

柿中具有 Δ^{12} 熊果烯骨架的五环三萜类化合物

刘亚君, 谢金伦

(云南大学省发酵工程重点实验室, 云南 昆明 650091)

摘要: 从柿 (*Diospyros kaki* L. f.) 的果实中分离出 5 个化合物, 通过 IR、MS、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 鉴定, 确定为: 熊果辛酯 (octyl ursolate), $\Delta^{5,6}$ -3-(2'-甲基戊酰氧基)-熊果酸环己酯 [$\Delta^{5,6}$ -3-(2'-methyl pentanoyl)-ursolic acid cyclohexyl ester], β -香树脂醇己醚 (β -amyrin hexyl ether), $\Delta^{6,7}$ -香树素 ($\Delta^{6,7}$ -amyrin) 和熊果甲酯 (methyl ursolate)。

关键词: 柿; 化学成分; 五环三萜类化合物

中图分类号: S665.2; Q946.85⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2001)02-0001-03

Ursolate compounds from fruit of *Diospyros kaki* L. f. LIU Ya-jun, XIE Jin-lun (Key Lab. of Fermentive Engineering Yunnan University, Kunming 650091, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2001, 10(2): 1-3

Abstract: Five ursolate compounds from fruit of *Diospyros kaki* L. f. were isolated by MPLC. Identified by means of spectral analysis (IR, MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR), they are: octyl ursolate, $\Delta^{5,6}$ -3-(2'-methyl pentanoyl)-ursolic acid cyclohexyl ester, β -amyrin hexyl ether, $\Delta^{6,7}$ -amyrin and methyl ursolate.

Key words: *Diospyros kaki* L. f.; chemical constituents; ursolate

柿 (*Diospyros kaki* L. f.) 的果实柿子, 长期作中药入药^[1]。但其化学成分的研究报道很少, 工作主要集中在去涩、保存和催熟上。为进一步开发利用柿子, 对其化学成分进行了分析。分离出 5 个具有 Δ^{12} 熊果烯骨架的五环三萜类化合物, 在柿中均未见前人报道。萜烯类化合物入药, 多具止咳平喘, 祛痰发汗, 驱风解表, 消炎镇痛, 抗菌杀虫等功效, 有一定的开发利用价值^[2]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

YZS-3 型中压制备液相色谱仪; 高效硅胶板; XLC-1 型显微熔点仪; PERKIN-ELMER577 红外光谱仪; VG-AUTOSPEC-3000 质谱仪 (EI-MS); DRX-750MHZ 核磁共振仪。所用试剂均为国产。

1.2 分离纯化过程

新鲜柿子 30 kg 捣碎后用 70% 的乙醇浸泡 3 周, 浸泡液用减压蒸馏浓缩得乙醇浸膏 300 g。所得乙醇浸膏用乙醚和氯仿分别萃取分段, 对各段采取不同的洗脱体系, 以 100~200 目、200~300 目硅胶进行柱层析分离, 并用 TLC 法进行检查。各初分段组分浓缩后用中压制备液相色谱 (MPLC) 分离,

40mm×300 mm 硅胶 (10~40 μm) 柱, 检测波长 254 和 280 nm, 流速 25 mL/min, 流出组分循环上柱, 流动相极性随之变化, 得化合物 I、II、III、IV 和 V。

1.3 鉴定^[3-9]

化合物 I 白色无定形粉末, mp 220~222 $^{\circ}\text{C}$, IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3420(OH), 2925, 2853, 2381, 2343, 1695(C=O), 1489, 1472, 1457, 1388, 1375, 1029, 997, 668, 601, 568。EI-MS(70 eV)m/z: 527, 505, 486, 470(5), 456(42), 438(11), 410(23), 300(12), 249(100), 219(24), 203(92), 190(31), 175(28), 133(65), 119(33), 69(27), 57(31)。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 5.49(1H, s, H-12), 3.44(1H, t, H-3), 3.32(m), 2.65~2.62, 2.14~2.01, 2.00~1.92, 1.71~1.44, 1.37~1.18, 1.05~0.80。 ^{13}C NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 数据见表 1。

从碎片 249, 203, 190, 133 可看出该化合物具有 Δ^{12} 熊果烯骨架。 δ 139.26 和 δ 125.65 提供了双键结构信息 (C-13, C-12), C-3 由于与 O 相连, 化学位移处于低场 δ 78.13, 熊果烯型化合物的 C-19 与 C-20

收稿日期: 2000-11-30

作者简介: 刘亚君 (1972-), 女, 江苏泰兴人, 硕士, 助理研究员, 主要从事天然产物及微生物代谢产物开发方面的工作。

化学位移相差无几,且同为叔碳,与 I 相吻合 ($\delta 39.49, \delta 39.41$); $\delta 179.88$ 归属于羰基碳,该化合物在 28 位有酯取代,由于羰基屏蔽作用,使 β 位 C-18 上的 H 向高场移动,相应地在 2D C-H COSY 谱上 C-18 相对应的 H 化学位移为 0.80;另由碳谱确定

碳数有 38 个,为长链酯取代,推导分子式为 $C_{38}H_{64}O_3$,定为熊果辛酯。

化合物 II 淡黄色片晶, mp 216 ~ 218 $^{\circ}C$, IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3746, 3446, 2926, 2855, 1693(C—O), 1457, 1387, 1377, 1364, 1273, 1187, 1031, 997,

表 1 从柿子分离得到的化合物 I ~ V 的 ^{13}C NMR 谱图化学位移数据

Table 1 Chemical shift data of ^{13}C NMR spectrum for compounds I - V from fruit of *Diospyros kaki* L. f.

碳数 No. of carbon	α -香树脂素 α -amyrin	I	II	III	IV	V	熊果甲酯 Methyl ursolate
C-1	38.7	38.59	39.03	38.56	36.96	37.11	32.8
C-2	27.2	28.13	24.98	27.24	27.53	24.72	27.3
C-3	78.8	78.13	78.22	79.26	79.31	78.04	78.8
C-4	38.7	34.23	40.05	46.67	33.28	33.40	38.8
C-5	55.2	53.85	139.31	52.97	53.02	53.41	55.4
C-6	18.3	18.80	122.61	19.87	125.73	18.58	18.4
C-7	32.9	32.12	46.58	32.92	126.16	29.80	33.0
C-8	40.0	39.98	39.85	41.19	41.44	39.80	39.6
C-9	47.7	48.05	48.13	47.80	47.87	47.81	47.5
C-10	36.9	37.29	37.36	37.23	37.30	38.98	37.0
C-11	23.3	23.64	23.70	23.71	23.50	22.80	23.3
C-12	124.3	125.65	125.30	122.96	122.94	125.64	125.5
C-13	139.3	139.26	144.87	143.93	138.22	139.28	138.0
C-14	42.0	42.51	42.09	41.78	46.21	42.34	42.0
C-15	28.7	28.70	28.16	29.85	26.14	27.93	28.2
C-16	26.6	24.93	23.76	26.05	24.47	23.72	24.3
C-17	33.7	42.02	46.74	33.94	30.09	40.88	48.1
C-18	58.9	55.82	53.63	55.39	55.55	48.90	52.8
C-19	39.6	39.49	42.85	39.41	39.83	39.52	39.1
C-20	39.6	39.41	42.25	38.91	39.03	39.22	38.8
C-21	31.2	31.08	31.33	30.82	29.93	28.62	30.7
C-22	41.5	37.45	37.48	41.56	40.27	37.24	36.7
C-23	28.1	28.82	28.84	28.24	28.04	28.41	28.2
C-24	15.6	16.58	15.72	15.66	15.83	15.47	15.5
C-25	15.6	15.69	15.59	14.24	14.30	15.31	15.7
C-26	16.8	17.47	16.57	18.41	17.22	16.37	16.9
C-27	23.3	23.92	23.96	24.61	23.83	23.44	23.6
C-28	28.1	179.88	180.13	29.51	30.59	180.00	177.7
C-29	17.4	17.52	17.53	17.23	17.36	17.26	16.9
C-30	21.3	21.41	21.42	21.30	21.38	21.21	21.2
C-31	-	39.09	55.90	90.44	-	55.68	51.4
C-32	-	33.27	34.31	46.04	-	-	-
C-33	-	29.99	33.28	33.21	-	-	-
C-34	-	29.61	28.70	32.08	-	-	-
C-35	-	28.33	29.99	30.19	-	-	-
C-36	-	26.17	33.65	22.83	-	-	-
C-37	-	22.94	179.84	-	-	-	-
C-38	-	14.28	28.39	-	-	-	-
C-39	-	-	22.93	-	-	-	-
C-40	-	-	39.46	-	-	-	-
C-41	-	-	23.81	-	-	-	-
C-42	-	-	26.20	-	-	-	-

662, 569。EI-MS(70 eV)m/z: 491, 470, 456(25), 438(8), 410(12), 300(5), 248(83), 203(62), 190(29), 175(32), 133(95), 119(49), 95(51), 69(74), 57(100)。 $^1\text{HNMR}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})$: 5.49, 3.45, 3.32 ~ 3.28, 2.65 ~ 2.61, 2.32, 2.29, 2.14, 2.11, 1.95 ~ 1.92, 1.82, 1.71 ~ 1.62, 1.55 ~ 1.52, 1.44 ~ 1.24, 1.05 ~ 0.88。 $^{13}\text{CNMR}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})$ 数据见表1。

化合物II也具有 Δ^{12} 熊果烯骨架,C-12,C-13,C-19和C-20碳谱数据很特征($\delta 125.30, \delta 144.87, \delta 42.85$ 和 $\delta 42.25$);另外数据显示还有一双键结构($\delta 139.31, \delta 122.61$),DEPT谱揭示为一季碳,一叔碳,因此归属于C-5,C-6;该化合物由碳谱确定碳数为42个,另有二个羰基碳存在($\delta 180.13, \delta 179.84$),天然产物中28位多为酯取代,DEPT谱显示有一位于低场的CH($\delta 55.90$),且有多个 CH_2 存在,推测为一环烷烃取代;又由 $\delta 78.22$ 表明有一连O碳原子存在,多在3位,由DEPT谱归属为支链烷烃,最后确定分子式为 $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}_4$,定为 $\Delta^{5,6}$ -3-(2'-甲基戊酰氧基)-熊果酸环己酯。

化合物III 白色无定形粉末,mp 206 ~ 208 $^\circ\text{C}$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$: 3423(OH), 2924, 2853, 2361, 1734, 1717, 1687, 1458, 1419, 1387, 1376, 1339, 1127, 1188, 1034, 998, 721, 668, 569, 458。EI-MS(70 eV)m/z: 498, 470, 456(9), 438(4), 410(5), 300(5), 248(100), 203(65), 189(20), 175(18), 133(38), 95(43), 71(49)。 $^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)$: 5.29 ~ 5.26, 3.23 ~ 3.22, 2.85 ~ 2.81, 1.99 ~ 1.44, 1.26 ~ 1.09, 0.99 ~ 0.76。 $^{13}\text{CNMR}(\text{CDCl}_3)$ 数据见表1。

该化合物也有 Δ^{12} 熊果烯骨架,28位为甲基,C-3接有O,又有一低场C存在($\delta 90.44$),故应连在O上,为一长链取代,分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}$,定为 β -香树脂醇己醚。

化合物IV 白色无定形粉末,mp 240 ~ 247 $^\circ\text{C}$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$: 3440(OH), 2926, 2857, 2361, 2343, 1734, 1718, 1696, 1686, 1647(C=C), 1489, 1470, 1465, 1458, 1438, 1388, 1102, 1031, 998, 668, 548。EI-MS(70 eV)m/z: 410(3), 300(5), 219(12), 207(42), 203(52), 189(19), 133(34), 105(20), 93(17), 69(24)。 $^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)$: 6.99, 5.36, 5.29, 5.26, 5.02, 4.31, 4.06, 3.89, 3.65, 3.22,

3.06, 2.81, 2.28, 1.90, 1.63 ~ 1.51, 1.44, 1.26, 1.14, 1.09, 0.99 ~ 0.86, 0.78 ~ 0.74。 $^{13}\text{CNMR}(\text{CDCl}_3)$ 数据见表1。

该化合物除有 Δ^{12} 熊果烯骨架和C-12,C-13位的双键外,还有一化学位移非常接近的双键存在,DEPT谱显示均为叔碳($\delta 30.90$),归在C-6,C-7;分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$,定为 $\Delta^{6,7}$ -香树素。

化合物V 白色片晶,mp 248 $^\circ\text{C}$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$: 3440(OH), 2927, 2871, 2343, 1696(C=O), 1489, 1472, 1457, 1388, 1376, 1339, 1314, 1273, 997, 668, 569。EI-MS(70 eV)m/z: 456(7), 423(4), 410(5), 300(6), 248(84), 203(71), 190(37), 175(30), 133(27), 105(21), 81(24), 57(100)。 $^1\text{HNMR}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})$: 5.49, 3.47 ~ 3.42(t), 3.38, 3.06, 2.65 ~ 2.61, 2.32 ~ 2.29, 2.15 ~ 2.07, 2.00 ~ 1.92, 1.82 ~ 1.80, 1.724(s), 1.65 ~ 1.27, 1.24 ~ 1.21(d), 1.12 ~ 1.10(t), 1.04 ~ 0.83。 $^{13}\text{CNMR}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})$ 数据见表1。

该化合物除有 Δ^{12} 熊果烯骨架和C-3位为羟基取代,C-28位为甲酯取代外,分子式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$,鉴定为已知化合物熊果甲酯。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海:上海人民出版社,1975. 1526-1527.
- [2] 龙康候. 萜类化学[M]. 北京:高等教育出版社,1984. 78-82.
- [3] 张宏杰. 核磁共振在天然产物中的应用[M]. 昆明:中国科学院昆明植物研究所,1996,67-69.
- [4] 丛菁珠. 质谱学在天然有机化学中的运用[M]. 北京:科学出版社,1987. 234-240.
- [5] 龚运淮. 天然有机化合物的 $^{13}\text{CNMR}$ 和化学位移[M]. 昆明:云南科学技术出版社,1986. 486-490.
- [6] Sadtler Research Lab. Sadtler Standard N. M. R Spectra [M]. USA: Sadtler Research Lab. Inc. 1980. 53477.
- [7] Sadtler Research Lab. Sadtler Standard Infrared Grating Spectra [M]. USA: Sadtler Research Lab. Inc. 1985. 62531.
- [8] Weast R C, Grasselli J G. Handbook of Data on Organic Compounds, 2nd edition [M]. USA: CRC Press Inc. 1989. 25511.
- [9] McLafferty F W, Stauffer D B. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data [M]. USA: A Wiley-Interscience Publication, 1988. 33041.

(责任编辑:宗世贤)