

## 白桦树皮中 1 个新的降三萜

赵英楠<sup>1,2</sup>, 赵明<sup>1,2\*</sup>, 李军<sup>1,2</sup>, 时志春<sup>1,2</sup>, 王金兰<sup>1,2</sup>, 王丹<sup>1,2</sup>, 孙立秋<sup>1,2</sup>, 张树军<sup>1,2</sup>

1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 黑龙江省工业大麻加工技术创新中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

**摘要:** 目的 研究白桦 *Betula platyphylla* 树皮的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及 HPLC 等色谱技术进行分离纯化, 通过理化性质与波谱数据分析鉴定结构。结果 从白桦树皮的醋酸乙酯萃取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 (17 $\alpha$ ,20R)-20,29-二羟基-28-降羽扇豆-3,7,16-三酮 (1)、12 $\beta$ ,20 $\beta$ -二羟基-达玛烷-24-烯-3-酮 (2)、5-甲氧基-1,7-双 (4',4''-羟基苯基)-庚烷-3-酮 (3)、(2S)-4-对羟基苯基-2-丁醇 (4)、对羟基苯丙醇 (5)、对羟基苯乙醇 (6)、反式肉桂酸 (7)、儿茶素 (8)、3,5-二羟基-1,7-双 (4',4''-羟基苯基)-庚烷 (9)、胡萝卜苷 (10)。结论 化合物 1 为未见报道的新化合物, 命名为白桦素 B, 化合物 3、5、7、9 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 白桦树; 降三萜; 白桦素 B; 二芳基庚烷; 对羟基苯丙醇; 反式肉桂酸; 3,5-二羟基-1,7-双 (4',4''-羟基苯基)-庚烷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)20-6152-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.20.003

## A new nortriterpene from barks of *Betula platyphylla*

ZHAO Ying-nan<sup>1,2</sup>, ZHAO Ming<sup>1,2</sup>, LI Jun<sup>1,2</sup>, SHI Zhi-chun<sup>1,2</sup>, WANG Jin-lan<sup>1,2</sup>, WANG Dan<sup>1,2</sup>, SUN Li-qiu<sup>1,2</sup>, ZHANG Shu-jun<sup>1,2</sup>

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. Heilongjiang Industrial Hemp Processing Technology Innovation Center, Qiqihar 161006, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the barks of *Betula platyphylla*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and HPLC, and its structure were identified by their spectral data and physicochemical properties analysis. **Results** Ten compounds were isolated from *B. platyphylla*, which were identified as (17 $\alpha$ ,20R)-20,29-dihydroxy-28-norlupane-3,7,16-trione (1), 12 $\beta$ ,20 $\beta$ -dihydroxy-dammar-24-ene-3-one (2), 5-methoxy-1,7-bis (4',4''-dihydroxyphenyl)-hept-3-one (3), (2S)-4-(4-hydroxyphenyl)-2-butanol (4), *p*-hydroxyl-phenylpropanol (5), *p*-hydroxyl-phenethyl alcohol (6), *trans*-cinnamic acid (7), catechin (8), 3,5-dihydroxy-1,7-bis (4', 4''-dihydroxyphenyl)-heptane (9), and daucosterol (10). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, named betulin B. Compounds 3, 5, 7, 9 are isolated from *B. platyphylla* for the first time.

**Key words:** *Betula platyphylla* Suk.; nortriterpene; betulin B; diarylheptanoids; *p*-hydroxyl-phenylpropanol; *trans*-cinnamic acid; 3,5-dihydroxy-1,7-bis (4', 4''-dihydroxyphenyl)-heptane

白桦 *Betula platyphylla* Suk. 为桦木科桦木属落叶乔木<sup>[1]</sup>, 又名桦树、桦木和桦皮树等, 是北温带常见树种, 在我国东北、西北广泛分布<sup>[2]</sup>, 其树皮为民间常用药。据《本草纲目》记载:“桦, 味苦, 气平, 无毒。乳痈腐烂, 以年久桦皮烧灰冲酒, 日服一钱可愈”。白桦树皮也有用于治疗黄疸、痢疾、疥疮等疾病的记载。近年来国内外学者对白桦树皮

研究表明其提取物具有抗菌、抗病毒、抗肿瘤、调血脂、利胆和保肝等药理作用<sup>[3]</sup>。为进一步开发利用白桦树皮资源, 本研究在前期研究<sup>[4]</sup>的基础上, 从白桦树皮甲醇提取液醋酸乙酯萃取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 (17 $\alpha$ ,20R)-20,29-二羟基-28-降羽扇豆-3,7,16-三酮 [(17 $\alpha$ ,20R)-20,29-dihydroxy-28-norlupane-3,7,16-trione, 1]、12 $\beta$ ,20 $\beta$ -二

收稿日期: 2021-04-04

基金项目: 黑龙江省属高等学校基本科研业务费项目 (135309301, 135109207); 齐齐哈尔大学研究生创新科研项目 (YJSCX2019027)

作者简介: 赵英楠 (1996—), 男, 硕士, 助教, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: 13846983107@163.com

\*通信作者: 赵明 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: qqhrzhaoming@163.com

羟基-达玛烷-24-烯-3-酮 (12 $\beta$ ,20 $\beta$ -dihydroxy-dammar-24-ene-3-one, **2**)、5-甲氧基-1,7-双(4',4''-羟基苯基)-庚烷-3-酮 [5-methoxy-1,7-bis(4',4''-dihydroxyphenyl)-hept-3-one, **3**]、(2*S*)-4-对羟基苯基-2-丁醇 [(2*S*)-4-(4-hydroxyphenyl)-2-butanol, **4**]、对羟基苯丙醇 (*p*-hydroxypl-benzyl propanol, **5**)、对羟基苯乙醇 (*p*-hydroxypl-benzyl alcohol, **6**)、反式肉桂酸(*trans*-cinnamic acid, **7**)、儿茶素(catechin, **8**)、3,5-二羟基-1,7-双(4',4''-羟基苯基)-庚烷 [3,5-dihydroxy-1,7-bis(4',4''-dihydroxyphenyl)-heptane, **9**]、胡萝卜苷(daucosterol, **10**)，其中，化合物**1**是未见报道的新化合物，命名为白桦素B。化合物**3**、**5**、**7**、**9**为首次从该植物中分离得到。

### 1 材料与仪器

X-6 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-600 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司, TMS 为内标); AUTOPOL V 型旋光仪(美国鲁道夫公司); Xevo QTOF 质谱仪(美国 Waters 公司); 圆二色谱仪(J-1500 CD 光谱仪, 日本分光株式会社); 半制备高压液相色谱仪(日本日立公司, LC-6AD 泵, Shodex RI SE-61 视差折光检测器); PREP-SIL 不锈钢色谱柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5  $\mu$ m); 柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品; 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产。有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其他试剂为分析纯。

白桦树皮于2018年4月采自齐齐哈尔市克山林场, 切碎后室内阴干, 经齐齐哈尔大学张树军教授鉴定为白桦树 *B. platyphylla* Suk.。标本(BPS-201804)收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

### 2 提取与分离

干燥的白桦树皮 4.7 kg, 用甲醇 26 L 室温浸泡 3 d 后滤过, 重复 3 次, 合并甲醇浸提液浓缩至小体积加水混悬, 依次用二氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取 4 次, 合并相同溶剂萃取液并减压浓缩至恒定质量, 得到二氯甲烷萃取物 136.0 g、醋酸乙酯萃取物 134.8 g、正丁醇萃取物 89.9 g。

取醋酸乙酯萃取物 30.5 g, 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(7:3、3:7)和醋酸乙酯-甲醇(9:1、6:4、3:7)洗脱, 经 TLC 检测合并相同流分, 浓缩得到 13 个组分(F1~F13)。F7(408.5 mg)经反复重结晶, 得到化合物**1**(10.5 mg), 母液用正相高效液相色谱分离, 流动相正己烷-醋酸乙酯(65:35, 体积流量 4 mL/min), 得到化合物**2**

(4.8 mg,  $t_R$ =8.49 min)、**3**(7.1 mg,  $t_R$ =10.96 min)、**4**(24.6 mg,  $t_R$ =12.15 min)。F8(260.1 mg)用正相高效液相色谱分离, 流动相正己烷-醋酸乙酯(60:40, 体积流量 4 mL/min)得到化合物**5**(1.1 mg,  $t_R$ =19.54 min)、**6**(1.1 mg,  $t_R$ =20.47 min)、**7**(1.0 mg,  $t_R$ =28.26 min)。F9(1.6 g)经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(6:4)、醋酸乙酯、甲醇洗脱, 经 TLC 检测合并相同流分, 浓缩得到 6 个组分(F9-1~F9-6)。F9-2(778.0 mg)用正相高效液相色谱分离(正己烷-醋酸乙酯 60:40, 体积流量 4 mL/min)得到化合物**8**(3.7 mg,  $t_R$ =33.75 min)、**9**(46.6 mg,  $t_R$ =44.32 min)。F12(7.6 g)经反复重结晶, 得到化合物**10**(3.5 mg)。

### 3 结构鉴定

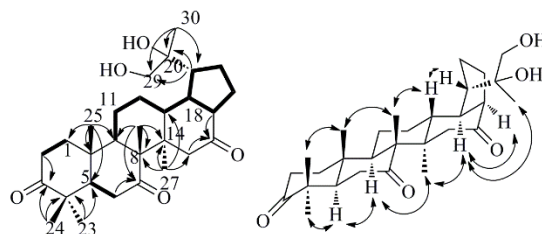
化合物**1**: 白色针晶(甲醇), mp 231~233  $^{\circ}$ C;  $[\alpha]_D^{25} + 15.4^{\circ}$  ( $c$  0.1, MeOH); HR-ESI-MS  $m/z$ : 473.328 1  $[M+H]^+$  (计算值 473.326 7), 推得分子式为  $C_{29}H_{44}O_5$ 。 $^1H$ -NMR 谱(表 1)中, 在  $\delta$  3.19 (1H, dd,  $J=10.0, 5.2$  Hz) 和  $\delta$  3.06 (1H, dd,  $J=10.0, 5.2$  Hz) 各给出 1 个含氧亚甲基的质子信号,  $\delta$  1.26 (3H, s), 1.12 (3H, s), 1.01 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.90 (3H, s) 给出 6 个单峰甲基信号。 $^{13}C$ -NMR 谱(表 1)中, 给出了 29 个碳的信号, 其中  $\delta$  215.8, 215.3, 213.7 给出 3 个酮羰基信号,  $\delta$  73.9, 68.0 给出 2 个连氧碳, 剩余 24 个均为饱和碳。依据该结果初步推测可能为降三萜类化合物。由 HMBC 谱可知, H-23 ( $\delta$  0.95) 和 H-24 ( $\delta$  0.95) 与 C-3 ( $\delta$  215.3), C-4 ( $\delta$  47.1), C-5 ( $\delta$  52.7), C-23 ( $\delta$  25.6), C-24 ( $\delta$  20.9) 相关, 由此证明存在偕二甲基结构单元。H-25 ( $\delta$  1.12) 与 C-1 ( $\delta$  38.5), C-5 ( $\delta$  52.7), C-9 ( $\delta$  51.1), C-10 ( $\delta$  37.0) 相关。H-26 ( $\delta$  1.26) 与 C-7 ( $\delta$  213.7), C-8 ( $\delta$  54.8), C-9 ( $\delta$  51.1), C-14 ( $\delta$  45.9) 相关。H-27 ( $\delta$  0.90) 与 C-8 ( $\delta$  54.8), C-13 ( $\delta$  38.5), C-14 ( $\delta$  45.9), C-15 ( $\delta$  45.2) 相关。H-30 ( $\delta$  1.01) 与 C-19 ( $\delta$  49.4), C-20 ( $\delta$  73.9), C-29 ( $\delta$  68.0) 相关; H-29 ( $\delta$  3.19, 3.06) 与 C-19 ( $\delta$  49.4), C-20 ( $\delta$  73.9), C-30 ( $\delta$  24.8) 相关, 由此证明存在邻二羟基结构单元。进一步推测出其 19 位烯丙基双键被氧化的类羽扇豆烷型五环三萜。H-17 (2.31) 与 C-13 ( $\delta$  38.5), C-16 ( $\delta$  215.8), C-18 ( $\delta$  45.6), C-21 ( $\delta$  26.5), C-22 ( $\delta$  31.3) 相关, 由此推测该结构为 28 去甲的类羽扇豆烷型五环三萜。H-2 ( $\delta$  2.63, 2.31) 与 C-1 ( $\delta$  38.5), C-3 ( $\delta$  215.3), C-4 ( $\delta$  47.1), C-10 ( $\delta$  37.0) 相关; H-6 ( $\delta$  2.82, 1.92) 与 C-5

表1 化合物1的核磁共振波谱数据 (600/150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)Table 1 NMR data of compound 1 (600/150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)

碳位	$\delta_C$	$\delta_H$
1	38.4 (t)	$\alpha$ 1.46 (1H, m), $\beta$ 1.99 (1H, m)
2	34.0 (t)	$\alpha$ 2.31 (1H, m), $\beta$ 2.63 (1H, m)
3	215.3 (s)	
4	47.1 (s)	
5	52.7 (d)	1.53 (1H, m)
6	38.0 (t)	$\alpha$ 2.82 (1H, brd, $J = 14.2$ Hz) $\beta$ 1.92 (1H, brd, $J = 14.2$ Hz)
7	213.7 (s)	
8	54.8 (s)	
9	51.1 (d)	1.65 (1H, m)
10	37.0 (s)	
11	21.2 (t)	$\alpha$ 1.46 (1H, m), $\beta$ 1.58 (1H, m)
12	27.0 (t)	$\alpha$ 0.95 (1H, m), $\beta$ 1.80 (1H, m)
13	38.4 (d)	1.65 (1H, m)
14	45.9 (s)	
15	45.2 (t)	$\alpha$ 2.87 (1H, d, $J = 14.3$ Hz) $\beta$ 2.46 (1H, d, $J = 14.3$ Hz)
16	215.8 (s)	
17	54.4 (d)	2.31 (1H, m)
18	45.6 (d)	1.99 (1H, m)
19	49.4 (d)	2.04 (1H, m)
20	73.9 (s)	
21	26.5 (t)	$\alpha$ 1.65 (1H, m), $\beta$ 1.76 (1H, m)
22	31.3 (t)	$\alpha$ 1.65 (1H, m), $\beta$ 1.78 (1H, m)
23	25.6 (q)	0.95 (3H, s)
24	20.9 (q)	0.95 (3H, s)
25	15.4 (q)	1.12 (3H, s)
26	15.6 (q)	1.26 (3H, s)
27	15.2 (q)	0.90 (3H, s)
28		
29	68.0 (t)	3.19 (1H, dd, $J = 10.0, 5.2$ Hz) 3.06 (1H, dd, $J = 10.0, 5.2$ Hz)
30	24.8 (q)	1.01 (3H, s)

( $\delta$  52.7), C-7 ( $\delta$  213.7), C-10 ( $\delta$  37.0) 相关; H-11 ( $\delta$  1.58, 1.46) 与 C-8 ( $\delta$  54.8), C-9 ( $\delta$  51.1), C-13 ( $\delta$  38.5) 相关; H-18 ( $\delta$  1.99) 与 C-12 ( $\delta$  27.0), C-13 ( $\delta$  38.5), C-17 ( $\delta$  54.4), C-19 ( $\delta$  49.4), C-20 ( $\delta$  73.9), C-21 ( $\delta$  26.5), C-22 ( $\delta$  31.3) 相关; H-19 ( $\delta$  2.04) 与 C-12 ( $\delta$  27.0), C-17 ( $\delta$  54.4), C-18 ( $\delta$  45.6), C-20 ( $\delta$  73.9), C-21 ( $\delta$  26.5), C-22 ( $\delta$  31.3) 相关; H-15 ( $\delta$  2.87, 2.46) 与 C-8 ( $\delta$  54.8), C-13 ( $\delta$  38.5), C-16 ( $\delta$  215.8), C-17 ( $\delta$  54.4), C-27 ( $\delta$  15.2) 相关; H-21 ( $\delta$

1.76, 1.65) 与 C-20 ( $\delta$  73.9) 相关; H-22 ( $\delta$  1.78, 1.65) 与 C-16 ( $\delta$  215.8) 相关; 由此可以推测化合物1的平面结构为 20,29-二羟基-28-降羽扇豆-3,7,16-三酮 (图1)。

图1 化合物1主要的 HMBC (H→C)、NOESY (H↔H) 和 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (—) 相关Fig. 1 Key HMBC (H→C), NOESY (H↔H) and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (—) correlations of compound 1

在 NOESY (图1) 中, H-23 ( $\delta$  0.95) 与 H-5 ( $\delta$  1.53) 相关; H-5 ( $\delta$  1.53) 与 H-9 ( $\delta$  1.65) 相关; H-9 ( $\delta$  1.65) 与 H-27 ( $\delta$  0.90) 相关; H-27 ( $\delta$  0.90) 与 H-18 ( $\delta$  1.99) 相关; H-18 ( $\delta$  1.99) 与 H-17 ( $\delta$  2.31) 相关; H-24 ( $\delta$  0.95) 与 H-25 ( $\delta$  1.12) 相关; H-25 ( $\delta$  1.12) 与 H-26 ( $\delta$  1.26) 相关; H-26 ( $\delta$  1.26) 与 H-13 ( $\delta$  1.65) 相关; H-13 ( $\delta$  1.65) 与 H-19 ( $\delta$  2.04) 相关; 由此可以证明化合物1的 A/B, B/C, C/D 环为反式稠合, D/E 环为顺式稠合, 这与羽扇豆烷型五环三萜的 A/B, B/C, C/D, D/E 环均为反式稠合有所差异。H-18 ( $\delta$  1.99) 与 H-30 ( $\delta$  1.01) 相关, 由此可以证明其侧链位于  $\alpha$  位。将化合物1与 Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> 试剂混合后进行 ICD 测试, 谱图 303 nm 处提示为负 Cotton 效应, 根据 Sneath 规则<sup>[5-7]</sup>最终确定化合物1结构中 C-20 位的绝对构型为 20 (*R*)。故最终将化合物1鉴定为 (17 $\alpha$ ,20*R*)-20,29-二羟基-28-降羽扇豆-3,7,16-三酮。

化合物2: 白色针状结晶(醋酸乙酯), mp 189~191 °C; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.18 (1H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-24), 3.61 (1H, td,  $J = 10.2, 4.8$  Hz, H-12), 2.52 (1H, m, H-2a), 2.51 (1H, m, H-2b), 2.17 (1H, m, H-1a), 2.05 (1H, m, H-22), 1.97 (1H, m, H-1b), 1.85 (2H, m, H-11), 1.76 (1H, t,  $J = 10.6$  Hz, H-5), 1.70 (3H, s, H-26), 1.64 (3H, s, H-27), 1.60~1.24 (13H, s, H-6, 7, 9, 13, 15, 16, 17, 22), 1.21 (3H, s, H-21), 1.08 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-28), 1.01 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 217.8 (C-3), 132.1

(C-25), 124.8 (C-24), 74.8 (C-20), 70.7 (C-12), 55.3 (C-5), 53.3 (C-17), 51.6 (C-14), 49.4 (C-9), 48.0 (C-13), 47.4 (C-4), 39.8 (C-1), 39.7 (C-8), 36.8 (C-10), 34.3 (C-2), 34.1 (C-7), 34.0 (C-22), 31.5 (C-15), 31.0 (C-11), 27.2 (C-28), 26.7 (C-21), 26.5 (C-16), 25.8 (C-26), 22.4 (C-23), 21.0 (C-29), 19.7 (C-6), 17.8 (C-27), 16.8 (C-30), 16.0 (C-18), 15.4 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 12 $\beta$ ,20 $\beta$ -二羟基-达玛烷-24-烯-3-酮。

化合物 **3**: 淡黄色脂状物;  $[\alpha]_D^{25} + 21.6^\circ$  (*c* 0.1, MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.04~7.02 (4H, m, H-2', 2'', 6', 6''), 6.75~6.73 (4H, m, H-3', 3'', 5', 5''), 3.68 (1H, m, H-5), 3.30 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.82 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-1), 2.72 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-2), 2.68 (1H, dd, *J* = 15.8, 7.1 Hz, H-4a), 2.58 (2H, m, H-7), 2.43 (1H, dd, *J* = 15.8, 5.2 Hz, H-4b), 1.74 (1H, m, H-6a), 1.69 (1H, m, H-6b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 208.9 (C-3), 153.8 (C-4''), 153.7 (C-4'), 134.0 (C-1''), 133.2 (C-1'), 129.5 (C-2''), 129.5 (C-6''), 129.4 (C-2'), 129.4 (C-6'), 115.3 (C-3''), 115.3 (C-5''), 115.2 (C-3'), 115.2 (C-5'), 76.6 (C-5), 57.0 (-OCH<sub>3</sub>), 47.5 (C-4), 45.7 (C-2), 35.9 (C-6), 30.4 (C-7), 29.7 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 5-甲氧基-1,7-双 (4',4''-羟基苯基)-庚烷-3-酮。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 80~82 °C;  $[\alpha]_D^{25} - 166.8^\circ$  (*c* 0.1, MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.05 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.75 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 3.83 (1H, m, H-2), 2.68 (1H, m, H-3a), 2.61 (1H, m, H-3b), 1.74 (2H, m, H-4), 1.23 (3H, s, H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 153.8 (C-4'), 134.0 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 67.7 (C-2), 41.0 (C-3), 31.2 (C-4), 23.6 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 鉴定为 (2*S*)-4-对羟基苯基-2-丁醇。

化合物 **5**: 淡黄色粉末, mp 165~167 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.06 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 3.67 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-9), 2.64 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-7), 1.86 (2H, m, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 153.7 (C-4), 133.1 (C-1), 129.5 (C-2, 6), 115.2 (C-3, 5), 62.3 (C-9), 34.4 (C-7), 31.1 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11-12]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为对羟基苯丙醇。

化合物 **6**: 淡黄色粉末, mp 81~84 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.10 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.78 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 3.83 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-8), 2.81 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-7);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 154.2 (C-4), 130.5 (C-1), 130.2 (C-2, 6), 115.4 (C-3, 5), 63.8 (C-8), 38.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为对羟基苯乙醇。

化合物 **7**: 白色粉末, mp 127~130 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.81 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-7), 7.56 (2H, m, H-2, 6), 7.42 (3H, m, H-3, 4, 5), 6.47 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 172.5 (C-9), 147.2 (C-7), 134.0 (C-1), 130.8 (C-4), 129.0 (C-2, 6), 128.4 (C-3, 5), 117.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为反式肉桂酸。

化合物 **8**: 淡黄色粉末, mp 92~94 °C;  $[\alpha]_D^{25} - 24.0^\circ$  (*c* 0.1, MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 9.18 (1H, s, 5-OH), 8.94 (1H, s, 7-OH), 8.87 (1H, s, 3'-OH), 8.82 (1H, s, 4'-OH), 6.72 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2'), 6.68 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.59 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, H-6'), 5.88 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 5.69 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 4.87 (1H, d, *J* = 5.1 Hz, 3-OH), 4.47 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2), 3.81 (1H, m, H-3), 2.67 (1H, dd, *J* = 16.0, 5.3 Hz, H-4a), 2.35 (1H, dd, *J* = 16.0, 8.1 Hz, H-4b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 156.9 (C-9), 156.6 (C-5), 155.8 (C-7), 145.3 (C-4'), 145.3 (C-3'), 131.1 (C-1'), 118.9 (C-6'), 115.5 (C-5'), 115.0 (C-2'), 99.5 (C-10), 95.6 (C-6), 94.3 (C-8), 81.5 (C-2), 66.8 (C-3), 28.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为儿茶素。

化合物 **9**: 淡黄色脂状物;  $[\alpha]_D^{25} + 4.0^\circ$  (*c* 0.1, MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 9.08 (2H, s, 4', 4''-OH), 6.96 (4H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2', 2'', 6', 6''), 6.64 (4H, t, *J* = 8.3 Hz, H-3', 3'', 5', 5''), 3.62 (2H, m, H-3, 5), 2.51 (4H, m, H-1, 7), 1.53 (4H, m, H-2, 6), 1.37 (2H, dd, *J* = 6.1, 5.9 Hz, H-4);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 155.6 (C-4', 4''), 133.0 (C-1', 1''), 129.6 (C-2', 6', 2'', 6''), 115.4 (C-3', 5', 3'', 5''), 66.6 (C-3, 5), 45.4 (C-4), 40.7 (C-2, 6), 31.1 (C-1, 7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 鉴定化合物 **9** 为 3,5-二羟基-1,7-双 (4',4''-羟基苯基)-庚烷。

化合物 **10**: 白色粉末, mp 280~282 °C; 薄层喷硫酸-乙醇溶液加热显紫红色, 不同的薄层展开剂展开, 与胡萝卜苷对照品比较, *R<sub>f</sub>* 值一致, 核磁数据也与对照品相同, 鉴定化合物 **10** 为胡萝卜苷。

#### 4 讨论

化合物 **1** 为羽扇豆烷型五环三萜 28 位去甲的降三萜类化合物, 不同的是其 D/E 环为顺式稠合, 这与羽扇豆烷型五环三萜的 A/B, B/C, C/D, D/E 环均为反式稠合有所差异。该结论与文献对这种类型羽扇豆烷型的降三萜稠合方式的报道一致<sup>[17]</sup>, 揭示此类结构的产生可能与白桦中特殊的酶作用有关。

本研究还得到了 2 个二芳基庚烷类化合物, 结合前期研究<sup>[4]</sup>结果, 表明白桦树皮中富含二芳基庚烷类次生代谢产物。该类产物大多具有较强的生物活性, 如 3,5-二羟基-1,7-双 (4-羟基苯基)-庚烷 (**9**) 对 HepG2 细胞有明显的抑制作用并可以增加 L6 细胞中的葡萄糖消耗<sup>[18]</sup>, 5-甲氧基-1,7-双 (4-羟基苯基)-庚烷-3-酮 (**3**) 对 NCI-H460 细胞有显著抑制作用<sup>[19]</sup>, 推测白桦树皮的抗肿瘤和降血糖作用可能与此类化合物有关。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 李金霞, 储博彦, 尹新彦, 等. 白桦研究现状综述 [J]. 湖北农业科学, 2019, 58(2): 5-9.
- [2] 王昌利, 张喜俭. 白桦树生长习性及其幼苗养护要点的研究 [J]. 农业与技术, 2017, 37(21): 93-94.
- [3] 倪士峰, 刘惠, 申志勇, 等. 桦木属植物的药用研究 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(7): 3046.
- [4] 赵明, 赵英楠, 李军, 等. 白桦树皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(16): 4117-4123.
- [5] 刘静, 牡丹, 司伊康, 等. Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> 试剂在邻二醇类结构绝对构型确定中的应用 [J]. 有机化学, 2010, 30(9): 1270-1278.
- [6] 李长伟, 崔承彬. 几种物理化学技术在天然产物立体结构解析中的应用 [J]. 国际药学研究杂志, 2015, 42(6): 811-828.
- [7] Lorenzo D, Gennaro P, Carmela P, et al. Determination of absolute configuration of acyclic 1, 2-diols with Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>. 1. Snatzke's method revisited [J]. *J Org Chem*, 2001, 66, 4819-4825.
- [8] 图斯库, 张树军, 李涛, 等. 臭椿树根化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(10): 1426-1430.
- [9] Ibrahim S R, Fouad M A, Abdel-Lateff A, et al. Alnuheptanoid A: A new diarylheptanoid derivative from *Alnus japonica* [J]. *Nat Prod Res*, 2014, 28(20): 1765-1771.
- [10] Pan H F, Lundgren L N. Rhododendrol glycosides and phenyl glucoside esters from inner bark of *Betula pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(1): 79-83.
- [11] 朱会朋. 三种昭通产药用植物的化学成分研究 [D]. 昆明: 云南中医学院, 2013.
- [12] 万仲贤, 吴建国, 吴飞, 等. 白花鬼针草化学成分研究 [J]. 世界中医药, 2020, 15(10): 1391-1394.
- [13] 李余钊, 文琰章, 杨新洲, 等. 紫茎泽兰醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(4): 932-936.
- [14] 王淑慧, 程锦堂, 郭丛, 等. 余甘子化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(20): 4873-4878.
- [15] 彭谷, 黄娟, 周应军, 等. 水葱化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(19): 4902-4906.
- [16] Yokosuka A, Mimaki Y, Sakagami H, et al. New diarylheptanoids and diarylheptanoid glucosides from the rhizomes of *Tacca chantrieri* and their cytotoxic activity [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(3): 283-289.
- [17] Fuchino H, Konishi S, Imai H, et al. A biodegradation product of betulin [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(2): 379-381.
- [18] Zhang Y, Ruan J Y, Li J, et al. Bioactive diarylheptanoids and stilbenes from the rhizomes of *Dioscorea septemloba* Thunb [J]. *Fitoterapia*, 2017, 117: 28-33.
- [19] Dinić J, Novaković M, Podolski-Renić A, et al. Structural differences in diarylheptanoids analogues from *Alnus viridis* and *Alnus glutinosa* influence their activity and selectivity towards cancer cells [J]. *Chem Biol Interact*, 2016, 249: 36-45.

[责任编辑 王文倩]