, 我们对该植物的化学成分进行了研究。从豹皮樟嫩叶中分离获得的3个黄酮醇类化合物, 经¹H NMR、¹³C NMR、MS等波谱方法及化学方法测定, 确定了它们的结构分别为: 山柰酚(kaempferol, **1**), 山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside, **2**), 槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(querceetin-3-O-β-D-glucopyranoside, **3**)。

1 实验材料和仪器

老鹰茶1 kg购于贵州省遵义市, 为农民加工后的产品。原植物标本采自遵义市铁厂镇西花村瓮岩组, 经贵州大学林学系兰开敏教授, 廖海民副教授鉴定为樟科木姜子属植物豹皮樟 *Litsea coreana* Levl. var. *Lanuginose*。大孔树脂DA201为天津农药厂生产。

熔点用X-4显微熔点测定仪测定, 温度计未校正。红外光谱用NICOLET FT-IR50X型红外光谱仪测定; FAB-MS用VG ZAB-HS型质谱仪测定; NMR用Varian NOVA-500型超导脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定; UV用岛津UV-250型紫外可见光谱仪测定。

2 提取分离

老鹰茶1 kg, 不经粉碎, 用水煮沸提取3次, 每次10 min, 过滤, 合并提取液, 减压浓缩, 浓缩液用大孔树脂柱层析分离, 用水和乙醇梯度洗脱, 得到5个部分: 水洗脱部分(120 g), φ=15%乙醇洗脱部分(26 g), φ=30%乙醇洗脱部分(24 g), φ=45%乙醇洗脱部分(23 g), φ=60%乙醇洗脱部分(19 g)。φ=30%和φ=45%乙醇洗脱部分反复用大孔树脂柱进行分离, 得到3个黄酮类化合物。

3 结构鉴定

化合物**1**(46 mg), 浅黄色颗粒状结晶(甲醇), θ_{mp} 276~278 °C; FAB-MS (m/z): ($M^+ + H$), 287; UV λ_{max}/nm (MeOH): 268, 368; IR ν/cm^{-1} (KBr): 3 412, 2 464, 1 898, 1 654, 1 611, 1 505, 1 460, 1 377, 1 312, 1 270, 1 226, 1 178, 1 126, 1 101, 982, 882, 841, 818, 797; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.108, 8.090 (2H, dd, $J=11.7, 3.0$ Hz, H-2', H-6'), 6.932, 6.914 (2H, dd, $J=11.7, 3.0$ Hz, H-3', H-5'), 6.412 (1H, d,

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(980320)

收稿日期: 2001-02-14; 作者简介: 郁建平(1957-), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 古练权。

$J = 2.0$ Hz, H-8), 6.204 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 177.3 (s, C-4), 165.5 (s, C-7), 162.4 (s, C-5), 160.5 (s, C-9), 158.2 (s, C-4'), 148.0 (s, C-2), 137.1 (s, C-3), 130.6 (d, C-2'), 130.6 (d, C-6'), 123.7 (s, C-1'), 116.3 (d, C-5'), 116.3 (d, C-3'), 104.5 (s, C-10), 99.3 (d, C-6), 94.5 (d, C-8). 该化合物结构为山柰酚, 有关波谱数据与文献值相符^[1,2].

化合物 2 (76 mg), 浅黄色粉末, θ_{mp} 178 ~ 180 °C, FAB-MS (m/z): ($\text{M}^+ + \text{H}$), 449, 与化合物 1 比较, 多了 162; 其 ^{13}C NMR (acetone- d_6) 谱与化合物 1 比较, 增加了 1 分子糖基的信号, 该化合物经酸水解后, 用 TCL 层析分离, 证实糖基为葡萄糖. 苷元部分的化学位移值 C-3 向高场移动了 1.65, C-2, C-4 分别向低场移动了 9.89 和 1.77, 其它数值基本一致, 符合配糖位移效应, 说明葡萄糖连接在山柰酚分子的 C3 上. IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 375, 2 886, 1 655, 1 607, 1 504, 1 446, 1 359, 1 284, 1 209, 1 178, 1 069, 1 014, 838; ^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 12.397 (1H, s, 5-OH), 8.123, 8.141 (2H, dd, $J = 11.8, 3.0$ Hz, H-2', H-6''), 6.978, 6.961 (2H, dd, $J = 11.8, 3.0$ Hz, H-3', H-5'), 6.508 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-8), 6.280 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 179.1 (s, C-4), 165.1 (s, C-7), 160.9 (s, C-9), 158.6 (s, C-4'), 157.9 (s, C-2), 135.4 (s, C-3), 132.1 (d, C-6'), 132.1 (d, C-2'), 122.5 (s, C-1'), 115.8 (d, C-3'), 115.8 (d, C-5'), 105.5 (d, C-1''), 104.9 (s, C-10), 99.6 (s, C-6), 94.6 (s, C-8), 77.7 (d, C-3''), 75.3 (d, C-5''), 71.1 (d, C-2''), 69.3 (d, C-4''), 62.9 (s, C-5), 62.7 (d, C-6'').

另取本化合物 20 mg, 加 $\varphi = 7\%$ H_2SO_4 -乙醇液 10 mL, 水解 12 h, 除去乙醇, 用 BaCO_3 中和、过滤, 滤液浓缩后与各标准糖点在同一硅胶

板上比较, 以正丁醇/乙酸乙酯/乙酸/水 (体积比为 5:5:1:3) 第一次展开, 以正丁醇/吡啶/水 (体积比为 5:1:5) 第 2 次展开, 用甲醇苯胺溶液显色, 样品斑点与标准葡萄糖斑点一致, 结合光谱分析, 确定化合物 2 结构为山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷.

化合物 3 (226 mg), 黄色颗粒状结晶 (甲醇), θ_{mp} 220 ~ 223 °C; FAB MS (m/z): ($\text{M}^+ + \text{H}$) 465; IR ν/cm^{-1} (KBr): 3 290, 2 930, 1 655, 1 605, 1 566, 1 508, 1 446, 1 360, 1 302, 1 272, 1 204, 1 168, 1 118, 1 065, 1 015, 934, 881, 816, 796; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.711 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.567 (1H, dd, $J = 2.5, 2.5$ Hz, H-6'), 6.860 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.385 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.199 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (s, C-4), 165.9 (s, C-7), 163.0 (s, C-5), 159.1 (s, C-9), 158.4 (s, C-2), 149.8 (s, C-4'), 145.8 (s, C-3), 135.6 (s, C-3), 123.1 (d, C-6'), 123.1 (s, C-1'), 117.6 (d, C-5'), 116.0 (d, C-2'), 105.7 (s, C-10), 104.5 (d, C-1''), 99.9 (d, C-6), 94.7 (d, C-8), 78.3 (d, C-5''), 78.1 (d, C-3''), 75.7 (d, C-2''), 71.2 (d, C-4''), 62.5 (t, C-6'').

按上述相同的方法进行酸水解, TCL 层析, 确定糖基为葡萄糖, 根据以上光谱数据确定该化合物为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷^[2].

参考文献:

- [1] MARKHAM K R, TERNAI B, STANLEY R. Carbon- ^{13}NMR studies of flavonoids III. naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives[J]. Tetrahedron, 1978, 34: 1389.
- [2] OKUYAMA T, HOSYOYAMA K, HIRAGA Y. The constituents of *Osmunda* spp. II. A new flavonol glycoside of *Osmunda asiatica*[J]. Chem Pharm Bull, 1978, 26: 3071-3074.

(下转第 114 页)

(计算值: C 75. 92, H 12. 55, N 2. 60%) .

化合物 **2**, 无色片状结晶 (丙酮), θ_{mp} 146 ~ 146. 5 $^{\circ}\text{C}$, FABMS (m/z) / %: 387 (MH^+) .

化合物 **3**, 白色粉末状固体 (丙酮), θ_{mp} 69 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$, EMS m/z / %: 344 [M] $^+$, 313, 283, 253.

化合物 **4** 为无色针状晶体 (甲醇), θ_{mp} 230 $^{\circ}\text{C}$ (升华), FABMS (m/z) / %: 127 (MH^+) .

化合物 **5** 为无色丝状晶体 (甲醇/乙醚), θ_{mp} 264 ~ 266 $^{\circ}\text{C}$, FABMS (m/z) / %: 138 (100), 137, 121, 107, 89, 77, 51.

参考文献:

- [1] HIRSCH S, KAXHMAN Y. New glycosphingolipids from marine organisms[J]. Tetrahedron, 1989, 45: 3897—3906.
- [2] JIN W, RINEHART K L, JARES E E A. Ophidiacerebrosides: cytotoxic glycosphingolipids containing a novel sphingosine from a sea star[J]. J Org Chem, 1994, 59: 144—147.

- [3] CARTER G T, JR RINEHART K L. Aplidiasphingosine, an antimicrobial and anti tumor terpenoid from an *Aplidium* sp. (marine tunicate)[J]. J Am Chem Soc, 1978, 100: 7441—7442.
- [4] VENKATESWARLU Y, REDDY N S R. New ceramides from the sponges of gulf of mannar[J]. Ind J Chem, 1998, 37B: 1264—1268.
- [5] 关美君, 丁源. 我国海洋药物主要成分研究概况(IV) [J]. 中国海洋药物, 2000(1): 38—42.
- [6] SHIN J, SEO Y. Isolation of new ceramindes from the gorgonian *Acabaria undulata*[J]. J Nat Prod, 1995, 58 (6): 948—953.
- [7] 钟永利, 苏镜娱, 曾陇梅, 等. 中国南沙群岛卡拉凹顶藻化学成分研究[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17 (2): 249—251.
- [8] The sadtler standard spectra[M]. USA: Sadtler Research Lab Inc, 1981. 3368M.
- [9] TARPLEY A. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of uracil thymine and 5-halouracils[J]. J Am Chem Soc, 1971, 93: 3573—3578.
- [10] The sadtler standard spectra[M]. USA: Sadtler Research Lab Inc, 1981. 20182.

Chemical Studies on the Soft Coral *Spongodes studeri* Ridley

WANG Ming yan, YAO Wei, ZENG Long mei, SU Jing yu

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Five compounds were isolated from the ethanol extract of the soft coral *Spongodes studeri* Ridley, collected from the Hainan Island. By spectroscopic analysis, their structures were identified to be N palmitoyl-octadecasphinga 4 (*E*) ene, cholesterol, batyl alcohol, thiamine and 4 hydroxy phenyl ethylamine chloride.

Keywords: *Spongodes studeri*; ceramide; isolation; spectroscopic analysis

(上接第 111 页)

The Flavonoids from *Litsea coreana*

YU Jian-ping¹, YE Hui², GU Lian-quan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. Institute of Biochemistry and Nutrient, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Three flavonoids are isolated from the leaves of *Litsea coreana*. The structures of kaempferol, kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside and quercetin 3-O- β -D-glucopyranoside are identified by spectroscopic and chemical methods studies.

Keywords: *Litsea coreana*; isolation; flavonoids