

柞树皮化学成分研究

王金兰, 姚 佳, 刘继梅, 李 军, 赵 明, 张树军

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘 要: 目的 研究柞树 *Quercus mongolica* 树皮的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和高效液相色谱等分离纯化, 依据理化性质及波谱数据分析进行结构鉴定。结果 从柞树皮中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为蒲公英赛酮(1)、蒲公英赛醇(2)、20 β -羟基-达玛烷-23(24)-烯-3-酮(3)、20(*S*), 24(*S*)-dihydroxydammar-26-en-3-one(4)、熊果酸乙酯(5)、羽扇豆醇(6)、谷甾酮(7)、异刺树醇 isofouquierol(8)、没食子酸(9)、5, 6, 7, 4'-四羟基二氢黄酮(10)、花旗松素(11)、东莨菪内酯(12)、山柰酚(13)、 β -谷甾醇(14)、(-)-开环异落叶松树脂酚(15)、古柯二醇(16)、(-)-表儿茶素(17)、胡萝卜苷(18)、(-)-表松脂醇(19)、水杨酸(20)。结论 化合物 4、7、8 为首次从该属植物中分离得到, 1、2、5、6 和 11 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 柞树; 蒲公英赛酮; 蒲公英赛醇; 熊果酸乙酯; 羽扇豆醇; 花旗松素; 高根二醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)21-3062-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.21.005

Chemical constituents from barks of *Quercus mongolica*

WANG Jin-lan, YAO Jia, LIU Ji-mei, LI Jun, ZHAO Ming, ZHANG Shu-jun

Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the barks of *Quercus mongolica*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified on the base of silica gel column chromatography and HPLC method. The structural elucidation was performed according to the physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Twenty compounds were isolated and identified as taraxerone (1), taraxerol (2), 20 β -hydroxydammar-23-en-3-one (3), 20(*S*), 24(*S*)-dihydroxydammar-26-en-3-one (4), ursolic acid acetate (5), lupeol (6), β -sitosterone (7), isofouquierol (8), gallic acid (9), 5, 6, 7, 4'-tetrahydroxyflavanone (10), taxifolin (11), scopoletin (12), kaempferol (13), β -sitosterol (14), secoisolariciresinol (15), erythrodiol (16), (-)-epicatechin (17), daucosterol (18), (-)-epipinoresinol (19), and salicylic acid (20). **Conclusion** Compounds 1, 2, 5, 6, and 11 are isolated from this plant for the first time, and compounds 4, 7, and 8 are isolated from the plants of *Quercus* L. for the first time.

Key words: *Quercus mongolica* Fisch.; taraxerone; taraxerol; ursolic acid acetate; lupeol; taxifolin; scopoletin

柞树 *Quercus mongolica* Fisch. 又名蒙古栎, 为壳斗科栎属常绿大灌木或落叶乔木, 耐瘠薄、耐干旱, 喜温凉气候和中性至酸性土壤, 我国主要分布在东北、内蒙古、华东、华北、西北等地, 资源十分丰富, 其树叶、树皮、果实等均可入药, 有治疗痢疾、肠炎、消化不良、支气管炎、痈肿、痔疮等功效, 用于治疗细菌性痢疾、小儿消化不良、黄疸、痈肿、痔疮等症^[1]。为进一步开发柞树植物资源, 在前期对柞树叶、树枝化学成分进行研究^[2-3]的基础上, 本实验对柞树皮乙醇浸出液正己烷萃取物和醋酸乙酯萃取物的化学成分进行了研究, 从中分离得

到 20 个化合物, 分别鉴定为蒲公英赛酮(taraxerone, 1)、蒲公英赛醇(taraxerol, 2)、20 β -羟基-达玛烷-23(24)-烯-3-酮(20 β -hydroxydammar-23-en-3-one, 3)、20(*S*), 24(*S*)-dihydroxydammar-26-en-3-one(4)、熊果酸乙酯(ursolic acid acetate, 5)、羽扇豆醇(lupeol, 6)、谷甾酮(β -sitosterone, 7)、异刺树醇 isofouquierol(8)、没食子酸(gallic acid, 9)、5, 6, 7, 4'-四羟基二氢黄酮(5, 6, 7, 4'-tetrahydroxyflavanone, 10)、花旗松素(taxifolin, 11)、东莨菪内酯(scopoletin, 12)、山柰酚(kaempferol, 13)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 14)、(-)-开环异落叶松树脂酚

收稿日期: 2014-07-11

作者简介: 王金兰(1964—), 女, 辽宁朝阳人, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事生药化学成分及生物活性方面的研究。

E-mail: jinlwang@163.com

(secoisolariciresinol, **15**)、高根二醇 (erythrodiol, **16**)、(-)-表儿茶素 [(-)-epicatechin, **17**]、胡萝卜苷 (daucosterol, **18**)、(-)-表松脂醇 [(-)-epipinoresinol, **19**]、水杨酸 (salicylic acid, **20**)。其中, 化合物 **4**、**7**、**8** 为首次从该属植物中分离得到, **1**、**2**、**5**、**6** 和 **11** 为首次从该植物中分离得到; 化合物 **14**~**20** 与柞树枝化学成分相同。

1 仪器与材料

X—6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Bruker AM—400 型核磁共振波谱仪 (Bruker 公司); 高校液相色谱仪: HITACHI L—7100 输液泵, HITACHI L—3350 视差折光检测器, GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-ODS Φ (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m) 不锈钢柱; 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂产品), 薄层色谱硅胶板 (烟台化工厂生产); 醋酸乙酯、正己烷、正丁醇、甲醇等有机溶剂为分析纯。

柞树皮于 2010 年 9 月 20 日采于黑龙江省伊春市, 经齐齐哈尔大学植物学教授沙伟鉴定为壳斗科栎属植物柞树 *Quercus mongolica* Fisch. 的树皮, 标本 (QM-20100920) 收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的柞树皮 7.8 kg 剪碎, 每次用 28 L 无水乙醇浸泡 4 d 后滤过, 重复 5 次, 合并浸泡液浓缩至约 1.0 L, 加入 1 L 水混悬, 依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取 5 次, 合并相同溶剂萃取液浓缩至恒定质量, 得正己烷萃取物 58.2 g、醋酸乙酯萃取物 144.8 g、正丁醇萃取物 85.2 g。

取正己烷萃取物 31.9 g, 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 98:2 (1.6 L)、95:5 (2.0 L)、7:3 (3.0 L)、100%醋酸乙酯 (3.3 L) 洗脱, 以 100 mL 为单位接收流出液, 根据 TLC 跟踪分析结果合并相同流分, 浓缩得到 7 个部分 (F1~F7)。其中 F2 (1.2 g) 用醋酸乙酯重结晶得到化合物 **1** (220.1 mg)。F4 (9.7 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到 6 个部分 (F4-1~F4-6)。F4-6 (447 mg) 用硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **2** (750.3 mg)、**3** (56.2 mg)、**4** (20.4 mg)、**5** (210.5 mg)。F4-4 (965.7 mg) 用硅胶柱色谱分离, 得到 6 个部分 (F4-4-1~F4-4-6)。F4-4-5 (370.7 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为 100%甲醇, 体积流量 4.0 mL/min) 分离, 得到化合物 **6** (54.1 mg, t_R =23.51 min), **7** (64.2 mg, t_R =

28.07 min)。F5 (7.1 g) 进行硅胶柱色谱分离, 得到 4 个部分 (F5-1~F5-4)。F5-2 (5.9 g) 进行硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **14** (300.3 mg)。F5-3 (795 mg) 进行硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **8** (150.4 mg)。F7 (6.4 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到 4 个部分 (F7-1~F7-4)。F7-2 (3.2 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到 4 个部分 (F7-2-1~F7-2-4)。其中 F7-2-3 (865.4 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 6:4, 体积流量 4.0 mL/min) 分离, 得到化合物 **9** (266.8 mg, t_R =11.5 min)。

取醋酸乙酯萃取物 30.0 g, 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 5:5 (4 L)、100%醋酸乙酯 (4 L)、醋酸乙酯-甲醇 6:4 (4 L)、100%甲醇 (2 L) 进行洗脱, 以 100 mL 为单位接收流出液, 根据 TLC 跟踪监测分析结果合并相同流分浓缩, 得到 7 个部分 (f1~f7)。f2 (2.3 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **10** (5.1 mg)。f2-4 (798.6 mg) 用硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **12** (170.6 mg)。f3 (2.9 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到 4 个部分 (f3-1~f3-4)。f3-2 (1.3 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **11** (131.2 mg)。f3-3 (153.9 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 6:4, 体积流量 4.0 mL/min) 分离, 得到化合物 **15** (51.2 mg, t_R =22.36 min)。f4 (2.7 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **16** (621.1 mg)。f5 (14.8 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **17** (1.6 g)。f6 (5.3 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到 5 个部分 (f6-1~f6-5)。其中 f6-1 (256.8 mg) 用醋酸乙酯重结晶得到化合物 **18** (45.3 mg)。f6-4 (545.2 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 3:7, 体积流量 4.0 mL/min) 分离, 得到化合物 **19** (32.1 mg, t_R =19.36 min) 和 **20** (41.3 mg, t_R =27.87 min)。f7 (1.9 g) 用硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **13** (57.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 243~245 $^{\circ}$ C。[α] $_D^{20}$ +12.8 $^{\circ}$ (c 0.5, MeOH)。 1 H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.56 (1H, dd, J =7.8, 3.0 Hz, H-15), 1.14 (3H, s, H-27), 1.09 (3H, s, H-23), 1.08 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-30), 0.83 (3H, s, H-28); 13 C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 217.6 (C-3), 157.5 (C-14), 117.1 (C-15), 55.8 (C-5), 49.0 (C-4, 9), 48.9 (C-18), 40.9 (C-19), 38.8 (C-8), 38.3 (C-10), 38.1 (C-1), 37.7 (C-13), 37.6 (C-17), 36.9 (C-16), 35.4

(C-7, 12), 34.5 (C-2), 33.6 (C-22, 29), 33.0 (C-21), 30.6 (C-26), 29.9 (C-28), 28.8 (C-20), 26.0 (C-23), 25.5 (C-27), 21.4 (C-24), 21.3 (C-30), 19.9 (C-6), 17.4 (C-11), 14.8 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为蒲公英赛酮。

化合物 **2**: 白色针状结晶(氯仿), mp 278~279 °C。[α]_D²⁰ -40.8° (c 0.5, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.53 (1H, dd, J = 8.3, 3.1 Hz, H-15), 3.19 (1H, dd, J = 11.3, 4.1 Hz, H-3), 2.01 (1H, dt, J = 12.7, 3.1 Hz, H-19), 1.91 (1H, dd, J = 14.4, 2.8 Hz, H-18), 1.09 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-25), 0.93 (3H, s, H-29), 0.91 (6H, s, H-23, 30), 0.82 (3H, s, H-28), 0.80 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 158.1 (C-14), 116.9 (C-15), 79.1 (C-3), 55.5 (C-5), 49.3 (C-18), 44.3 (C-9), 41.3 (C-19), 40.0 (C-4), 38.8 (C-8), 37.7 (C-10, 17), 37.6 (C-13), 36.7 (C-16), 35.8 (C-12), 35.1 (C-7), 33.7 (C-1, 21), 33.4 (C-29), 33.1 (C-22), 30.0 (C-26), 29.8 (C-28), 28.8 (C-20), 28.0 (C-23), 27.1 (C-2), 25.9 (C-27), 21.3 (C-30), 18.8 (C-6), 17.5 (C-11), 15.4 (C-24, 25)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为蒲公英赛醇。

化合物 **3**: 白色针状结晶(醋酸乙酯), mp 171~172 °C。[α]_D²⁰ +10° (c 0.5, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.12 (1H, t, J = 7.0 Hz, H-24), 2.45 (2H, m, H-2), 1.59 (3H, s, H-26), 1.52 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-21), 0.98 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-28), 0.90 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-19), 0.79 (3H, s, H-30), 1.15~1.97 (20H, m, H-1, 5~7, 9, 11~13, 15~17, 19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 218.1 (C-3), 131.7 (C-25), 124.8 (C-24), 75.5 (C-20), 55.3 (C-5), 51.6 (C-14), 49.3 (C-9), 48.7 (C-17), 47.3 (C-4), 42.2 (C-13), 41.8 (C-22), 40.5 (C-8), 39.8 (C-1), 36.8 (C-10), 34.6 (C-7), 34.1 (C-2), 31.0 (C-15), 28.3 (C-28), 27.6 (C-14), 25.7 (C-26), 25.2 (C-12), 23.5 (C-21), 22.3 (C-23), 22.2 (C-29), 21.9 (C-11), 19.6 (C-6), 17.7 (C-27), 17.3 (C-30), 15.9 (C-18), 15.4 (C-19)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 20 β -羟基-达玛烷-23(24)-烯-3-酮。

化合物 **4**: 白色针状结晶(醋酸乙酯), mp 178~180 °C。[α]_D²⁰ +67.2° (c 0.5, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.03 (1H, t, J = 6.8 Hz, H-24), 3.61 (1H, m, H-12), 2.50 (2H, m, H-2), 1.70 (3H, s, H-26),

1.64 (3H, s, H-27), 1.21 (3H, s, H-21), 1.08 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-28), 1.03 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-30), 1.15~2.20 (20H, m, H-1, 5~7, 9, 11, 13, 15~17, 22, 23); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 217.8 (C-3), 132.0 (C-25), 124.8 (C-24), 74.6 (C-20), 70.6 (C-12), 55.3 (C-5), 53.3 (C-17), 51.6 (C-14), 49.3 (C-9), 48.0 (C-13), 47.4 (C-4), 39.7 (C-1, 8), 36.8 (C-10), 34.3 (C-22), 34.2 (C-7), 34.1 (C-2), 31.5 (C-15), 30.9 (C-11), 27.0 (C-28), 26.7 (C-21), 25.7 (C-26), 22.3 (C-23), 21.0 (C-29), 19.6 (C-6), 17.7 (C-27), 16.7 (C-30), 15.9 (C-18), 15.4 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 20(S), 24(S)-dihydroxydammar-26-en-3-one。

化合物 **5**: 无色针状晶体(甲醇), mp 213.1~215 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.24 (1H, s, H-12), 4.49 (1H, t, J = 7.4 Hz, H-3), 2.05 (3H, s, -OAc), 1.25 (6H, s, H-23, 24), 1.07 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-27), 0.86 (6H, d, J = 6.9 Hz, H-29, 30), 0.76 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 183.6 (C-28), 170.6 (-OAc), 137.5 (C-13), 125.7 (C-12), 79.1 (C-3), 52.5 (C-5, 18), 47.9 (C-17), 47.4 (C-9), 41.9 (C-14), 39.5 (C-8), 38.9 (C-4, 19), 38.8 (C-1, 20), 37.7 (C-10), 36.7 (C-22), 33.0 (C-7), 30.6 (C-21), 28.0 (C-2, 23), 27.9 (C-15), 24.0 (C-16), 23.5 (C-11, 27), 21.2 (C-30), 20.9 (-OAc), 18.1 (C-6), 17.0 (C-29), 16.7 (C-26), 15.5 (C-25), 14.1 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **5** 为熊果酸乙酯。

化合物 **6**: 白色粉末(醋酸乙酯), mp 212~215 °C; [α]_D²⁰ +18.4 (c 0.5, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.68 (1H, brs, H-29a), 4.56 (1H, brs, H-29b), 3.20 (1H, dd, J = 6.2, 5.0 Hz, H-3), 2.38 (1H, dt, J = 15.1, 6.8 Hz, H-19), 1.68 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-28), 0.97 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-26), 0.83 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-24), 0.76 (3H, s, H-23); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 151.0 (C-20), 109.3 (C-29), 79.0 (C-3), 55.3 (C-5), 50.4 (C-9), 48.3 (C-18), 47.8 (C-19), 43.0 (C-17), 42.8 (C-14), 40.8 (C-8), 40.0 (C-22), 38.9 (C-4), 38.7 (C-1), 38.0 (C-13), 37.2 (C-10), 35.6 (C-16), 34.3 (C-7), 29.8 (C-21), 28.0 (C-23), 27.4 (C-1, 15), 25.1 (C-12), 20.9 (C-11), 19.3 (C-30), 18.3 (C-6), 18.0 (C-28), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 15.4 (C-24), 14.5 (C-27)。以上数

据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为羽扇豆醇。

化合物 **7**: 无色针状结晶(正己烷-醋酸乙酯 **7**: **3**), mp 63~65 °C; $[\alpha]_D^{20} +97.6^\circ$ (*c* 0.5, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.71 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26), 0.83 (3H, brs, H-27), 0.85 (3H, t, *J* = 7.5 Hz, H-29), 0.91 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 1.17 (3H, s, H-19), 5.72 (1H, brs, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 199.6 (C-3), 171.7 (C-5), 123.7 (C-4), 56.0 (C-17), 55.9 (C-14), 53.8 (C-9), 45.8 (C-24), 42.4 (C-13), 38.6 (C-12), 38.2 (C-10), 36.1 (C-8), 35.7 (C-1), 35.6 (C-20), 34.0 (C-2, 22), 32.9 (C-6), 32.0 (C-7), 29.1 (C-25), 28.2 (C-16), 26.1 (C-23), 24.2 (C-15), 23.1 (C-28), 21.0 (C-11), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 18.7 (C-21), 17.4 (C-18), 12.0 (C-19, 29)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为谷甾酮。

化合物 **8**: 白色块状结晶(甲醇), mp 83~86 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.76 (1H, m, H-23), 5.63 (1H, m, H-24), 3.20 (1H, dd, *J* = 16.0, 6.4 Hz, H-3), 2.19 (2H, dd, *J* = 8.6, 6.0 Hz, H-22), 1.32 (3H, s, H-26), 1.32 (3H, s, H-27), 1.12 (3H, s, H-21), 0.97 (3H, s, H-28), 0.96 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, s, H-19), 0.84 (3H, s, H-30), 0.77 (3H, s, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 138.0 (C-24), 126.0 (C-23), 79.0 (C-3), 75.3 (C-20, 25), 55.8 (C-5), 50.6 (C-9), 50.3 (C-14), 50.1 (C-17), 43.3 (C-22), 42.4 (C-13), 40.3 (C-8), 39.0 (C-4), 38.9 (C-1), 37.0 (C-10), 35.2 (C-7), 31.1 (C-15), 28.0 (C-26), 27.5 (C-28), 27.3 (C-27), 25.4 (C-21), 25.0 (C-12), 24.8 (C-2, 16), 21.5 (C-11), 18.2 (C-6), 16.4 (C-19), 16.2 (C-30), 15.5 (C-29), 15.4 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 isofouquierol。

化合物 **9**: 白色针晶(甲醇), mp 236~238 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.91 (2H, s, H-3, 7), 8.86 (1H, s, 5-OH), 9.18 (2H, s, 4, 6-OH), 12.26 (1H, brs, H-1), 与对照品没食子酸混合熔点不降低, 共薄层 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **9** 为没食子酸。

化合物 **10**: 黄色针晶(甲醇), mp 164~165 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.33 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 5.90 (1H, s, H-8), 5.35 (1H, dd, *J* = 12.8, 3.2 Hz, H-2), 3.08 (1H, dd, *J* = 13.2, 12.8 Hz, H-3a), 2.70 (1H, dd, *J* =

13.2, 3.2 Hz, H-3b)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为 5, 6, 7, 4'-四羟基二氢黄酮。

化合物 **11**: 黄色粉末(甲醇), mp 219~220 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.76 (1H, s, H-2'), 6.83 (2H, m, H-5', 6'), 5.91 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-8), 5.88 (1H, s, H-6), 4.92 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-3), 4.49 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-2); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 83.7 (C-2), 72.2 (C-3), 197.0 (C-4), 163.9 (C-5), 95.9 (C-6), 167.3 (C-7), 95.0 (C-8), 163.0 (C-9), 100.4 (C-10), 128.5 (C-1'), 114.7 (C-2'), 144.9 (C-3'), 145.7 (C-4'), 114.5 (C-5'), 119.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为花旗松素。

化合物 **12**: 淡黄色针晶(醋酸乙酯), mp 203~205 °C, 紫外灯下呈亮蓝色荧光。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.27 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 7.60 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4), 6.92 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-8), 6.15 (1H, s, -OH), 3.96 (3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为东莨菪内酯。

化合物 **13**: 黄色针晶(甲醇), mp 279~280 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 10.12 (1H, s, 3-OH), 9.41 (1H, s, 4'-OH), 8.06 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **13** 为山柰酚。

化合物 **14**: 无色针状结晶(醋酸乙酯), mp 128~130 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, brd, *J* = 4.8 Hz, H-6), 3.54 (1H, dt, *J* = 9.6, 4.8 Hz, H-3), 1.01 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-21), 0.86 (3H, t, *J* = 8.0 Hz, H-26), 0.84 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-28), 0.81 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.68 (3H, s, H-19), 0.90~2.50 (29H, m, H-1, 2, 4, 7~9, 11, 12, 14~17, 20, 22~25, 27)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **14** 为 β -谷甾醇。

化合物 **15**: 白色固体(醋酸乙酯), mp 135~137 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.80 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5, 5'), 6.63 (2H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6, 6'), 6.58 (2H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2, 2'), 4.12 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-9a, 9'a), 3.55 (2H, dd, *J* = 11.6 Hz, H-9b, 9'b), 2.73 (2H, dd, *J* = 10.0, 8.0 Hz, H-7a, 7'a), 2.66 (2H, dd, *J* = 10.0, 6.8 Hz, H-7b, 7'b), 1.86 (2H,

m, H-8, 8'), 7.30 (2H, s, 4, 4'-OH), 5.50 (2H, brs, 9, 9'-OH), 3.80 (6H, s, 3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **15** 为 (-)-开环异落叶松树脂酚。

化合物 **16**: 白色针晶(甲醇), mp 180~182 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.78 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-26), 0.88 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-24), 0.99 (3H, s, H-23), 1.16 (3H, s, H-27), 5.19 (1H, t, *J* = 3.5 Hz, H-12), 3.55 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-28a), 3.21 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-28b), 3.22 (1H, m, H-3)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **16** 为高根二醇。

化合物 **17**: 淡黄色颗粒晶体(醋酸乙酯-甲醇 7:3), mp 238~239 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.88 (1H, s, H-2'), 6.64 (2H, s, H-5', 6'), 5.88 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 5.70 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 4.72 (1H, s, H-2), 3.99 (1H, d, *J* = 3.3 Hz, H-3), 2.67 (1H, d, *J* = 4.5, 16.4 Hz, H-4a), 2.46 (1H, dd, *J* = 3.6, 16.4 Hz, H-4b)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **17** 为(-)-表儿茶素。

化合物 **18**: 白色粉末(甲醇), mp 280~288 °C,¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.35 (1H, dd, *J* = 5.2, 2.0 Hz, H-6), 4.23 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 3.52 (1H, dddd, *J* = 8.4, 8.4, 4.4, 4.4 Hz, H-3), 3.70~2.98 (6H, m, H-2'~6'), 0.96 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-21), 0.84 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 0.65 (3H, s, H-18)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **18** 为胡萝卜苷。

化合物 **19**: 无色颗粒状晶体(正己烷-醋酸乙酯 7:3), mp 138~139 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.96 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 6.91 (3H, m, H-2, 5, 5'), 6.84 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, H-6), 6.79 (1H, ddd, *J* = 8.1, 1.8, 0.7 Hz, H-6'), 5.58 (1H, s, 4/4'-OH), 5.56 (1H, s, 4'/4-OH), 4.86 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-7'), 4.43 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-7), 4.12 (1H, dd, *J* = 9.3, 1.0 Hz, H-9a), 3.92 (3H, s, H-10'), 3.91 (3H, s, H-10), 3.80~3.88 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.29~3.36 (2H,

m, H-9'a, 8'), 2.87~2.94 (1H, m, H-8)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **19** 为 (-)-表松脂醇。

化合物 **20**: 无色针晶(甲醇), mp 158~159 °C,¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.79 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 7.51 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-4), 6.95 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.91 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **20** 为水杨酸。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 科学技术出版社. 1996.
- [2] 姚佳, 张中伟, 宋鑫, 等. 柞树枝化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2012, 28(6): 30-32.
- [3] 张树军, 宋鑫, 姚佳, 等. 柞树叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(6): 665-670.
- [4] Zhang N, Li N, Sun Y N. Diacylglycerol compounds from barks of *Betula platyphylla* with inhibitory activity against acyltransferase [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(2): 164-167.
- [5] Asakawa J, Kasai R, Yamasaki K, et al. ¹³C NMR study of ginseng sapogenins and their related dammarane type triterpenes [J]. *Tetrahedron*, 1977, 33(15): 1935-1939.
- [6] Malinovskaya G V, Novikov V L, Denisenko V A, et al. A new triterpene from the leaves of *Betula mandschurica* [J]. *Chem Nat Comp*, 1980, 16(3): 257-261.
- [7] 王蓓, 梅文莉, 左文建, 等. 白花地胆草的抗菌活性成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2012, 20(4): 413-417.
- [8] Chang Y C, Chang F R, Wu Y C. The constituents of *Lindera glauca* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2000, 47(2): 373-380.
- [9] Pakhathirathien C, Karalai C, Ponglimanont C, et al. Dammarane triterpenes from the hypocotyls and fruits of *Ceriops tagal* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(12): 1787-1789.
- [10] Jayaprakasam B, Daum A G, Gunasekar D, et al. Dihydroechioidinin, a flavanone from *Andrographis echinoides* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(5): 935-937.
- [11] 王振中, 王成, 李家春, 等. 桂枝茯苓胶囊化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 856-858.
- [12] 马良, 王欢, 王金兰, 等. 狼毒大戟地上部分化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2012, 28(6): 27-29.