

## 黄背栎的脂溶性化学成分研究



LI Qin

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, 江苏 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, 云南 昆明 650204)

**摘 要:** 对黄背栎的化学成分进行了研究, 利用凝胶(Sephadex LH-20)及硅胶等柱色谱技术分离得到了 6 个化合物, 经理化及光谱方法分别鉴定为熊果酸 28-O- $\beta$ -D-吡喃木糖基(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(I), 吡喃木糖基(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基熊果酸 28-O-甲酯(II), 木栓酮(III),3-羟基-16-木栓酮(IV), 5-羟甲基-2-呋喃甲醛(V),  $\beta$ -谷甾醇(VI)。这 6 个化合物均为首次从黄背栎中分离得到。**关键词:** 黄背栎; 三萜; 化学成分

中图分类号: TQ91

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2008)01-0092-03

Lipophilic Components from the Bark 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, Ministry of Education 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, CAS, Kunming 650204, China)

**Abstract:** Chemical constituents of *Quercus pannosa* Hand. -Mazz. were studied. Eight 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. They were identified as ursolic acid 28-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranoside (I), 3-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ursolic acid 28-O-methyl ester (II), friedelin (III), 3-hydroxy-16-friedelanone (IV), 5-(hydroxymethyl)furan-2-carbaldehyde (V),  $\beta$ -sitosterol (VI). All compounds were isolated from this plant for the first time.**Key words:** *Quercus pannosa* Hand. -Mazz.; triterpenoids; chemical constituents

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。作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 6 个化合物,分别是熊果酸 28-O- $\beta$ -D-吡喃木糖基(1 $\rightarrow$ )- $\beta$ -D-吡喃-葡萄糖苷(I),吡喃木糖基(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基熊果酸 28-O-甲酯(II),木栓酮(III), 3-羟基-16-木栓酮(IV), 5-羟甲基-2-呋喃甲醛(V),  $\beta$ -谷甾醇(VI),这 6 个化合物均为首次从黄背栎中分离得到。

## 1 仪器与材料

## 1.1 材料

样品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黄背栎(*Quercus pannosa* Hand. -Mazz.)的根的韧皮部,凭证标本存于昆明植物所植化室。

收稿日期:2007-08-10

作者简介:李 钦(1978-),男,河南南阳人,博士,从事天然药物的活性成分研究

\* 通讯作者:李 萍,教授,博士生导师,从事生药的活性成分与质量控制方面的研究;E-mail:liping2004@126.com。

## 1.2 仪器与试剂

Bruker AM-400 及 DRX-500 核磁共振仪, 二甲基亚砷 (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。柱色谱所用的填充剂, 反相  $C_{18}$  硅胶是 Merck 公司的产品, Sephadex LH-20 是 Amershan 公司的产品, 硅胶 G 及薄层层析用 GF<sub>254</sub> 硅胶板均由青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。

## 2 实验方法与结果

### 2.1 提取与分离

黄背栎根皮粗粉 1.7 kg, 用 95% (体积分数) 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 用 160 g 的反相  $C_{18}$  硅胶柱处理, 用甲醇-水系统梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 及硅胶等反复柱色谱层析, 得到化合物 I、II、III、IV、V 和 VI。

### 2.2 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶 (甲醇), FAB MS:  $m/z$  749 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 Hz)  $\delta$ : 0.81, 0.96, 1.01, 1.12, 1.17, 1.26, 1.54 (each 3H, s, 7 × CH<sub>3</sub>), 5.20 (1H, d,  $J$  = 6.3 Hz, glc 1'-H)。<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 Hz)  $\delta$ : 38.8 (C-1), 27.3 (C-2), 78.4 (C-3), 38.8 (C-4), 54.3 (C-5), 18.4 (C-6), 33.0 (C-7), 40.4 (C-8), 47.7 (C-9), 37.0 (C-10), 24.5 (C-11), 127.1 (C-12), 139.1 (C-13), 43.5 (C-14), 28.2 (C-15), 25.4 (C-16), 48.3 (C-17), 52.8 (C-18), 41.1 (C-19), 38.8 (C-20), 30.7 (C-21), 36.7 (C-22), 28.2 (C-23), 15.5 (C-24), 16.3 (C-25), 17.2 (C-26), 23.3 (C-27), 178.0 (C-28), 17.4 (C-29), 21.3 (C-30), 103.8 (glc C-1'), 72.7 (glc C-2'), 88.3 (glc C-3'), 69.1 (glc C-4'), 73.8 (glc C-5'), 63.8 (glc C-6'), 106.4 (xyl C-1''), 75.5 (xyl C-2''), 77.7 (xyl C-3''), 71.2 (xyl C-4''), 67.6 (xyl C-5'')。与参考文献 [3~4] 对照, 鉴定其为熊果酸 28-O- $\beta$ -D-吡喃木糖基 (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (ursolic acid 28-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

化合物 II: 无色针晶, FAB MS:  $m/z$  763 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 Hz)  $\delta$ : 0.83, 0.96, 1.05, 1.12, 1.15, 1.28, 1.57 (each 3H, s, 7 × CH<sub>3</sub>), 5.37 (1H, d,  $J$  = 6.8 Hz, glc 1'-H)。<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 Hz)  $\delta$ : 39.0 (C-1), 28.1 (C-2), 85.7 (C-3), 38.9 (C-4), 56.5 (C-5), 18.4 (C-6), 32.3 (C-7), 41.1 (C-8), 48.3 (C-9), 38.1 (C-10), 23.8 (C-11), 126.0 (C-12), 138.5 (C-13), 43.0 (C-14), 29.3 (C-15), 26.6 (C-16), 48.8 (C-17), 52.0 (C-18), 39.6 (C-19), 39.1 (C-20), 30.6 (C-21), 36.8 (C-22), 28.5 (C-23), 15.3 (C-24), 16.2 (C-25), 17.4 (C-26), 24.0 (C-27), 176.3 (C-28), 17.6 (C-29), 21.4 (C-30), 103.7 (glc C-1'), 72.1 (glc C-2'), 87.9 (glc C-3'), 68.9 (glc C-4'), 73.2 (glc C-5'), 62.9 (glc C-6'), 106.5 (xyl C-1''), 75.6 (xyl C-2''), 77.8 (xyl C-3''), 71.4 (xyl C-4''), 67.7 (xyl C-5''), 58.4 (-OCH<sub>3</sub>)。与参考文献 [3~4] 对照, 鉴定其为吡喃木糖基 (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基熊果酸 28-O-甲酯 (3-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ursolic acid 28-O-methyl ester)。

化合物 III: 无色柱状结晶 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应为阳性。EI MS  $m/z$  (%): 426 (M<sup>+</sup>, 19.6), 411 (7.7), 341 (4.5), 302 (17.0), 273 (29.7), 246 (16.8), 232 (17.3), 231 (16.9), 218 (24.6), 205 (32.6), 179 (29.5), 163 (29.7), 137 (31.9), 125 (68.0), 123 (64.8), 109 (65.8), 95 (79.6), 81 (61.9), 69 (100)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 Hz)  $\delta$ : 0.70, 0.85, 0.93, 0.98, 0.99, 1.03, 1.16 (each 3H, s, 7 × CH<sub>3</sub>) 及 0.86 (3H, d,  $J$  = 6.8, 23-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 Hz)  $\delta$ : 22.3 (C-1), 41.5 (C-2), 213.1 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.3 (C-6), 18.2 (C-7), 53.1 (C-8), 37.5 (C-9), 59.5 (C-10), 35.6 (C-11), 30.5 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.4 (C-15), 36.0 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.3 (C-19), 28.2 (C-20), 32.8 (C-21), 39.3 (C-22), 6.8

(C-23), 14.7(C-24), 18.0(C-25), 20.3(C-26), 18.7(C-27), 32.1(C-28), 35.0(C-29), 31.8(C-30)。与参考文献[5]对照, 鉴定其为木栓酮(friedelin)。

化合物IV: 无色柱状结晶(甲醇), Liebermann-Burchard 反应为阳性。FAB MS  $m/z$  (%):  $m/z$  443 [M-H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 Hz)  $\delta$ : 0.93(3H, d,  $J=6.6$  Hz, 23-CH<sub>3</sub>), 0.84, 0.94, 0.94, 0.99, 0.99, 1.00, 1.17(each 3H, s, 7  $\times$  CH<sub>3</sub>), 3.54(1H, m, 3-H)。<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125 Hz)  $\delta$ : 20.1(C-1), 35.0(C-2), 71.4(C-3), 52.2(C-4), 38.4(C-5), 41.3(C-6), 18.7(C-7), 53.2(C-8), 37.8(C-9), 59.2(C-10), 35.5(C-11), 30.6(C-12), 39.2(C-13), 39.8(C-14), 50.2(C-15), 220.1(C-16), 43.6(C-17), 42.8(C-18), 36.0(C-19), 28.1(C-20), 31.7(C-21), 32.3(C-22), 10.8(C-23), 17.5(C-24), 18.1(C-25), 30.0(C-26), 15.9(C-27), 32.8(C-28), 35.3(C-29), 32.1(C-30)。与参考文献[4]对照, 鉴定其为3-羟基-16-木栓酮(3-hydroxy-16-friedelanone)。

化合物V: 无色糖浆状物质, 放置后呈现棕黄色。EI-MS  $m/z$  127 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz)  $\delta$ : 7.16(1H, d,  $J=3.2$ , H-3), 6.44(1H, d,  $J=3.2$ , H-4), 4.62(2H, s, CH<sub>2</sub>), 9.46(1H, s, CHO); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 Hz)  $\delta$ : 152.0(C-2), 123.3(C-3), 109.9(C-4), 160.9(C-5), 57.2(CH<sub>2</sub>), 177.7(CHO)。与参考文献[6]对照, 鉴定其为5-羟甲基-2-呋喃甲醛(5-(hydroxymethyl) furan-2-carbaldehyde)。

化合物VI: 白色针状结晶(甲醇), 易溶于氯仿、甲醇。mp 140 ~ 142 °C, 茴香醛-硫酸显紫红色。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 500 Hz)  $\delta$ : 5.35(1H, t, H-6), 3.52(1H, m, H-3), 0.68(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.82(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.84(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.86(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.91(3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.00(3H, s, CH<sub>3</sub>)。化合物VI与 $\beta$ -sitosterol标准品共薄层, 结果一致, 与 $\beta$ -sitosterol标准品混合后熔点不下降, IR谱与标准谱对照一致, 与参考文献[7]对照, 鉴定其为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

### 3 结论

从黄背栎中分离得到了6个化合物, 经理化和光谱分析鉴定了其结构分别为熊果酸28-O- $\beta$ -D-吡喃木糖基(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(I), 吡喃木糖基(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基熊果酸28-O-甲酯(II), 木栓酮(III), 3-羟基-16-木栓酮(IV), 5-羟甲基-2-呋喃甲醛(V),  $\beta$ -谷甾醇(VI), 这6个化合物均为首次从黄背栎中分离得到。

#### 参考文献:

- [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] 周浙昆, 普春霞, 陈文允. 青藏高原隆起和高山栎组(壳斗科)分布的关系[J]. *地球科学进展*, 2003, 18(6): 884-890.
- [3] 汪豪, 范春林, 王蓓, 等. 中药地肤子的三萜和皂苷成分研究[J]. *中国天然药物*, 2003, 1(9): 134-136.
- [4] 王英, 陈四宝, 倪洁, 等. 亮叶杨桐的化学成分研究[J]. *中国药科大学学报*, 2003, 34(5): 407-409.
- [5] 袁久志, 孙启时. 麻栎叶的化学成分研究[J]. *沈阳药科大学学报*, 1999, 16(1): 60-62.
- [6] ANNA G, JOZEF K. Tea constituents (*Camellia sinensis* L.) as antioxidants in lipid systems [J]. *Trends Food Sci Tech*, 2005, 16: 351.
- [7] 张朝凤, 张紫佳, 张勉, 等. 大果飞娥藤的化学成分研究[J]. *中国药学杂志*, 2006, 41(2): 1460-1462.