

# 黄背栎中的黄酮类化学成分研究

李钦<sup>1,2</sup>, 沈月毛<sup>2</sup>, 李萍<sup>1\*</sup> (1. 中国药科大学现代中药教育部重点实验室, 南京 210009; 2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204)

**摘要:**目的 研究黄背栎(*Quercus pannosa* Hand. -Mazz.) 中的黄酮类化学成分。方法 利用 Sephadex LH-20 及硅胶等柱色谱技术进行化合物的分离和纯化, 根据理化性质、光谱数据对其结构进行鉴定。结果 得到 5 个黄酮类化合物, 分别鉴定为 (+)-catechin (1), (-)-epicatechin (2), (2R,3R)-(-)-二氢槲皮素 3-O-β-D-葡萄糖苷 (3), (2R,3R)-(-)-二氢槲皮素 3-O-β-D-木糖苷 (4), chamaechromone (5)。结论 这 5 个化合物均为首次从黄背栎中分离得到。

**关键词:**黄背栎; 黄酮; 二氢黄酮醇; chamaechromone

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-2494(2008)05-0336-03

## Study on Five Flavanoids in Barks of *Quercus pannosa* Hand. -Mazz.

LI Qin<sup>1,2</sup>, SHEN Yue-mao<sup>2</sup>, LI Ping<sup>1\*</sup> (1. Key Laboratory of Modern Chinese Medicines and Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To investigate the chemical constituents of *Quercus pannosa* Hand. -Mazz.. **METHODS** The compounds were isolated and purified via silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography repeatedly and their structures were elucidated on the basis of spectroscopic evidences and physicochemical properties. **RESULTS** Five flavanoids were isolated and identified as (+)-catechin (1), (-)-epicatechin (2), (2R,3R)-(-)-dihydroquercetin 3-O-β-D-glucopyranoside (3), (2R,3R)-(-)-dihydroquercetin 3-O-β-D-xylopyranoside (4), chamaechromone (5) respectively. **CONCLUSION** All compounds are isolated from the plant for the first time.

**KEY WORDS:** *Quercus pannosa*; flavanoids; dihydroflavanol; chamaechromone

黄背栎(*Quercus pannosa* Hand. -Mazz.) 是壳斗科栎属高山栎组植物。其果实具有收敛、止血之功效, 在云南民间习用其治疗腹泻、痢疾等疾病。目前, 国内外的一些研究表明, 栎属植物具有广泛的生物活性。多数栎属植物具有抗氧化、抗菌消炎的作用<sup>[1]</sup>。我国栎属植物资源丰富, 有很多种为我国所特有(如高山栎组的多数种)<sup>[2]</sup>, 而国内对栎属植物的化学成分尚缺乏深入研究, 这极大地制约着我国栎属植物资源的开发和利用。笔者对黄背栎的化学成分进行了系统的研究, 从中分离得到了 5 个黄酮类化合物, 分别是 (+)-catechin (1), (-)-epicatechin (2), (2R,3R)-(-)-二氢槲皮素 3-O-β-D-葡萄糖苷 (3), (2R,3R)-(-)-二氢槲皮素 3-O-β-D-木糖苷 (4), chamaechromone (5), 这 5 个化合物均为首次从黄背栎中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker AM-400 及 DRX-500 核磁共振仪 (TMS 为内标); VG-Auto-Spec-3000 及 Thermo-

Finnigan LCQ-Advantage 质谱仪; Jasco DIP-370 digital polarimeter 微量旋光仪; Büchi R-114 旋转蒸发仪; BSZ-100 自动部分收集仪(上海青浦沪西仪器厂); SHZ-D(Ⅲ)型循环水式多用真空泵(巩义市予华仪器有限公司)。柱色谱填充剂(反相 C<sub>18</sub> 硅胶, Merck 公司); Sephadex LH-20 (Amershan 公司)。所用试剂均为分析纯。

黄背栎样品由昆明植物研究所的杨雪飞博士采集于云南中甸碧塔海, 经昆明植物研究所的周浙昆研究员鉴定为 *Quercus pannosa* Hand. -Mazz., 凭证标本存于昆明植物所植化室沈月毛课题组。

### 2 提取与分离

黄背栎根皮粗粉 1.7 kg, 用体积分数 95% 的乙醇热回流提取 3 次, 每次 4 h, 合并乙醇提取液后减压浓缩, 浓缩液依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。取乙酸乙酯部分 5 g 上 160 g 的反相 C<sub>18</sub> 硅胶柱, 用甲醇-水(1:0, 0.5 L; 70:30, 3 L; 50:50, 3 L; 30:70, 3 L; 0:1, 1 L; 每份 100 mL) 系统洗脱, 得到

作者简介: 李钦, 男, 在读博士生 \* 通讯作者: 李萍, 女, 教授, 博士生导师, 长江学者 Tel: (025)85391244 E-mail: liping2004@126.com

A<sub>1</sub> ~ A<sub>5</sub> 5 个部分。A<sub>2</sub> (1 500 mg) 部分经 Sephadex LH-20 柱色谱, 用 80% MeOH 洗脱得到 B<sub>1</sub> ~ B<sub>5</sub> 5 个部分。B<sub>1</sub> 部分再次经过 Sephadex LH-20 柱色谱, MeOH 洗脱得到化合物 1 (250 mg)。B<sub>2</sub> 部分经过反复的硅胶柱 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH 9:1) 及 Sephadex LH-20 柱 (MeOH) 色谱得到化合物 2 (93 mg) 和化合物 3 (123 mg)。B<sub>4</sub> 部分经硅胶柱 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH 12:1) 色谱得到化合物 4 (83 mg)。A<sub>3</sub> (800 mg) 部分上 84 g 的反相 C<sub>18</sub> 硅胶柱, 用甲醇-水 (55:45, 1 L; 50:50, 1.5 L; 45:55, 1 L; 0:1, 1 L; 每份 100 mL) 系统洗脱, 得到 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 4 个部分, C<sub>2</sub> (106 mg) 部分经硅胶柱 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH 15:1) 色谱得到化合物 5 (28 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶 (甲醇), mp 175 ~ 177 °C, FeCl<sub>3</sub> 反应阳性, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇溶液显色为鲜黄色。[α]<sub>D</sub><sup>18</sup> + 17.3° (MeOH, c 0.23)。ESI-MS: *m/z* 289 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.83 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2'), 6.75 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 6.71 (1H, dd, *J*<sub>2',6'</sub> = 1.6 Hz, *J*<sub>5',6'</sub> = 8.1 Hz, H-6'), 5.92 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 5.85 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 4.56 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.84 (1H, dd, *J*<sub>3,4α</sub> = 5.3 Hz, *J*<sub>4α,4β</sub> = 16.2 Hz, H-4α), 2.50 (1H, dd, *J*<sub>3,4β</sub> = 8.1 Hz, *J*<sub>4α,4β</sub> = 16.2 Hz, H-4β)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 82.8 (C-2), 68.7 (C-3), 28.4 (C-4), 156.8 (C-5), 95.5 (C-6), 157.7 (C-7), 96.3 (C-8), 157.5 (C-9), 100.8 (C-10), 132.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.2 (C-3'), 146.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.0 (C-6'), 与参考文献<sup>[3]</sup>对照, 鉴定其为 (+)-catechin。

化合物 2: 无色针晶 (甲醇), mp 176 ~ 178 °C, FeCl<sub>3</sub> 反应阳性, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇溶液显色为鲜黄色。[α]<sub>D</sub><sup>18</sup> - 65.6° (MeOH, c 0.31)。ESI-MS: *m/z* 289 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.82 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2'), 6.75 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 6.71 (1H, dd, *J*<sub>2',6'</sub> = 1.6 Hz, *J*<sub>5',6'</sub> = 8.1 Hz, H-6'), 5.91 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 5.85 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-6), 4.56 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.84 (1H, dd, *J*<sub>3,4α</sub> = 5.4 Hz, *J*<sub>4α,4β</sub> = 16.1 Hz, H-4α), 2.50 (1H, dd, *J*<sub>3,4β</sub> = 8.1 Hz, *J*<sub>4α,4β</sub> = 16.2 Hz, H-4β)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 82.9 (C-2), 68.9 (C-3), 28.5 (C-4), 157.0

(C-5), 95.7 (C-6), 157.9 (C-7), 96.5 (C-8), 157.6 (C-9), 100.8 (C-10), 132.4 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.3 (C-3'), 146.3 (C-4'), 116.2 (C-5'), 120.1 (C-6'), 与参考文献<sup>[3]</sup>对照, 鉴定其为 (-)-epicatechin。

化合物 3: 黄色针晶 (氯仿/甲醇 1:1), mp 169 ~ 171 °C, FeCl<sub>3</sub> 反应阳性, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇溶液显色为棕黄色。[α]<sub>D</sub><sup>18</sup> + 36° (MeOH, c 0.29)。ESI-MS: *m/z* 465 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.37 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2'), 7.08 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 6.88 (1H, dd, *J*<sub>2',6'</sub> = 1.9 Hz, *J*<sub>5',6'</sub> = 10.2 Hz, H-6'), 5.90 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 5.86 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 4.87 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1''), 4.56 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-2), 4.04 (1H, dd, *J* = 12.0, 1.0 Hz, H-6''a), 3.88 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-3), 3.68 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.5 Hz, H-6''b), 3.42 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'')。 <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 84.7 (C-2), 73.4 (C-3), 198.2 (C-4), 165.1 (C-5), 97.3 (C-6), 168.6 (C-7), 96.3 (C-8), 164.3 (C-9), 101.7 (C-10), 129.9 (C-1'), 116.8 (C-2'), 146.4 (C-3'), 148.8 (C-4'), 118.1 (C-5'), 124.6 (C-6'), 103.8 (C-1''), 74.7 (C-2''), 77.4 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.4 (C-6''), 与参考文献<sup>[4]</sup>对照, 鉴定其为 (2*R*, 3*R*)-( )-dihydroquercetin 3-*O*-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 4: 黄色针晶 (氯仿-甲醇 = 1:1), mp 160 ~ 162 °C, FeCl<sub>3</sub> 反应阳性, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇溶液显色为棕黄色。[α]<sub>D</sub><sup>18</sup> - 8.4° (MeOH, c 0.21)。ESI-MS: *m/z* 435 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ: 6.78 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.70 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd, *J*<sub>2',6'</sub> = 2.0 Hz, *J*<sub>5',6'</sub> = 10.5 Hz, H-6'), 5.89 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 5.87 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 5.43 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-2), 4.59 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1''), 4.05 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-3), 3.73 (1H, dd, *J* = 12.0, 1.0 Hz, H-5''a), 3.47 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''b)。 <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ: 82.7 (C-2), 73.6 (C-3), 194.2 (C-4), 165.2 (C-5), 97.4 (C-6), 169.1 (C-7), 96.3 (C-8), 163.2 (C-9), 102.3 (C-10), 128.0 (C-1'), 115.9 (C-2'), 147.5 (C-3'), 148.0 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.8 (C-6'), 103.3 (C-1''), 76.2 (C-2''), 77.6 (C-3''), 70.9 (C-4''), 66.2 (C-5''), 与参考文献<sup>[4]</sup>对照, 鉴定其为 (2*R*, 3*R*)-( )-dihydroquercetin 3-*O*-β-*D*-xylopyranoside。

# 镰形棘豆的化学成分研究( I )

杨欢<sup>1,2</sup>, 王栋<sup>1,2</sup>, 童丽<sup>3</sup>, 蔡宝昌<sup>1\*</sup> (1. 江苏省中药炮制重点实验室, 南京 210029; 2. 南京中医药大学药学院, 南京 210046; 3. 青海大学医学院, 西宁 810001)

**摘要:**目的 对藏药镰形棘豆的石油醚和氯仿萃取部分的化学成分进行研究。方法 使用硅胶柱色谱对这两个部分的化学成分进行分离和纯化, 通过理化方法、MS 和 NMR 对化合物进行鉴定。结果 从镰形棘豆的石油醚部分分离得到 3 个化合物, 经鉴定分别为正二十九烷(*n*-nonacosane, I)、花生酸(eicosanoic acid, II)和 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, III); 从氯仿部分分离得到 6 个化合物, 经鉴定分别为 5-羟基-7-甲氧基二氢黄酮(pinostrobin, IV)、2',4'-二羟基二氢查尔酮(2',4'-dihydroxy dihydrochalcone, V)、2',4'-二羟基查尔酮(2',4'-dihydroxy chalcone, VI)、5,7-二羟基二氢黄酮(pinocembrin, VII)、豆甾醇(stigmasterol, VIII)和 2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮(2'-hydroxy-4'-methoxy chalcone, IX)。结论 化合物 I, VIII 为首次从该植物中分离得到; 化合物 II, IV, VII 为首次从棘豆属中分离得到。

**关键词:** 镰形棘豆; 棘豆属; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-2494(2008)05-0338-03

## Studies on Chemical Constituents of *Oxytropis falcate* ( I )

YANG Huan<sup>1,2</sup>, WANG Dong<sup>1,2</sup>, TONG Li<sup>3</sup>, CAI Bao-chang<sup>1\*</sup> (1. Research Center of Quality Control Technique of Chinese Drugs of Jiangsu, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210029, China; 2. College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China; 3. Researching Center of Chinese Tibetan Medicine, Medical College of Qinghai University, Xining 810001, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To study the constituents in the herbal of *Oxytropis falcate*. **METHODS** Silica gel column chromatographic method was used to separate constituents whose structures were elucidated by EI-MS, NMR spectral data and physical and chemical properties. **RESULTS** Nine compounds were isolated and elucidated as *n*-nonacosane ( I ), eicosanoic acid ( II ),  $\beta$ -sitosterol ( III ), pinostrobin ( IV ), 2',4'-dihydroxy dihydrochalcone ( V ), 2',4'-dihydroxy chalcone ( VI ), pinocembrin ( VII ), stigmasterol ( VIII ) and 2'-hydroxy-4'-methoxy chalcone ( IX ). **CONCLUSION** Compound I and VIII are isolated from *Oxytropis falcate* for the first time,

化合物 5: 黄色针晶(氯仿-甲醇 = 1:1), mp 178~180 °C, FeCl<sub>3</sub> 反应阳性, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇溶液显色为红色。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> + 109.8° (MeOH, c 0.29)。ESI-MS: *m/z* 541 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 Hz, acetone-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.15 (1H, s, H-2), 7.23 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-27, 31), 7.13 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-21, 25), 6.55 (1H, d, *J* = 11.9 Hz, H-12), 6.27 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.16 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 5.84 (1H, s, H-18)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, acetone-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 156.9 (C-2), 121.8 (C-3), 181.8 (C-4), 163.2 (C-5), 99.7 (C-6), 165.7 (C-7), 94.4 (C-8), 158.5 (C-9), 105.3 (C-10), 54.2 (C-11), 48.4 (C-12), 204.2 (C-13), 106.2 (C-14), 164.9 (C-15), 96.1 (C-16), 165.1 (C-17), 96.1 (C-18), 164.9 (C-19), 134.7 (C-20), 130.5 (C-21), 115.6 (C-22), 156.4 (C-23), 115.6 (C-24), 130.5 (C-25), 135.6

(C-26), 129.6 (C-27), 115.7 (C-28), 156.3 (C-29), 115.7 (C-30), 129.6 (C-31), 与参考文献<sup>[5]</sup>对照, 鉴定其为 chamaechromone。

## REFERENCES

- [1] GULLUCE M, ADIGUZEL A, OGUTCU H, et al. Antimicrobial effects of *Quercus ilex* L. extract [J]. *Phytother Res*, 2004, 18 (3): 208-211.
- [2] ZHOU Z K, PU C X, CHEN W Y. Relationships between the distributions of *Quercus secheterobalanus* (Fagaceae) and uplift of Himalayas [J]. *Adv Earth Sci* (地球科学进展), 2003, 18: 884-890.
- [3] ANNA G, JOZEF K. Tea constituents (*Camellia sinensis* L.) as antioxidants in lipid systems [J]. *Trends Food Sci Tech*, 2005, 16: 351-358.
- [4] BEATE B, PETER W. Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids, and lignans from riesling wine and screening for antioxidant activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49: 2788-2798.
- [5] JIN C, MICHECHICH R G, DANESHTALAB M. Flavonoids from *Stellera chamaejasme* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 505-508.

(收稿日期: 2006-11-01)

作者简介: 杨欢, 男, 博士研究生 \* 通讯作者: 蔡宝昌, 男, 教授, 博士生导师 Tel: (025) 86798281 E-mail: becai@hotmail.com