

# 油茶果壳化学成分研究

王玲琼<sup>1,2</sup>, 徐巧林<sup>3</sup>, 董丽梅<sup>1,2</sup>, 张强<sup>1,2</sup>, 谭建文<sup>1\*</sup>

(1. 广东省应用植物学重点实验室, 中国科学院华南植物园, 广州 510650; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 广东省林业科学研究院, 广州 510520)

**摘要:** 为了解油茶(*Camellia oleifera* Abel.)果壳中的化学成分, 从其 95%乙醇提取物中分离得到 10 个化合物。经波谱数据分析分别鉴定为: 3 $\alpha$ -菠菜甾醇 (1)、麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮 (2)、(R)-de-O-metillasiodiplodin (3)、4',5,7-三羟基二氢黄酮 (4)、大黄素 (5)、6-乙基-5-羟基-2,7-二甲氧基-1,4-萘醌 (6)、 $\omega$ -羟基大黄素 (7)、macrophorin A (8)、negunfurol (9)、1-(3',5'-二甲氧基)苯基-2-(4"-羟基)苯基乙烷 (10)。化合物 1~9 为首次从油茶中分离得到, 化合物 2、3、5~9 为首次从山茶属植物中分离得到。

**关键词:** 油茶; 果壳; 化学成分

doi: 10.11926/jtsb.3614

## Chemical Constituents from the Fruit Shell of *Camellia oleifera*

WANG Ling-qiong<sup>1,2</sup>, XU Qiao-lin<sup>3</sup>, DONG Li-mei<sup>1,2</sup>, ZHANG Qiang<sup>3</sup>, TAN Jian-wen<sup>1\*</sup>

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Applied Botany, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou 510520, China)

**Abstract:** To study the chemical constituents of *Camellia oleifera* (Abel.), ten compounds were isolated from the 95% ethanol extract. On the basis of spectral data, their structures were identified as 3 $\alpha$ -spinasterol (1), ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one (2), (R)-de-O-metillasiodiplodin (3), 4',5,7-trihydroxyflavanone (4), emodin (5), 6-ethyl-5-hydroxy-2,7-dimethoxy-1,4-naphthoquinone (6),  $\omega$ -hydroxyemodin (7), macrophorin A (8), negunfurol (9), 1-(3',5'-dimethoxy)-phenyl-2-(4"-hydroxy) phenylethane (10). Compounds 1–9 were obtained from this species for the first time, and compounds 2, 3, 5–9 were obtained from the genus *Camellia* for the first time.

**Key words:** *Camellia oleifera*; Fruit shell; Chemical constituent

油茶(*Camellia oleifera* Abel.)为山茶科(Theaceae)山茶属木本植物, 常绿小乔木, 油茶与油橄榄、油棕、椰子并称为世界四大木本油料作物<sup>[1]</sup>。我国是油茶原产地, 油茶在我国主要分布于南方地区, 涉及长江流域及以南的 18 个省(区), 其中又以湖南、江西和广西 3 个省区为集中栽培区<sup>[2]</sup>, 2013 年油茶种植总面积已达 3.83  $\times 10^6$  hm<sup>2</sup><sup>[3]</sup>。油茶果壳占油茶果重量的 2/3, 可用作提取木糖醇、皂素、醛糖、

栲胶及木质素衍生品等, 还可用来制作活性炭和食用菌培养基料<sup>[4]</sup>。相关研究表明油茶果壳提取物具有降脂、降血糖、预防肥胖、抗氧化、抗癌、抑制前列腺癌细胞增殖等活性<sup>[5-10]</sup>, 但对油茶果壳中单体化合物的分离研究鲜有报道。本文以油茶果壳为原料, 从其乙醇提取物中分离鉴定了 10 个化合物, 其中化合物 1~9 为首次从油茶中分离得到, 化合物 2、3、5~9 为首次从山茶属植物中分离得到。

收稿日期: 2016-04-01 接受日期: 2016-05-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31270406), 中国科学院知识创新工程前沿先导性项目(KSCX2-EWJ-28)资助

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 31270406), and the Knowledge Innovation Front Pilot Project of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KSCX2-EWJ-28).

作者简介: 王玲琼, 女, 硕士生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: w15928974797@sina.cn

\* 通信作者 Corresponding author. E-mail: jwta@scbg.ac.cn

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

油茶果壳于 2014 年采收自湖南省湘潭市宣丰桥, 由中国科学院华南植物园邢福武研究员鉴定为山茶科山茶属植物油茶(*Camellia oleifera* Abel.)。凝胶 Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 公司生产; 薄层色谱正相硅胶板(HFGF<sub>254</sub>)为山东烟台江友硅胶开发有限公司产品; 柱色谱正相层析硅胶为青岛海洋化工有限公司产品(200~300 目); 氘代试剂为 Sigma 公司产品; 反相色谱柱(400 mm×25 mm, 500 mm×50 mm, 50 μm)。显色方法包括紫外荧光显色(254 nm)、碘蒸气显色以及喷洒硫酸-乙醇溶液(10 : 90, V/V)加热显色。

### 1.2 仪器

高效液相半制备使用北京创新通恒科技有限公司的 HPLC 半制备系统, 泵型号为 P3000, 检测器为 UV3000UV-VIS, 色谱柱为 Fuji-C18 (10 μm-100 Å); HPLC 采用日本岛津公司 LC-20AT 型液相色谱仪、SPD-M20A 检测器和 Shim-Pack PRC-ODS 色谱柱(粒径 5 μm, 孔径 12 nm, 250 mm×20 mm); 减压浓缩采用日本东京理化公司 N-1000 旋转蒸发器、CCA-1110 循环式冷却箱和 SB-1000 电热恒温水浴锅; 中压半制备使用北京创新通恒科技有限公司的 HPLC 半制备系统, 泵型号为 P3000, 检测器为 UV3000UV-VIS, 反相色谱柱(400 mm×25 mm, 500 mm×50 mm, 50 μm); 电喷雾质谱(ESI-MS) MDS SCIEX API 2000LC/MS/MS 仪, 以甲醇为溶剂, 直接进样测定; <sup>1</sup>H NMR 谱和 <sup>13</sup>C NMR 谱分别采用 Bruker DRX-400 核磁共振仪和 Bruker Avance 600 核磁共振仪, 并以四甲基硅烷为内标测定; 比旋光度用 Perkin-Elmer 341 旋光仪测定。

### 1.3 提取和分离

干燥油茶果壳 20 kg, 粉碎后用 95%乙醇浸提 3 次, 每次 2 d。浸提液减压浓缩后合并, 加水制成混悬液, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇各萃取 3 次, 各萃取部经减压浓缩合并后, 得到石油醚萃取部(105 g)、乙酸乙酯萃取部(177 g)、正丁醇萃取部(265 g)。

石油醚萃取部(105 g)经正相硅胶柱层析(200~300 目), 以石油醚-丙酮(200 : 1~0 : 100)梯度洗脱,

利用 TLC 检测合并主点相同的流分, 得到 13 个组分 P1~P13。P7 (19 g)经正相硅胶柱层析(200~300 目), 以石油醚-丙酮(200 : 1~0 : 100)梯度洗脱, 利用 TLC 检测合并主点相同的流分, 得到 14 个亚组分 P7-1~P7-14。P7-6 (322 mg)经 Sephadex LH-20 柱层析, 以氯仿-甲醇(1 : 4)洗脱, 得到化合物 2 (8 mg)。P9 (5.9 g)经中压液相色谱分离, 以甲醇-水(30 : 100~100 : 0)梯度洗脱, 利用 TLC 检测合并主点相同的流分, 得到 16 个亚组分 P9-1~P9-16。P9-4 (33.2 mg)经正相硅胶柱层析(200~300 目), 以石油醚-乙酸乙酯(70 : 1)洗脱, 得到化合物 6 (16 mg)。P11 (1.2 g)经正相硅胶柱层析(200~300 目), 以石油醚-丙酮(98 : 2~0 : 100)梯度洗脱, 利用 TLC 检测合并主点相同的流分, 得到 11 个亚组分 P11-1~P11-11。P11-5 (70 mg)经正相硅胶柱层析(200~300 目), 以石油醚-丙酮(70 : 1)洗脱, 得到化合物 1 (10.8 mg)。P12 (4.9 g)经中压液相色谱分离, 以甲醇-水(65 : 100~100 : 0)梯度洗脱, 利用 TLC 检测合并主点相同的流分, 得到 13 个亚组分 P12-1~P12-13。P12-3 (237.6 mg)经 Sephadex LH-20 柱层析, 以氯仿-甲醇(1 : 4)洗脱, 得到化合物 9 (17.2 mg)。P12-6 (340.8 mg)经 Sephadex LH-20 柱层析, 以氯仿-甲醇(1 : 4)洗脱, 得到化合物 5 (3.5 mg)。

乙酸乙酯部分(177g)经正相硅胶柱层析(200~300 目), 以氯仿-甲醇(100 : 0~0 : 100)梯度洗脱, 利用 TLC 检测合并主点相同的流分, 得到 8 个组分 E1~E8。E2 (5.2 g)经中压液相色谱分离, 以甲醇-水(65 : 100~100 : 0)梯度洗脱, 利用 TLC 检测合并主点相同的流分, 得到 17 个亚组分 E2-1~E2-17。E2-12 (200 mg)经 Sephadex LH-20 柱层析, 以氯仿-甲醇(1 : 4)洗脱, 得到化合物 3 (7 mg)。E3 (6 g)经中压液相色谱分离, 以甲醇-水(55 : 100~100 : 0)梯度洗脱, 利用 TLC 检测合并主点相同的流分, 得到 12 个亚组分 E3-1~E3-12。E3-4 (76.8 mg)经 Sephadex LH-20 柱层析, 以氯仿-甲醇(1 : 4)洗脱, 得到化合物 10 (7 mg)。E4 (6 g)经中压液相色谱分离, 以甲醇-水(50 : 100~100 : 0)梯度洗脱, 利用 TLC 检测合并主点相同的流分, 得到 17 个亚组分 E4-1~E4-17。E4-3 (102.4 mg)经 Sephadex LH-20 柱层析, 以氯仿-甲醇(1 : 4)洗脱, 得到化合物 4 (19 mg)。E4-5 (120.8 mg)经 Sephadex LH-20 柱层析, 以氯仿-甲醇(1 : 4)洗脱, 得到化合物 7 (11 mg)。E4-9 (28 mg)经 Sephadex LH-20 柱层析, 以氯仿-甲醇(1 : 4)洗脱,

得到化合物 **8** (3 mg)。

#### 1.4 结构鉴定

**3 $\alpha$ -菠菜甾醇 (3 $\alpha$ -Spinasterol, 1)** 无色晶体; 分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O; ESI-MS  $m/z$ : 435 [M + Na]<sup>+</sup>, 413 [M + H]<sup>+</sup>, 413 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.13 (2H, dd,  $J$  = 14.9, 8.9 Hz, H-22, 23), 5.00 (1H, dd,  $J$  = 15.1, 8.7 Hz, H-7), 3.57 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-21), 0.90 (3H, d, H-26), 0.82 (3H, s, H-29), 0.80 (3H, d,  $J$  = 4.6 Hz, H-27), 0.78 (3H, s, H-19), 0.52 (3H, d, H-18); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  37.4 (C-1), 38.2 (C-2), 71.3 (C-3), 31.7 (C-4), 40.5 (C-5), 29.9 (C-6), 117.7 (C-7), 139.8 (C-8), 49.7 (C-9), 34.4 (C-10), 21.6 (C-11), 39.7 (C-12), 43.5 (C-13), 55.3 (C-14), 23.2 (C-15), 28.7 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 13.3 (C-19), 41.0 (C-20), 21.3 (C-21), 138.4 (C-22), 129.6 (C-23), 51.5 (C-24), 32.1 (C-25), 21.8 (C-26), 19.2 (C-27), 25.1 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献[11]报道一致。

**麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮 (Ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one, 2)** 黄色油状; 分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O; ESI-MS  $m/z$ : 415 [M + Na]<sup>+</sup>, 393 [M + H]<sup>+</sup>, 431 [M + K]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.58 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-7), 6.01 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-6), 5.71 (1H, s, H-4), 5.21 (2H, m, H-22, 23), 1.04 (3H, d,  $J$  = 6.7 Hz, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, s, H-18), 0.91 (3H, d,  $J$  = 6.9 Hz, H-28), 0.82 (6H, m, H-26, 27); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  34.4 (C-1, 2), 199.8 (C-3), 123.2 (C-4), 164.6 (C-5), 124.7 (C-6), 134.3 (C-7), 124.6 (C-8), 44.5 (C-9), 37.0 (C-10), 19.2 (C-11), 35.8 (C-12), 44.2 (C-13), 156.3 (C-14), 25.6 (C-15), 27.9 (C-16), 56.0 (C-17), 19.2 (C-18), 16.9 (C-19), 39.5 (C-20), 21.4 (C-21), 135.2 (C-22), 132.8 (C-23), 43.1 (C-24), 33.3 (C-25), 19.9 (C-26), 20.2 (C-27), 17.9 (C-28)。上述数据与文献[12]报道一致。

**(R)-de-O-Metillasiodiplodin (3)** 白色晶体; 分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>; ESI-MS  $m/z$ : 279 [M + H]<sup>+</sup>, 301 [M + Na]<sup>+</sup>, 579 [2M + Na]<sup>+</sup>, 595 [2M + K]<sup>+</sup>, 277 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  11.94 (1H, s, 15-OH), 6.25 (1H, d,  $J$  = 2.6 Hz, H-13), 6.20 (1H, d,  $J$  = 2.6 Hz, H-11), 5.15 (1H, m, H-3), 3.25 (1H, m, H-10 $\beta$ ), 2.48 (1H, m, H-10 $\alpha$ ), 1.91 (1H, m, H-4 $\beta$ ), 1.76 (1H, m, H-4 $\alpha$ ), 1.34 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-17); <sup>13</sup>C

NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  172.1 (C-1), 75.3 (C-3), 33.7 (C-4), 21.4 (C-5), 27.4 (C-6), 24.4 (C-7), 24.8 (C-8), 31.0 (C-9), 31.3 (C-10), 149.7 (C-11), 110.9 (C-12), 160.3 (C-13), 101.6 (C-14), 165.7 (C-15), 105.8 (C-16), 20.3 (C-17)。上述数据与文献[13]报道一致。

**4',5,7-三羟基二氢黄酮 (4',5,7-Trihydroxyflavanone, 4)** 黄色粉末; 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>; ESI-MS  $m/z$ : 273 [M + H]<sup>+</sup>, 311 [M + K]<sup>+</sup>, 545 [2M + H]<sup>+</sup>, 271 [M - H]<sup>-</sup>, 307.5 [M + Cl]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  12.15 (1H, s, 5-OH), 7.31 (2H, m, H-2', 6'), 6.79 (2H, m, H-3', 5'), 5.88 (2H, s, H-6, 8), 5.43 (1H, dd,  $J$  = 12.8, 2.9 Hz, H-2), 3.26 (1H, dd,  $J$  = 17.1, 12.8 Hz, H-3 $\alpha$ ), 2.68 (1H, dd,  $J$  = 17.1, 3.1 Hz, H-3 $\beta$ ); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  128.9 (C-1'), 128.4 (C-2', C-6'), 115.2 (C-3', C-5'), 157.8 (C-4'), 78.5 (C-2), 42.0 (C-3), 196.4 (C-4), 101.8 (C-4a), 163.0 (C-5), 95.8 (C-6), 166.7 (C-7), 95.0 (C-8), 163.5 (C-8a)。上述数据与文献[14]报道一致。

**大黄素 (Emodin, 5)** 黄色晶体; 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>; ESI-MS  $m/z$ : 271 [M + H]<sup>+</sup>, 293 [M + Na]<sup>+</sup>, 563 [2M + Na]<sup>+</sup>, 269 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  12.09 (2 $\times$ 1H, each, s, 2 $\times$ OH), 7.49 (1H, dd,  $J$  = 1.6, 0.6 Hz, H-5), 7.17 (1H, dd,  $J$  = 1.6, 0.8 Hz, H-7), 7.12 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-4), 6.59 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-2), 2.41 (3H, s, H-6); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  164.5 (C-1), 107.9 (C-2), 165.6 (C-3), 108.8 (C-4), 135.1 (C-4a), 120.5 (C-5), 148.3 (C-6), 124.1 (C-7), 161.4 (C-8), 108.9 (C-8a), 189.7 (C-9), 113.4 (C-9a), 181.4 (C-10), 132.8 (C-10a), 21.5 (6-CH<sub>3</sub>)。上述数据与文献[15]报道一致。

**6-乙基-5-羟基-2,7-二甲氧基-1,4-萘醌 (6-Ethyl-5-hydroxy-2,7-dimethoxy-1,4-naphthoquinone, 6)** 橙色晶体; 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>; ESI-MS  $m/z$ : 285 [M + Na]<sup>+</sup>, 301 [M + K]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  12.47 (1H, s, 5-OH), 7.22 (1H, s, H-8), 5.99 (1H, m, H-3), 3.95 (3H, s, OME-7), 3.88 (3H, s, OME-2), 2.71 (2H, q,  $J$  = 7.5 Hz, H-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.10 (3H, t,  $J$  = 7.5 Hz, H-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  179.9 (C-1), 160.8 (C-2), 109.5 (C-3), 190.2 (C-4), 160.7 (C-5), 127.8 (C-6), 162.6 (C-7), 103.2 (C-8), 109.2 (C-9), 130.1 (C-10), 16.5 (CH<sub>2</sub>), 13.1 (CH<sub>3</sub>), 56.4 (OME-2), 56.8 (OME-7)。上述数据与文献[16]报道

一致。

**$\omega$ -羟基大黄素 ( $\omega$ -Hydroxyemodin, 7)** 黄色粉末; 分子式为  $C_{15}H_{10}O_6$ ; ESI-MS  $m/z$ : 309 [M + Na]<sup>+</sup>, 595 [2M + Na]<sup>+</sup>, 285 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $C_5D_5N$ ):  $\delta$  12.52 (1H, s, 8-OH), 8.16 (1H, s, H-4), 7.71 (2H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-5), 7.70 (1H, s, H-2), 7.01 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-7), 5.01 (2H, s, H-11); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz,  $C_5D_5N$ ):  $\delta$  163.3 (C-1), 121.8 (C-2), 154.2 (C-3), 118.2 (C-4), 134.4 (C-4a), 110.5 (C-5), 167.9 (C-6), 109.2 (C-7), 166.3 (C-8), 110.1 (C-8a), 191.1 (C-9), 115.3 (C-9a), 182.6 (C-10), 136.6 (C-10a), 63.6 (C-11)。上述数据与文献[17]报道一致。

**Macrophorin A (8)** 白色固体; 分子式为  $C_{22}H_{32}O_4$ ; ESI-MS  $m/z$ : 383 [M + Na]<sup>+</sup>, 399 [M + K]<sup>+</sup>, 359 [M - H]<sup>-</sup>, 395.5 [M + Cl]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.92 (1H, m, H-2'), 4.80, 4.53 (2  $\times$  1H, each, s, H-12), 4.65 (1H, s, H-4'), 3.78 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-5'), 0.84 (3H, s, H-13), 0.78 (3H, s, H-14), 0.68 (3H, s, H-15); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  39.0 (C-1), 19.6 (C-2), 42.3 (C-3), 33.8 (C-4), 55.8 (C-5), 24.7 (C-6), 38.4 (C-7), 149.5 (C-8), 51.8 (C-9), 40.0 (C-10), 21.2 (C-11), 106.9 (C-12), 33.8 (C-13), 21.9 (C-14), 14.7 (C-15), 193.1 (C-1'), 121.5 (C-2'), 156.1 (C-3'), 66.0 (C-4'), 60.9 (C-5'), 61.4 (C-6'), 63.2 (C-7')。上述数据与文献[18]报道一致。

**Negunfurol (9)** 黄色油状; 分子式为  $C_{15}H_{26}O_3$ ; ESI-MS  $m/z$ : 277 [M + Na]<sup>+</sup>, 293 [M + K]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.87 (1H, ddd,  $J = 17.3, 10.7, 3.2$  Hz, H-2), 5.54 (2H, m, H-5, 6), 5.15 (1H, dd,  $J = 17.3, 1.3$  Hz, H-1 $\alpha$ ), 5.01 (1H, dd,  $J = 10.7, 0.9$  Hz, H-1 $\beta$ ), 3.72 (1H, td,  $J = 7.1, 2.8$  Hz, H-10), 2.17 (2H, m, H-4), 1.27 (3H, s, H-14), 1.22 (3H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-12), 1.17 (3H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-15), 1.08 (3H, d,  $J = 5.7$  Hz, H-13); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  112.0 (C-1), 145.0 (C-2), 72.8 (C-3), 45.3 (C-4), 122.4 (C-5), 140.3 (C-6), 82.9 (C-7), 38.0 (C-8), 26.6 (C-9), 85.6 (C-10), 71.4 (C-11), 27.3 (C-12), 24.3 (C-13), 27.3 (C-14), 27.6 (C-15)。上述数据与文献[19]报道一致。

**1-(3',5'-二甲氧基)苯基-2-(4''-羟基)苯基乙烷 [1-(3',5'-Dimethoxy)phenyl-2-(4''-hydroxy)phenylthane, 10]** 橙色黏性油状; 分子式为  $C_{16}H_{18}O_3$ ; ESI-MS  $m/z$ : 259 [M + H]<sup>+</sup>, 281 [M + Na]<sup>+</sup>, 297 [M +

K]<sup>+</sup>, 257 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.03 (2H, m, H-2'', 6''), 6.73 (2H, m, H-3'', 5''), 6.31 (2H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2', 6'), 6.30 (1H, m, H-4'), 3.75 (6H, s, OME-3', 5'), 2.81 (4H, m, H-1, 2); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  37.0 (C-1), 38.7 (C-2), 55.5 (OME-3', 5'), 144.4 (C-1'), 106.8 (C-2', 6'), 160.9 (C-3', 5'), 398.1 (C-4'), 134.1 (C-1''), 129.8 (C-2'', 6''), 115.3 (C-3'', 5''), 153.9 (C-4'')。以上数据与文献[20]报道一致。

## 2 结果和讨论

利用色谱柱层析分离手段, 从油茶果壳乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 经波谱数据分析, 它们的结构被鉴定为 3 $\alpha$ -菠菜甾醇 (1)、麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮 (2)、(R)-de-O-metillasiodiplodin (3)、4',5,7-三羟基二氢黄酮 (4)、大黄素 (5)、6-乙基-5-羟基-2,7-二甲氧基-1,4-萘醌 (6)、 $\omega$ -羟基大黄素 (7)、macrophorin A (8)、negunfurol (9)、1-(3',5'-二甲氧基)苯基-2-(4''-羟基)苯基乙烷 (10)。化合物 1~9 为首次从油茶中分离获得, 其中化合物 2、3、5~9 为首次从山茶属植物中分离得到。

相关文献报道, 3 $\alpha$ -菠菜甾醇 (1)有抗炎和细胞毒性, 对 HL-60 细胞的 IC<sub>50</sub> 为 6.5  $\mu$ g mL<sup>-1</sup>[21-22]。(R)-de-O-metillasiodiplodin (3)能有效抑制前列腺素合成、具有抗菌、抗肿瘤活性, 并且是胰脂肪酶的高效抑制剂和盐皮质激素受体的拮抗剂[23]。4',5,7-三羟基二氢黄酮 (4)有抗癌、抗突变、抗炎、抗动脉粥样硬化活性[24-27], 以及能抑制二甲基亚胺诱导的肝损伤[28]。大黄素 (5)具有利尿、抗炎、抗菌、抗病毒、抗肿瘤等多种药理活性[29]。 $\omega$ -羟基大黄素 (7)能增强免疫细胞对金黄色葡萄球菌的杀灭能力[30]。macrophorin A (8)具有潜在的抗真菌、抗菌和小鼠肿瘤细胞毒性[18]。negunfurol (9)对 HL-60 具有细胞毒性[19]。

本研究以油茶果壳为原料, 对其化学成分展开了系统分离与鉴定研究, 这有助于进一步丰富油茶中的化学物质, 且对于推进油茶果壳的进一步研究和开发利用具有积极意义。

## 参考文献

- [1] MA R, DING S J. Invigorating woody oil industry in China [J]. Agri Outlook, 2013, 9(10): 51-54. doi: 10.3969/j.issn.1673-3908.2013.10.

011.  
马榕, 丁声俊. 大力振兴中国木本油特色产业 [J]. 农业展望, 2013, 9(10): 51–54. doi: 10.3969/j.issn.1673-3908.2013.10.011.
- [2] HE G X, LI L S, XU L C, et al. Growth characteristic and function value of *Camellia oleifera* [J]. Jiangxi For Sci Techn, 2007, 15(4): 39–41. doi: 10.3969/j.issn.1006-2505.2007.04.013.  
贺桂先, 李林松, 徐林初, 等. 油茶的生长特性及其功能价值 [J]. 江西林业科技, 2007, 15(4): 39–41. doi: 10.3969/j.issn.1006-2505.2007.04.013.
- [3] ZHENG Q Q. The separation of active constituents from shell of *Oiltea camellia* and its inhibition on benign prostate hyperplasi [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 1–78.  
郑茜茜. 油茶蒲抑制良性前列腺增生活性成分的分离纯化及其作用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 1–78.
- [4] CHENG S P. Research on *Camellia oleifera* industry development of east Fujian Province [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2010: 1–53. doi: 10.7666/d.y1815719.  
程树平. 闽东油茶产业发展对策研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2010: 1–53. doi: 10.7666/d.y1815719.
- [5] CHEN Q P. Effects of functional factors in the hull of *Camellia oleifera* Abel. on obesity and dyslipidemia [D]. Hangzhou: Hangzhou University, 2011: 1–107.  
陈秋平. 油茶蒲减肥降脂功能因子研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 1–107.
- [6] CHEN Q P, JIANG T J, MA X F. Study on anti-obesity effects of water extracts from hull of *Camellia oleifera* Abel. [J]. J Chin Cereal Oil Assoc, 2011, 26(9): 66–69.  
陈秋平, 姜天甲, 马晓丰. 油茶蒲水提物的减肥作用 [J]. 中国粮油学报, 2011, 26(9): 66–69.
- [7] CHEN Y Q, KANG H Q, CHEN Q P, et al. Antioxidant activity of extracts from the fruit shell of *Camellia oleifera* [J]. Sci Silv Sin, 2011, 47(3): 20–24. doi: 10.11707/j.1001-7488.20110304.  
陈亚琪, 康海权, 陈秋平, 等. 油茶蒲提取物的抗氧化活性 [J]. 林业科学, 2011, 47(3): 20–24. doi: 10.11707/j.1001-7488.20110304.
- [8] ZHANG H F, DONG Y L, ZHANG Y. The research of gallic acid's  $\alpha$ -glycosidase inhibition and the hypoglycemic mechanism [J]. China Pharm, 2011, 20(21): 8–10. doi: 10.3969/j.issn.1006-4931.2011.21.004.  
张海凤, 董亚林, 张琰. 没食子酸对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶的抑制作用及其降糖机制研究 [J]. 中国药业, 2011, 20(21): 8–10. doi: 10.3969/j.issn.1006-4931.2011.21.004.
- [9] DAI T T. Studies on hypoglycemic effect of extract from fruit shell of *Camellia oleifera* Abel. [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011: 1–47.  
戴甜甜. 油茶蒲鞣质提取及其降血糖活性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 1–47.
- [10] LUO X W. The effects of ethanol extracts from fruit shell of *Camellia oleifera* Abel. on inhibiting 5 $\alpha$ -reductase and preventing prostate diseases [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011: 1–58.  
罗晓伟. 油茶蒲醇提物抑制 5 $\alpha$ -还原酶及对前列腺疾病的作用 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 1–58.
- [11] WANG A X, ZHANG Q, JIA Z J. A new furobenzopyranone and other constituents from *Anaphalis lacteal* [J]. Pharmazie, 2004, 59(10): 807–811. doi: 10.1002/chin.200505221.
- [12] WANG H Q, LIU C, FANG L H, et al. Studies on chemical constituents of Guizhi Fuling capsule (IV) [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2013, 44(11): 1386–1390. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.11.005.  
王洪庆, 刘超, 方莲花, 等. 桂枝茯苓胶囊化学成分研究(IV) [J]. 中草药, 2013, 44(11): 1386–1390. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.11.005.
- [13] de SOUSA L M, da S GOIS R W, LEMOS T L G, et al. Constituintes quimicos e avaliação da atividade antibacteriana de *Macroptilium lathyroides* (L.) Urb. (Fabaceae) [J]. Quím Nova, 2013, 36(9): 1370–1374. doi: 10.1590/S0100-40422013000900016.
- [14] NOBAKHT M, GRKOVIC T, TRUEMAN S J, et al. Chemical constituents of kino extract from *Corymbia torelliana* [J]. Molecules, 2014, 19(11): 17862–17871. doi: 10.3390/molecules191117862.
- [15] CHEN D J, WANG L, ZU X D, et al. Studies on the extraction of emodin and the analysis of structure by NMR [J]. J Nanjing Trad Chin Med Univ, 2010, 26(2): 126–129. doi: 10.3969/j.issn.1000-5005.2010.02.015.  
陈东军, 王磊, 祖晓冬, 等. 大黄素的高效提取及其 NMR 结构探索研究 [J]. 南京中医药大学学报, 2010, 26(2): 126–129. doi: 10.3969/j.issn.1000-5005.2010.02.015.
- [16] OTOMO N, SATO H, SAKAMURA S. Novel phytotoxins produced by the causal fungus of the shoot blight of larches [J]. Agri Biol Chem, 1983, 47(5): 1115–1119. doi: 10.1080/00021369.1983.10865757.
- [17] KHAMTHONG N, RUKACHAISIRIKUL V, TADPETCH K, et al. Tetrahydroanthraquinone and xanthone derivatives from the marine-derived fungus *Trichoderma aureoviride* PSU-F95 [J]. Arch Pharm Res, 2012, 35(3): 461–468. doi: 10.1007/s12272-012-0309-2.
- [18] SASSA T, ISHIZAKI A, NUKINA M, et al. Isolation and identification of new antifungal macrophorins E, F and G as malonyl meroterpenes from *Botryosphaeria berengeriana* [J]. Biosci Biotechn Biochem, 1986, 62(11): 2260–2262. doi: 10.1271/bbb.62.2260.
- [19] ZHENG C J, PU J, ZHANG H, et al. Sesquiterpenoids and nortriterpenoids from *Vitex negundo* [J]. Fitoterapia, 2012, 83(1): 49–54. doi:

- 10.1016/j.fitote.2011.09.012.
- [20] MIZUNO C S, MA G Y, KHAN S, et al. Design, synthesis, biological evaluation and docking studies of pterostilbene analogs inside PPAR $\alpha$  [J]. *Bioorg Med Chem*, 2008, 16(7): 3800–3808. doi: 10.1016/j.bmc.2008.01.051.
- [21] LUO L, LI Z Q, ZHANG L L, et al. The chemical constituents from *Pittosporum kerrii* Craib (I) [J]. *J Yunnan Univ (Nat Sci)*, 2013, 35(1): 83–86. doi: 10.7540/j.ynu.2012.12504.  
罗蕾, 李祖强, 张吕丽, 等. 羊脆木的化学成分研究(I) [J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2013, 35(1): 83–86. doi: 10.7540/j.ynu.2012.12504.
- [22] ZHOU C C, SUN X B, LIU J Y, et al. Anti-inflammatory effect of  $\alpha$ -spinasterol [J]. *Acta Pharm Sin*, 1985, 20(4): 257–261.  
周重楚, 孙晓波, 刘建勇, 等.  $\alpha$ -菠菜甾醇的抗炎作用 [J]. *药学学报*, 1985, 20(4): 257–261.
- [23] JIANG C S, ZHOU R, Gong J X, et al. Synthesis, modification, and evaluation of (*R*)-*de-O*-methylsiodiplodin and analogs as non-steroidal antagonists of mineralocorticoid receptor [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2011, 21(4): 1171–1175. doi: 10.1016/j.bmcl.2010.12.101.
- [24] SO F V, GUTHRIE N, CHAMBERS A F, et al. Inhibition of proliferation of estrogen receptor-positive MCF-7 human breast cancer cells by flavonoids in the presence and absence of excess estrogen [J]. *Cancer Lett*, 1997, 112(2): 127–133. doi: 10.1016/S0304-3835(96)04557-0.
- [25] CHOI J S, PARK K Y, MOON S H, et al. Antimutagenic effect of plant flavonoids in the *Salmonella* assay system [J]. *Arch Pharm Res*, 1994, 17(2): 71–75. doi: 10.1007/BF02974226.
- [26] RASO G M, MELI R, DI CARLO G, et al. Inhibition of inducible nitric oxide synthase and cyclooxygenase-2 expression by flavonoids in macrophage J774A.1 [J]. *Life Sci*, 2001, 68(8): 921–931. doi: 10.1016/S0024-3205(00)00999-1.
- [27] LEE C H, JEONG T S, CHOI Y, et al. Anti-atherogenic effect of citrus flavonoids, naringin and naringenin, associated with hepatic ACAT and aortic VCAM-1 and MCP-1 in high cholesterol-fed rabbits [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2001, 284(3): 681–688. doi: 10.1006/bbrc.2001.5001.
- [28] LEE M H, YOON S, MOON J O. The Flavonoid naringenin Inhibits dimethylnitrosamine-induced liver damage in rats [J]. *Biol Pharm Bull*, 2004, 27(1): 72–76. doi: 10.1248/bpb.27.72.
- [29] MA J X. Research progress on the pharmacological actions of emodin [J]. *J Qinghai Norm Univ (Nat Sci)*, 2011, 27(4): 48–51.  
马继雄. 大黄素药理作用研究进展 [J]. *青海师范大学学报(自然科学版)*, 2011, 27(4): 48–51.
- [30] DALY S M, ELMORE B O, KAVANAUGH J S, et al.  $\omega$ -hydroxyemodin limits *Staphylococcus aureus* quorum sensing-mediated pathogenesis and inflammation [J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 2015, 59(4): 2223–2235. doi: 10.1128/AAC.04564-14.