

亮叶杨桐(石芽茶)中黄酮类成分的研究

金静兰 文永新 成桂仁

(广西植物研究所)

摘要 从广西产亮叶杨桐 (*Adinandra nitida* Merr. ex H. L. Li) 中, 分得三种黄酮类成分: I、II 和 III。经 IR、UV (位移诊断)、熔点、混熔点、薄层层析鉴定: I 为芹菜素 (Apigenin); II 为芹菜素-5-O- α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 4)-6"-乙酰基- β -D-吡喃葡萄糖吡; III 为芹菜素-5-O- α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖甙。

关键词 杨桐属; 亮叶杨桐; 芹菜素; 黄酮类; 甙类

本研究所用植物采于广西平乐县源头、阳安等公社, 民间采之当茶饮, 且传说有消炎、退热、止血、降压等功效, 又因其喜生于石山险要之处, 故当地群众称它为石芽茶。经我所分类室韦发南副主任鉴定, 实为茶科 (Theaceae) 杨桐属 (*Adinandra*) 亮叶杨桐 (*A. nitida* Merr. ex H. L. Li)。有关此植物的化学成分前人未见报道。本文报道其三种黄酮类成分的分离鉴定工作。

石芽茶的乙醇提取液, 浓缩后析出黄酮类粗结晶, 收得率约 20%。此粗晶经硅胶柱反复层析分离, 以氯仿: 甲醇/4:1 和氯仿: 甲醇/3:1 作洗脱剂, 得晶 I、II、III 三种黄酮类成分。

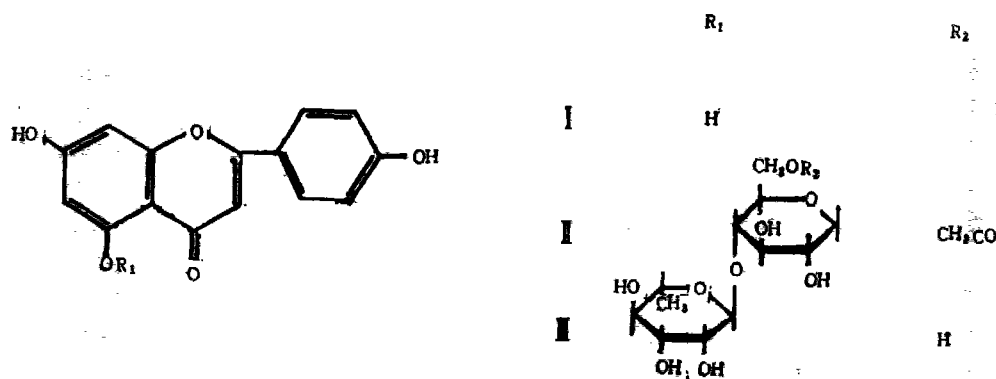
晶 I: 收得率为总黄酮的 5%。甲醇中重结晶为淡黄色无定形晶体。熔点 345—346℃, 在 300℃ 左右转变为针晶。可溶于甲醇、乙醇和醋酸乙酯。盐酸—镁粉反应呈桔红色, 三氯化铁反应呈暗绿色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 268, 336nm, 加位移试剂诊断, 与文献报道芹菜素 (Apigenin) 的数据完全一致^[1]。红外光谱显示 3300 (—OH), 1650 (>C=O), 1600, 1580, 1500 (芳核 cm^{-1} 诸特征吸收峰, 与芹菜素标准品的红外光谱吸收峰完全重叠。I 与标准品芹菜素的混合熔点不下降。证实晶 I 即为芹菜素。(图 1)

晶 II: 收得率为总黄酮的 60%。甲醇中重结晶为无色针晶。熔点 196~197℃。可溶于甲醇、乙醇和热水, 难溶于醋酸乙酯和氯仿。盐酸—镁粉反应呈桔红色, 三氯化铁反应呈暗绿色, α -萘酚反应呈紫红色。II 的 UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 263, 329nm, 经位移试剂诊断, 与作者从白水茶* 中分离的新黄酮甙—山茶甙 A (Camellianin A) 的数据完全一致。^[2] II 的红外光谱有 3380 (—OH), 1725 ($-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix} \text{CH}_3$), 1630 (>C=O), 1600, 1590, 1490 (芳核) cm^{-1} 诸特征吸收峰, 亦与山茶甙 A 的红外光谱完全重叠。II 与山茶甙 A 的混合熔点不下降。证实晶 II 为山茶甙 A (芹菜素-5-O- α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 4)-6"-乙酰基- β -D-吡喃葡萄糖甙)。(图 1)

晶 III: 收得率为总黄酮的 0.5%, 甲醇中重结晶为无色针晶。熔点 328~330℃。可溶于甲醇、乙醇和热水, 难溶于醋酸乙酯, 氯仿等。盐酸—镁粉反应呈桔红色, 三氯化铁反应呈暗绿色, α -萘酚反应呈紫红色。III 的 UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 263, 327nm, 经位移试剂诊断, 与作者

* 白水茶产于广西防城县那勤公社, 经中山大学张宏达教授鉴定为 *Camellia sinensis* L. 之嫩叶

白水茶中分离的新黄酮甙—山茶甙 B (Camellianin B) 的数据完全一致^[2]。Ⅱ的红外光谱有3400(-OH), 1620(>C=O), 1600, 1490(芳核) cm^{-1} 诸特征吸收峰, 亦与山茶甙B的红外光谱完全重叠。Ⅱ与山茶甙B的混合熔点不下降, 证实晶Ⅱ为山茶甙B(芹菜素-5-O- α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖甙)。(图1)



上述乙醇提取液析出总黄酮后之母液, 挥去乙醇后, 加水稀释, 再用醋酸乙酯提取所得之E部分, 与从白水茶经同法处理所得的同一部分经薄层层析比较, 各个斑点的比移值也完全一致。此部分成分的分离和鉴定工作正在进行之中, 将另文报道。

石芽茶与白水茶虽同属茶科, 但前者属杨桐属 (*Adinandra*), 后者属山茶属 (*Camellia*), 二者却具有完全相同的化学成分。日本人 Yataka Sakamoto 曾从绿茶中用纸层析法分析到17种黄酮类成分, 并说所有这些黄酮都具有芹菜素的基本骨架^[3]。我们从石芽茶和白水茶中, 都分离到了如此高含量的以芹菜素为甙元的黄酮甙, 也支持了这种说法。从化学分类学的观点看来, 这些都颇具兴趣和意义。

石芽茶和白水茶均不含咖啡因而富含黄酮类成分, 耐冲泡且茶色清澈, 茶味清香, 饮后齿颊留甘, 是二种较好的茶叶资源, 特别对嗜饮茶而又忌讳咖啡因引起中枢神经兴奋导致失眠的人, 是一种较为适宜的饮料。

红外光谱、紫外光谱分别由本所仪器组陈桂初、方红二同志代测, 在此均致谢意。

参考文献

- [1] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译, 1981: 黄酮体化合物鉴定手册, 434页, 科学出版社。
- [2] Cheng Gui-ren, Jin Jing-lan and Wen Yong-xin: The structures of two new flavonoid glucosides from Bai-Shui-Cha (白水茶), 参加1985年国际药用天然产物化学讨论会 (IUPAC) 论文摘要, 全文待发表。
- [3] Yataka Sakamoto 1967: Flavones in green tea. I. Isolation and structures of flavones occurring in green tea infusion. *Agr. Biol. Chem.* 31:(9), 1092—34.

STUDIES ON THE FLAVONOIDS FROM ADINANDRA NITIDA

Jin Jing-lan Wen Yong-xin and Cheng Gui-ren

(Guangxi Institute of Botany, Guilin, China)

ABSTRACT *Adinandra nitida* Merr. et H. L. Li grows widely in the rocky-hill-area in Pingluo (平乐), Guangxi. Its dry tender leaves were used as a traditional beverage of the folks and were said to have activities for inflammation, sedative and hypertention. Three crystals I, II, III were isolated from the leaves of it. I was identified as Apigenin, II and III were proved to be Camellianin A; Apigenin-5-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)-66''-acetyl- β -D-glucopyranoside and Camellianin B: Apigenin-5-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) - β -D-glucopyranoside respectively.

Key words *Adinandra*; *Adinandra nitida*; Apigenin; Flavonoid; Glucoside