

• 化学成分 •

油茶枯饼中 1 个新的三萜皂苷

熊磊^{1,2}, 付辉政^{2*}, 鄢庆伟²

1. 江西省药品审评中心, 江西 南昌 330029

2. 江西省药品检验检测研究院, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 江西 南昌 330029

摘要: 目的 研究油茶 *Camellia oleifera* 枯饼的化学成分。方法 利用硅胶、MPLC 柱色谱、高效制备液相色谱等色谱方法进行分离纯化, 根据理化常数测定及波谱数据分析鉴定化合物结构。结果 从油茶枯饼中分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 3 β ,15 α ,16 α ,22 α ,28-五羟基-22-*O*-当归酰基-齐墩果-12-烯-3-*O*- β -D-葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-木糖基 (1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖醛酸甲酯苷 (1)、gordonoside R (2)、gordonoside Q (3)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为油茶皂苷 Ab, 化合物 2 和 3 为首次从油茶中分离得到。

关键词: 油茶枯饼; 3 β ,15 α ,16 α ,22 α ,28-五羟基-22-*O*-当归酰基-齐墩果-12-烯-3-*O*- β -D-葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-木糖基 (1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖醛酸甲酯苷; 油茶皂苷 Ab; gordonoside R; gordonoside Q

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)21-4375-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.21.002

A new triterpene saponin from defatted seeds of *Camellia oleifera*XIONG Lei^{1,2}, FU Hui-zheng², YAN Qing-wei²

1. Jiangxi Center for Drug Evaluation, Nanchang 330029, China

2. Jiangxi Provincial Institute for Drug Control, Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330029, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the defatted seeds of *Camellia oleifera*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography on silica gel, MPLC, and PHPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Three compounds were isolated from the defatted seeds of *C. oleifera* and elucidated as 3 β ,15 α ,16 α ,22 α ,28-pentol-22-*O*-angeloyloxy-olean-12-ene-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucuronopyranoside-6-*O*-methyl ester (1), gordonoside R (2), and gordonoside Q (3). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named camelliasaponin Ab, and compounds 2 and 3 are isolated from this plant for the first time.

Key words: defatted seeds of *Camellia oleifera*; 3 β ,15 α ,16 α ,22 α ,28-pentol-22-*O*-angeloyloxy-olean-12-ene-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucuronopyranoside-6-*O*-methyl ester; camelliasaponin Ab; gordonoside R; gordonoside Q

油茶 *Camellia oleifera* Abel. 系山茶科山茶属植物, 为多年生木本油料作物, 是我国特有的树种, 产于我国的西南部和东南部, 遍布江西、湖南、福建等 17 个省区^[1]。油茶果中的油茶籽 (又称茶子心) 含有 30% 的优质脂肪油, 可用来提炼茶籽油即茶油^[2-3]。

油茶籽经榨除脂肪油后, 产生了大量的副产品——油茶枯饼, 又称油茶粕、茶枯、茶麸等, 大部分油茶枯饼被丢弃, 或当燃料烧掉, 其价值没有得到充分的发挥, 造成资源极大浪费^[4-5]。油茶枯饼具有收湿杀虫之功能, 用于治疗阴囊湿疹、跌打损伤等^[6]。

收稿日期: 2017-07-27

基金项目: 江西省青年科学基金项目 (20142BAB215062)

作者简介: 熊磊 (1977—), 男, 主管药师, 主要从事中药活性成分研究。Tel: (0791)88158716 E-mail: 457558221@qq.com

*通信作者 付辉政, 副研究员。Tel: (0791)88158716 E-mail: fhzhfz620@sohu.com

现有研究表明茶枯饼中富含皂苷类、多糖类、黄酮类、生物碱类和多酚类等成分,具有多种药理活性,包括抗氧化、抗菌、杀虫等活性^[7-11]。在前期对油茶茎研究基础上^[12-13],利用各种色谱技术从油茶枯饼95%乙醇提取物正丁醇部位中分离鉴定了3个化合物,分别为3-*O*- β -*D*-葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 2)- $[\beta$ -*D*-葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-木糖基(1 $\rightarrow$ 3)]- β -*D*-葡萄糖醛酸甲酯基-3 β ,15 α ,16 α ,22 α ,28-五羟基-22-*O*-当归酰基-齐墩果-12-烯(3 β ,15 α ,16 α ,22 α ,28-pentol-22-*O*-angeloyloxy-olean-12-ene-3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $[\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -*D*-glucuronopyranoside-6-*O*-methyl ester, **1**)、gordonoside R (**2**)、gordonoside Q (**3**)。其中化合物**1**为新化合物,命名为油茶皂苷 Ab;化合物**2**和**3**为首次从油茶中分离得到。

1 仪器与材料

Aglient Technologies 1260 液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);6890N 型气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);安捷伦 1200 型制备液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);Buchi 中压液相制备色谱仪(瑞士步琪公司);Sartorius BP211D 型电子天平(德国赛托利斯集团);UV 用 UV-260 紫外分光光度计(日本岛津公司);RY-1G 熔点测定仪(中国天津天光光学仪器有限公司);Autopol IV-T/V 旋光仪(美国 DKSH 公司);Varian UNITY INOVA 600 超导核磁共振仪(美国 Varian 公司);Micromass ZabSpec 质谱仪(美国 Micromass 公司);Waters ACQUITY UPLC/Xevo G2 Q TOF 高分辨质谱仪(美国 Waters 公司);C₁₈ 反相填料为日本 YMC 产品,制备色谱柱为 YMC (250 mm $\times$ 20 mm, 10 μ m);D101 大孔树脂为安徽三星树脂科技有限公司产品;柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产,制备用水为娃哈哈水,其他所用试剂均为分析纯;*D*-葡萄糖醛酸(批号 63006784,质量分数 98%)购于国药集团北京化学试剂有限公司,*D*-葡萄糖(批号 110833-201205,质量分数 99.5%)和 *D*-木糖(批号 1508-200202,质量分数 99.5%)购于中国食品药品检定研究院。

油茶枯饼由上饶恩泉油脂有限公司提供,其油茶果经江西省药品检验检测研究院袁桂平主任中药师鉴定为山茶科山茶属植物油茶 *Camellia oleifera* Abel. 的果实。标本保存在江西省药品检验检测研究院中药标本室。

2 提取与分离

油茶枯饼 2.0 kg,粉碎,用 3 倍量的 95%乙醇回流提取 3 次,每次 1 h,提取液浓缩至适量。依次用醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取。萃取液分别减压浓缩至干,得醋酸乙酯部分(120.8 g)和正丁醇部分(50.3 g)。正丁醇部分经正相硅胶柱色谱分离,CHCl₃-MeOH-H₂O (7:3:0.5) 系统洗脱,经薄层色谱检识,合并相近的组分,得 10 个组分 A₁~A₁₀。将 A₆ (15.3 g) 经过大孔树脂柱(D101),依次用水和 30%、50%、70%乙醇洗脱,得 70%乙醇洗脱部分(2.7 g),再经过中压反相柱色谱,以乙腈-水(35:65 $\rightarrow$ 45:55,体积流量 20 mL/min) 系统进行梯度洗脱,经高效液相色谱检测后,合并相同组分,得到 12 个流分 B₁~B₁₂。B₂ (46.7 mg) 经反相高效制备液相色谱,以乙腈-0.1%三氟乙酸(37:63) 为流动相,体积流量 7 mL/min,得到化合物**1**(7.3 mg, *t*_R=78 min)、**2**(5.7 mg, *t*_R=89 min) 和 **3**(6.5 mg, *t*_R=105 min)。

称取化合物**1**(2 mg),加入 2 mol/L 盐酸 2 mL,密封,80 $^{\circ}$ C 水浴中反应 4 h,用等体积三氯甲烷萃取两次,将水层减压浓缩至干,加入 1 mL 无水吡啶和 2 mg *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐,混合均匀,60 $^{\circ}$ C 加热 2 h 后,反应产物用氮气吹干,干燥,加入 0.2 mL 三甲基硅烷咪唑,60 $^{\circ}$ C 加热 2 h 后,将反应液转移至 2 mL 水中,用等体积的正己烷萃取 3 次,合并萃取液,得到化合物**1**水解单糖的糖噻唑三甲基硅醚衍生物溶液。取标准单糖 1 mg,自“加入 1 mL 无水吡啶和 2 mg *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐”起,同法操作,得到标准单糖的糖噻唑三甲基硅醚衍生物溶液。分别取上述制成的糖噻唑三甲基硅醚衍生物溶液各 1 μ L 进行气相色谱分析[毛细管柱:HP-5 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m);气化温度 250 $^{\circ}$ C;程序升温条件:初始温度 160 $^{\circ}$ C,然后升温至 280 $^{\circ}$ C (升温速度 5 $^{\circ}$ C/min),280 $^{\circ}$ C 保持 10 min;检测器 FID;检测温度 280 $^{\circ}$ C;载气为氮气]。通过对比糖标准品的保留时间和化合物**1**水解单糖的保留时间,将化合物**1**水解单糖中保留时间 *t*_R=15.139 min 出现的峰归属于 *D*-木糖, *t*_R=17.799 min 出现的峰归属于 *D*-葡萄糖醛酸, *t*_R=19.158 min 出现的峰归属于 *D*-葡萄糖。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色粉末。mp 241~242 $^{\circ}$ C; [α]_D²⁰ +10.9 $^{\circ}$ (*c* 2.28, MeOH), 硫酸-乙醇显紫红色斑点,

Liebermann-Burchard 反应呈现红色,表明为三萜皂苷类化合物。UV 显示该化合物在甲醇溶液中的最大吸收为 242 nm。HR-ESI-MS 质谱给出准分子离子峰 m/z : 1 217.637 9 $[M-H]^-$ (计算值为 1 217.595 5), 分子式为 $C_{59}H_{94}O_{26}$ 。酸水解及衍生化气相分析检出 *D*-葡萄糖醛酸、*D*-木糖和 *D*-葡萄糖。

1H -NMR 谱显示三萜类特征 7 个角甲基信号 δ_H 1.85, 1.31, 1.23, 1.09, 1.08, 1.05 和 0.86 (各 3H, s); 1 个三取代的双键信号 δ_H 5.50 (1H, brs, H-12); 1 组羟甲基质子信号 δ_H 3.80 (1H, d, $J = 10.2$ Hz) 和 3.65 (1H, d, $J = 10.2$ Hz); 4 个连氧次甲基质子信号 δ_H 3.26 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz), 4.40 (1H, m), 4.65 (1H, brs), 6.22 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz); 1 个甲氧基质子信号 δ_H 3.73 (3H, s); 1 组当归酰氧基特征氢信号 δ_H 5.86 (1H, q, $J = 7.2$ Hz), 2.06 (3H, d, $J = 7.2$ Hz) 和 1.88 (3H, s); 此外, 1H -NMR 谱还给出了 4 个糖的端基质子信号: δ_H 6.01 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 5.67 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 5.08 (1H, d, $J = 7.8$ Hz) 和 4.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 以及在 δ_H 4.04~4.54 归属于糖的连氧次甲基和连氧亚甲基的部分重叠氢信号。根据端基氢相对较大的 $^3J_{H-1, H-2}$ 偶合常数数值表明葡萄糖醛酸、葡萄糖和木糖的端基碳构型为 β 型。 ^{13}C -NMR 谱显示 59 个碳信号, 其中, 2 个烯碳信号 δ_C 124.8 和 144.5; 4 个糖端基碳信号: δ_C 107.8, 105.5, 102.5, 101.9。将化合物 1 核磁数据与已知化合物

gordonsaponin C^[14] 进行比较, 两者数据相似, 但多出 1 个甲氧基信号。

在 HMBC 谱中 (图 1), $-OCH_3$ (δ_H 3.73) 和葡萄糖醛酸的 C-6 (δ_C 170.1) 相关, 表明甲氧基连接在 *D*-葡萄糖醛酸的 C-6 位。H-22 (δ_H 6.22) 和羰基碳 (δ_C 167.9) 相关, 表明当归酰氧基连接在母核的 C-22 位, 另外, 葡萄糖醛酸的端基氢信号 H-1 (δ_H 4.85) 与苷元 C-3 (δ_C 89.5) 远程相关证明 β -*D*-葡萄糖醛酸单元连接在母核的 C-3 位, 木糖的端基氢信号 H-1 (δ_H 5.86) 与葡萄糖醛酸的 C-3 (δ_C 84.8) 信号有远程相关表明 *D*-木糖单元连接在 *D*-葡萄糖醛酸的 C-3 位, 葡萄糖的 H-1 (δ_H 5.08) 与木糖的 C-2 (δ_C 83.9) 远程相关表明 *D*-葡萄糖单元连接在 *D*-木糖的 C-2 位。葡萄糖的 H'-1 (δ_H 6.01) 与葡萄糖醛酸的 C-2 (δ_C 78.0) 远程相关表明 *D*-葡萄糖单元连接在 *D*-葡萄糖醛酸的 C-2 位。

在 NOESY 谱中, 观察到 H-3/H-23、H-16/H-28、H-18/H-15、H-22/H-30 相关, 说明 C-3 位羟基为 β 构型, C-15、C-16 和 C-22 位羟基为 α 构型。

综上所述, 化合物 1 结构鉴定为 3 β , 15 α , 16 α , 22 α , 28-五羟基-22-*O*-当归酰基-齐墩果-12-烯-3-*O*- β -*D*-葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 2)-[β -*D*-葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-木糖基 (1 $\rightarrow$ 3)]- β -*D*-葡萄糖醛酸甲酯苷, 为 1 个新化合物, 命名为油茶皂苷 Ab, 结构如图 1 所示。具体核磁数据见表 1。

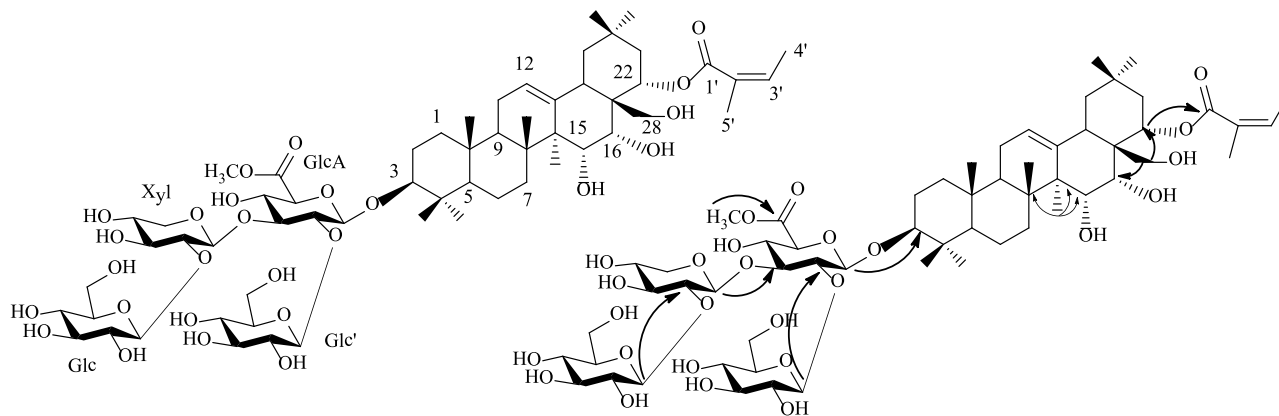


图 1 化合物 1 的结构和主要的 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

化合物 2: 白色粉末 (甲醇)。 $[\alpha]_D^{20} -6.5^\circ$ (c 0.09, MeOH), ESI-MS m/z : 1 255 $[M-H]^-$, 1 279 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 6.67 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-21), 6.30 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-22), 5.95 (1H, q, $J = 7.0$ Hz, 21-*O*-Ang-H-3), 5.91 (1H, q, $J =$

7.0 Hz, 22-*O*-Ang-H-3), 5.89 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1), 5.76 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Ara-H-1), 5.40 (1H, brs, H-12), 4.98 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Xyl-H-1), 4.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, GlcA-H-1), 4.49 (1H, brs, H-16), 3.64 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28a), 3.39 (1H, d, $J = 11.0$

表1 化合物1和 gordonosaponin C 的核磁数据
Table 1 NMR spectroscopic data for compound 1 and gordonosaponin C

碳位	1 ^a		gordonosaponin C ^b	碳位	1 ^a		gordonosaponin C ^b
	δ_{H}	δ_{C}			δ_{H}	δ_{C}	
1	0.83 (1H, m), 1.57 (1H, m)	38.9	38.9	22-O-Ang			
2	2.08 (1H, m), 1.74 (1H, m)	26.6	26.6	1'		167.9	167.9
3	3.26 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz)	89.5	89.4	2'		129.5	129.3
4		39.6	39.5	3'	5.86 (1H, q, $J = 7.2$ Hz)	136.4	136.4
5	1.79 (1H, m)	55.5	55.4	4'	2.06 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	15.8	15.8
6	1.34 (1H, m), 1.27 (1H, m)	18.8	18.7	5'	1.88 (3H, s)	20.9	20.8
7	2.10 (1H, m), 2.04 (1H, m)	31.3	32.5	Sugar (C-3)			
8		41.8	39.5	GlcA 1	4.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	105.5	105.5
9	1.82 (1H, m)	47.1	47.0	2	4.45 (1H, m)	78.0	78.7
10		37.0	36.7	3	4.41 (1H, m)	84.8	84.5
11	2.06 (1H, m), 2.04 (1H, m)	24.0	23.9	4	4.40 (1H, m)	70.6	71.1
12	5.50 (1H, brs)	124.8	123.1	5	4.31 (1H, m)	77.3	76.9
13		144.5	144.4	6		170.1	172.5
14		47.8	47.1	6-OCH ₃	3.73 (3H, s)	52.1	
15	4.40 (1H, m)	67.5	67.5	Xyl (1→3) GlcA			
16	4.65 (1H, brs)	75.1	75.0	1	5.67 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	101.9	101.8
17		45.2	45.2	2	4.29 (1H, m)	83.9	83.7
18	3.50 (1H, m)	41.5	41.4	3	4.25 (1H, m)	76.5	76.4
19	2.84 (1H, m), 2.72 (1H, m)	47.2	47.7	4	4.37 (1H, m)	69.7	70.5
20		32.0	32.0	5	4.47 (1H, m), 4.03 (1H, m)	67.7	67.6
21	2.07 (1H, m), 2.90 (1H, m)	41.6	41.7	Glc (1→2) Xyl			
22	6.22 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz)	73.5	72.8	1	5.08 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	107.8	107.6
23	1.23 (3H, s)	27.9	27.8	2	4.50 (1H, m)	75.1	75.0
24	1.09 (3H, s)	16.8	16.7	3	4.09 (1H, m)	78.3	78.3
25	0.86 (3H, s)	15.8	15.8	4	4.37 (1H, m)	70.8	69.8
26	1.05 (3H, s)	17.6	17.5	5	4.54 (1H, m)	76.4	75.9
27	1.85 (3H, s)	21.3	21.3	6	4.16 (1H, m), 4.10 (1H, m)	61.7	61.7
28	3.80 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)	63.7	63.6	Glc' (1→2) GlcA			
	3.65 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)			1	6.01 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	102.5	102.4
29	1.08 (3H, s)	33.5	33.4	2	4.44 (1H, m)	72.8	72.7
30	1.31 (3H, s)	25.2	25.1	3	4.04 (1H, m)	76.0	77.2
				4	4.45 (1H, m)	77.1	77.1
				5	4.39 (1H, m)	78.4	78.4
				6	4.13 (1H, m), 4.06 (1H, m)	63.0	62.9

^a 化合物1的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据 (600/150 MHz, C₅D₅N); ^b gordonosaponin C 的 ¹³C-NMR 数据 (125 MHz, C₅D₅N)

^a ¹H-NMR and ¹³C-NMR (600/150 MHz, C₅D₅N) data of compound 1; ^b ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) data of gordonosaponin C

Hz, H-28b), 3.23 (1H, dd, $J = 11.5, 4.0$ Hz, H-3), 2.07 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, 21-*O*-Ang-H-4), 2.04 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, 22-*O*-Ang-H-4), 1.99 (3H, s, 21-*O*-Ang-H-5), 1.89 (3H, s, 22-*O*-Ang-H-5), 1.86 (3H, s, H-27), 1.35 (3H, s, H-30), 1.25 (3H, s, H-23), 1.07 (3H, s, H-24), 1.05 (3H, s, H-29), 0.81 (3H, s, H-26), 0.77 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) Aglycone δ : 38.7 (C-1), 26.5 (C-2), 89.6 (C-3), 39.5 (C-4), 55.6 (C-5), 18.3 (C-6), 33.0 (C-7), 40.0 (C-8), 46.8 (C-9), 36.7 (C-10), 23.8 (C-11), 123.5 (C-12), 142.7 (C-13), 41.6 (C-14), 34.7 (C-15), 68.6 (C-16), 48.0 (C-17), 40.0 (C-18), 47.1 (C-19), 36.3 (C-20), 78.7 (C-21), 73.6 (C-22), 27.8 (C-23), 16.6 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 27.5 (C-27), 63.5 (C-28), 29.5 (C-29), 20.2 (C-30); 21-*O*-Ang δ : 167.7 (C-1), 128.9 (C-2), 137.1 (C-3), 15.8 (C-4), 20.9 (C-5); 22-*O*-Ang δ : 168.2 (C-1), 128.9 (C-2), 137.1 (C-3), 15.7 (C-4), 20.7 (C-5); Sugar: GlcA δ : 105.6 (C-1), 78.5 (C-2), 83.7 (C-3), 71.2 (C-4), 77.4 (C-5), 172.1 (C-6); Ara δ : 101.7 (C-1), 82.2 (C-2), 73.3 (C-3), 68.3 (C-4), 66.0 (C-5); Xyl δ : 106.9 (C-1), 75.6 (C-2), 78.1 (C-3), 70.6 (C-4), 67.4 (C-5); Glc δ : 102.6 (C-1), 72.6 (C-2), 77.6 (C-3), 76.4 (C-4), 78.1 (C-5), 63.4 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[15-16], 鉴定化合物 **2** 为 gordonoside R。

化合物 **3**: 白色粉末(甲醇)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -5.9^\circ$ (c 0.12, MeOH), ESI-MS m/z : 1 203 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 1 279 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.70 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-21), 6.32 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-22), 5.95 (1H, q, $J = 7.0$ Hz, 21-*O*-Ang-H-3), 5.89 (1H, q, $J = 7.0$ Hz, 22-*O*-Ang-H-3), 5.76 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Gal-H-1), 5.75 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Ara-H-1), 5.40 (1H, brs, H-12), 5.03 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Xyl-H-1), 4.92 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, GlcA-H-1), 4.48 (1H, brs, H-16), 3.66 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, Ha-28), 3.28 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, Hb-28), 3.26 (1H, dd, $J = 11.5, 4.0$ Hz, H-3), 2.07 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, 21-*O*-Ang-H-4), 2.04 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, 22-*O*-Ang-H-4), 1.97 (3H, s, 21-*O*-Ang-H-5), 1.89 (3H, s, 22-*O*-Ang-H-5), 1.84 (3H, s, H-27), 1.32 (3H, s, H-30), 1.28 (3H, s, H-23), 1.12 (3H, s, H-24), 1.09 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-26), 0.79 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) Aglycone δ : 38.5 (C-1), 26.3 (C-2), 89.4

(C-3), 39.4 (C-4), 55.5 (C-5), 18.2 (C-6), 30.0 (C-7), 39.9 (C-8), 46.7 (C-9), 36.6 (C-10), 23.6 (C-11), 123.1 (C-12), 142.5 (C-13), 41.4 (C-14), 34.6 (C-15), 68.5 (C-16), 47.8 (C-17), 39.8 (C-18), 47.0 (C-19), 36.2 (C-20), 78.5 (C-21), 73.4 (C-22), 27.8 (C-23), 16.6 (C-24), 15.4 (C-25), 16.6 (C-26), 27.4 (C-27), 63.3 (C-28), 29.3 (C-29), 20.1 (C-30); 21-*O*-Ang δ : 167.5 (C-1), 128.8 (C-2), 136.8 (C-3), 15.6 (C-4), 20.6 (C-5); 22-*O*-Ang δ : 168.0 (C-1), 128.8 (C-2), 137.0 (C-3), 15.7 (C-4), 20.8 (C-5); Sugar: GlcA δ : 105.4 (C-1), 78.8 (C-2), 83.6 (C-3), 70.9 (C-4), 77.2 (C-5), 172.0 (C-6); Ara δ : 101.6 (C-1), 81.7 (C-2), 73.2 (C-3), 68.1 (C-4), 65.4 (C-5); Xyl δ : 106.6 (C-1), 75.5 (C-2), 78.1 (C-3), 70.5 (C-4), 67.3 (C-5); Gal δ : 103.3 (C-1), 73.6 (C-2), 74.9 (C-3), 69.9 (C-4), 76.2 (C-5), 61.7 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[15-16], 鉴定化合物 **3** 为 gordonoside Q。

参考文献

- [1] 梁雨祥. 试谈我国油茶和优质山茶油的产业化开发[J]. 宏观经济研究, 2006, 1(1): 25-27.
- [2] 马丽媛, 李 林, 唐 玲, 等. 油茶粕正丁醇组分水解产物化学成分的研究[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(12): 2868-2870.
- [3] Lee C P, Yen G C. Antioxidant activity and bioactive compounds of tea seed (*Camellia oleifera* Abel.) oil[J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(3): 779-784.
- [4] 干 丽, 李嘉滢, 蔡帧艳, 等. 茶枯饼主要化学成分的研究及综合利用[J]. 中南药学, 2013, 11(11): 823-826.
- [5] Ye Y, Xing H T, Chen X L. Anti-inflammatory and analgesic activities of the hydrolyzed sasanquasaponins from the defatted seeds of *Camellia oleifera* [J]. *Arch Pharm Res*, 2013, 36(8): 941-951.
- [6] 江苏新医学院. 中药大辞典 (下册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2000.
- [7] 罗永明, 李 斌, 谢一辉. 油茶化学成分的研究[J]. 中草药, 2003, 34(2): 117-118.
- [8] 俞 斌, 颜流水, 罗旭彪, 等. HPLC 法测定油茶枯饼中两种主要黄酮苷[J]. 分析实验室, 2008, 27(10): 52-54.
- [9] 陈虹霞, 王成章, 叶建中, 等. 油茶饼粕中黄酮苷类化合物的分离与结构鉴定[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(1): 13-16.
- [10] 申立峰, 王亚利, 李 倩, 等. 运用 RP-HPLC 测定油茶枯饼中皂苷类、黄酮类有效指标性成分的含量[J].

- 环球中医药, 2017, 10(5): 513-516.
- [11] Zhang X F, Han Y Y, Bao G H, *et al.* A new saponin from tea seed pomace (*Camellia oleifera* Abel) and its protective effect on PC12 cells [J]. *Molecules*, 2012, 17(10): 11721-11728.
- [12] 焦玉兰, 付辉政, 周国平, 等. 油茶茎中 1 个新的三萜皂苷 [J]. 中草药, 2016, 47(15): 2592-2596.
- [13] Gao D F, Xu M, Zhao P, *et al.* Kaempferol acetylated glycosides from the seed cake of *Camellia oleifera* [J]. *Food Chem*, 2011, 124(2): 432-436.
- [14] Fu H Z, Li C J, Yang J Z, *et al.* Triterpenoid glycosides from the stems of *Gordonia kwangsiensis* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 85: 167-174.
- [15] 于磊. 黄药大头茶和铁篱笆果的活性成分研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2009.
- [16] Tang J, Yu L, Fu H Z, *et al.* Cytotoxic triterpenoid saponins from the stems of *Gordonia longicarpa* [J]. *Planta Med*, 2013, 79(5): 353-360.