

油茶根化学成分的研究

佟小静, 陈 重, 李 夏, 李笑然, 许琼明*, 杨世林
苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

摘要: 目的 研究山茶科山茶属植物油茶 *Camellia oleifera* 根的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法、中压柱色谱及半制备高效液相色谱等方法分离纯化; 通过核磁共振谱、质谱等光谱数据鉴定化合物结构。结果 从油茶根中分离并鉴定了 10 个化合物, 分别为 22 α -当归酰基-玉蕊醇 A₁ (1)、21 β , 22 α -二当归酰基-玉蕊醇 R₁ (2)、21 β , 22 α -二当归酰基-玉蕊皂苷元 C (3)、正十五烷酸 (4)、邻苯二甲酸二丁酯 (5)、间羟基苯甲酸 (6)、原儿茶酸 (7)、对羟基苯甲酸 (8)、 β -谷甾醇 (9)、 β -胡萝卜苷 (10)。结论 化合物 1~6 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 油茶; 山茶属; 22 α -当归酰基-玉蕊醇 A₁; 21 β , 22 α -二当归酰基-玉蕊醇 R₁; 21 β , 22 α -二当归酰基-玉蕊皂苷元 C
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)10-1936-03

Chemical constituents in roots of *Camellia oleifera*

TONG Xiao-jing, CHEN Zhong, LI Xia, LI Xiao-ran, XU Qiong-ming, YANG Shi-lin
College of Pharmacy, Soochow University, Suzhou 215123, China

Key words: *Camellia oleifera* Abel.; *Camellia* Linn.; 22 α -O-angeloy-barrigenol A₁; 21 β , 22 α -O-diangeloyl-barrigenol R₁; 21 β , 22 α -O-diangeloyl-barringtogenol C

油茶 *Camellia oleifera* Abel. 为山茶科山茶属植物, 主要分布于热带及亚热带地区, 产于我国的西南部和东南部, 遍布 17 个省区^[1]。油茶药用部位主要有茶子心、茶油、茶子饼、油茶根皮、油茶叶等。油茶中所含的化学成分主要有皂苷、黄酮及鞣质等, 油茶的药理作用有抗菌、抗炎、抗突变等^[2], 其中油茶皂苷对心脑血管的药理活性比较显著^[3-5]。为了探索油茶根中药效物质基础, 本实验对其进行了初步化学成分研究, 分离得到了 10 个化合物, 分别为 22 α -当归酰基-玉蕊醇 A₁ (22 α -O-angeloy-barrigenol A₁, 1)、21 β , 22 α -二当归酰基-玉蕊醇 R₁ (21 β , 22 α -O-diangeloyl-barrigenol R₁, 2)、21 β , 22 α -二当归酰基-玉蕊皂苷元 C (21 β , 22 α -O-diangeloyl-barringtogenol C, 3)、正十五烷酸 (pentadecanoic acid, 4)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, 5)、间羟基苯甲酸 (*m*-benzoic acid, 6)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, 7)、对羟基苯甲酸 (*p*-benzoic acid, 8)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 9)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, 10), 化合物 1~6 为首次从该属植

物中分离得到。

1 仪器和材料

半制备高效液相色谱仪 (LC-20AT, SPD-20A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱 (250 mm × 10 mm, 5 μ m, 美国 Kromsil 公司); 中压液相色谱仪 (Buchi 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (美国 GE 公司); XT-5 显微熔点仪 (北京科仪电光仪器厂); Autopol IV 型旋光仪 (美国鲁道夫公司); Unity Inova 500 核磁共振仪 (美国瓦里安公司, TMS 内标); TOF-MS (英国 Micromass 公司); 氘代试剂 (德国 Merck 公司); 薄层色谱硅胶板 (HSGF₂₅₄, 烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂出品); 各种柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品; 所有试剂均为分析纯。

油茶根药材 2009 年 12 月采自湖北省蕲春县, 经苏州大学药学院中药学教研室李笑然教授鉴定为油茶 *Camellia oleifera* Abel. 干燥根。

2 提取与分离

干燥的油茶根 17 kg, 经 8 倍量 70% 乙醇冷浸过夜后, 加热回流 2.0 h, 滤过; 药渣经 8 倍量 70%

收稿日期: 2010-12-19

作者简介: 佟小静, 女, 在读硕士研究生。

*通讯作者 许琼明 Tel: (0512)69561421 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

乙醇提取 2.0 h; 合并两次提取液, 纱布滤过, 所得滤液经减压浓缩, 回收乙醇得流浸膏 2.0 L。将流浸膏用水分散, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 各部分萃取液经减压浓缩, 得石油醚萃取物 0.7 g, 氯仿萃取物 2.0 g, 醋酸乙酯萃取物 12.0 g, 正丁醇萃取物 1 035.0 g。醋酸乙酯及正丁醇萃取物分别经反复硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇梯度洗脱, 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱, 以氯仿-甲醇 (1:1) 洗脱, 半制备高效液相色谱制备, 分离得到化合物 **1** (12 mg)、**2** (15 mg)、**3** (8.5 mg)、**4** (12 mg)、**5** (20 mg)、**6** (8 mg)、**7** (20 mg)、**8** (12 mg)、**9** (12 mg)、**10** (15 mg), 其中化合物 **1**~**3** 从正丁醇部位分离得到, 化合物 **4**~**10** 从醋酸乙酯部位分离得到。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (氯仿), mp 238~239 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.78 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-25), 0.98 (3H, s, H-23), 1.01 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-30), 1.42 (3H, s, H-27), 1.90 (3H, br t, *J* = 1.5 Hz, H-5''), 1.99 (3H, dd, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-4''), 2.53 (1H, dd, *J* = 4.0, 14.0 Hz, H-18), 3.09, 3.29 (2H, d, *J* = 12.0 Hz, H-28), 3.20 (1H, dd, *J* = 4.5, 11.0 Hz, H-3), 3.78 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, H-15), 3.86 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, H-16), 5.41 (1H, dd, *J* = 6.0, 12.0 Hz, H-22), 5.46 (1H, t, *J* = 4.0 Hz, H-12), 6.10 (1H, dq, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-3''); ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为 22α-当归酰基-玉蕊醇 A₁。

化合物 **2**: 白色粉末 (氯仿), mp 282~284 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.78 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-23), 1.02 (3H, s, H-26), 1.08 (3H, s, H-30), 1.45 (3H, s, H-27), 1.84 (6H, br t, *J* = 1.5 Hz, H-5', 5''), 1.92 (3H, dd, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-4'), 1.94 (3H, dd, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-4''), 2.67 (1H, dd, *J* = 4.0, 14.0 Hz, H-18), 2.99, 3.31 (2H, d, *J* = 12.0 Hz, H-28), 3.22 (1H, dd, *J* = 4.5, 11.0 Hz, H-3), 3.72 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, H-15), 3.76 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, H-16), 5.44 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-22), 5.51 (1H, t, *J* = 4.0 Hz, H-12), 5.87 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-21), 6.06 (2H, dq, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-3', 3''); ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为 21β, 22α-二当归酰基-玉蕊醇 R₁。

化合物 **3**: 白色粉末 (氯仿), mp 266~268 °C,

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.79 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-23), 1.00 (3H, s, H-26), 1.08 (3H, s, H-30), 1.45 (3H, s, H-27), 1.82 (6H, br t, *J* = 1.5 Hz, H-5', 5''), 1.92 (3H, dd, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-4'), 1.96 (3H, dd, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-4''), 2.72 (1H, dd, *J* = 4.0, 14.0 Hz, H-18), 2.89, 3.27 (2H, d, *J* = 12.0 Hz, H-28), 3.22 (1H, dd, *J* = 4.5, 11.0 Hz, H-3), 3.93 (1H, br s, H-16), 5.41 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-22), 5.46 (1H, t, *J* = 4.0 Hz, H-12), 5.85 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-21), 6.01 (1H, dq, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-3''), 6.11 (1H, dq, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-3'); ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 21β, 22α-二当归酰基-玉蕊皂苷元 C。

化合物 **4**: 白色粉末 (氯仿), mp 50~52 °C。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 2.36 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2), 1.65 (2H, m, H-3), 1.25 (22H, m, H-4~14), 0.89 (3H, t, *J* = 6.5 Hz, H-15); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 179.7 (C-1), 34.1 (C-2), 31.9 (C-3), 29.2 (C-4~12), 24.7 (C-13), 22.7 (C-14), 14.1 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为正十五烷酸。

化合物 **5**: 无色油状液体 (氯仿), ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.73 (2H, dd, *J* = 3.4, 5.6 Hz, H-3, 6), 7.52 (2H, d, *J* = 3.4, 5.6 Hz, H-4, 5), 4.31 (4H, t, *J* = 7.0 Hz, H-1', 1''), 1.72 (4H, m, H-2', 2''), 1.44 (4H, m, H-3', 3''), 0.96 (6H, t, *J* = 7.5 Hz, H-4', 4''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 13.7 (C-4', 4''), 19.2 (C-3', 3''), 30.6 (C-2', 2''), 65.5 (C-1', 1''), 128.8 (C-4, 5), 130.8 (C-3, 6), 132.3 (C-1, 2), 167.6 (-COO-)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **6**: 无色针晶, mp 201~203 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.79 (1H, dd, *J* = 1.5, 7.5 Hz, H-4), 7.33 (1H, dt, *J* = 1.5, 7.0 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2), 6.81 (1H, m, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 168.9 (-COOH), 155.4 (C-3), 138.9 (C-6), 134.5 (C-5), 119.3 (C-2), 115.2 (C-4), 111.2 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为间羟基苯甲酸。

化合物 **7**: 白色针晶 (甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾、溴钾酚绿反应均为阳性。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.81 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-5), 7.43 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz, H-6), 7.29 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 116.0 (C-5), 118.0 (C-2), 123.4 (C-1), 124.2 (C-6), 146.3 (C-3),

表 1 化合物 1~3 的 ^{13}C -NMR 数据 (125 MHz, CDCl_3)Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds 1-3 (125 MHz, CDCl_3)

碳位	1	2	3	碳位	1	2	3
1	39.2	39.2	38.7	21	41.9	78.5	77.4
2	27.2	27.3	27.0	22	72.7	73.4	73.3
3	79.1	79.2	78.9	23	28.3	28.4	28.1
4	39.1	39.4	38.8	24	16.0	17.7	16.8
5	55.3	55.6	55.2	25	15.9	16.1	15.8
6	18.9	19.1	18.3	26	17.5	17.6	16.8
7	36.3	36.4	32.8	27	20.6	20.6	27.2
8	41.4	41.5	39.8	28	63.9	63.2	63.7
9	47.1	47.3	46.5	29	33.2	29.5	29.1
10	37.4	37.5	36.9	30	24.8	20.0	19.6
11	24.0	24.2	23.5	21-O-Ang-1'		168.9	167.6
12	124.4	126.7	124.8	2'		128.4	128.1
13	140.9	142.3	140.8	3'		140.2	140.8
14	47.5	48.5	41.0	4'		16.1	15.6
15	67.7	67.7	33.7	5'		20.9	20.6
16	74.3	73.4	69.9	22-O-Ang-1''	169.5	169.8	169.2
17	45.1	47.6	47.8	2''	128.3	127.8	127.1
18	41.4	40.6	39.3	3''	138.8	139.0	140.1
19	46.6	46.5	46.6	4''	15.9	16.1	15.6
20	31.8	36.3	35.8	5''	20.7	20.8	20.4

151.8 (C-4), 170.6 (-COOH)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为原儿茶酸。

化合物 **8**: 无色针晶, mp 213~214 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 提示有酚羟基存在。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (2H, m, H-2, H-6), 6.82 (2H, m, H-3, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.6 (-COOH), 123.2 (C-1), 133.3 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 163.6 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **9**: 无色针状结晶 (氯仿), mp 145~147 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阴性。与 β -谷甾醇对照品共薄层, 10% 硫酸-乙醇显色, Rf 值和显色行为与对照品一致, 且混合熔点不下降。故鉴定化合物 **9** 为 β -谷甾醇。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇), mp 287~289 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阴性。与 β -胡萝卜苷对照品共薄层, 10% 硫酸-乙醇显色, Rf 值和显色行为与对照品一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **10** 为 β -胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 高继银. 山茶属植物主要原种彩色图集 [M]. 浙江: 浙江科学技术出版社, 2005.
- [2] 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.
- [3] 王永奇, 吴小娟. 药用山茶属植物的研究 [J]. 大连大

学学报, 2006, 27(4): 47-55.

- [4] 李 萍, 何 明, 黄起壬, 等. 油茶皂苷对缺氧复氧所致大鼠心脏损伤的保护作用及其机制探讨 [J]. 中草药, 2000, 31(11): 841-843.
- [5] 黄起壬, 何 明, 戴育成, 等. 油茶皂苷对缺氧-复氧诱导的内皮细胞损伤及中性粒细胞黏附的影响 [J]. 中草药, 2005, 36(12): 1831-1834.
- [6] 陈维新, 吴大刚. 银木荷皂苷元研究 [J]. 化学学报, 1971, 36(3): 229-233.
- [7] Chen Y J, Takeda T, Ogihara Y, *et al.* Studies on the constituents of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge II. Major saponin and a prosapogenin from the fruit of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(9): 3378-3383.
- [8] Laurence V, Cecile K, Catherime L, *et al.* Triterpenoid saponins and acylated prosapogenins from *Harpullia austro-caledonica* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 825-832.
- [9] 闰兴国, 冀保全, 周 渊, 等. 三角叶荨麻根的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(11): 880-882.
- [10] 刘超祥, 高雪芹, 蒋继宏, 等. 杉木根皮化学成分研究 [J]. 林产化学与工业, 2009, 29(1): 100-102.
- [11] 温 晶, 史海明, 咎 珂, 等. 刘寄奴的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 870-873.
- [12] 尹海龙, 李 建, 李 晟, 等. 白英的化学成分研究 [J]. 军事医学科学院院刊, 2010, 34(1): 65-67.
- [13] 卓 敏, 吕 寒, 任冰如, 等. 红凤菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(1): 30-32.