

文章编号: 1006-2858(2008)03-0191-03

板栗种仁的化学成分

刘 敏¹, 张冬松², 黄顺旺³, 高慧媛², 吴立军²

(1. 河北省唐山市中医医院, 河北 唐山 063000; 2. 沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016;

3. 合肥仁康医药科技有限公司, 安徽 合肥 230088)

摘要: 目的 对板栗种仁的药用保健部位进行化学成分的研究。方法 从板栗药用保健部位的乙酸乙酯提取部位经过多次硅胶柱色谱和薄层色谱分离化学成分, 经理化常数测定、波谱分析、标准品比较和文献等鉴定出结构。结果 分离得到 7 个化合物, 分别为尿嘧啶(uracil, 1)、正丁基-吡喃果糖苷(*n*-butyl- β -D-fructopyranoside, 2)、壬二酸(azelaic acid, 3)、异庚酸(isoentanthalic acid, 4)、蔗糖(sucrose, 5)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 6)、胡萝卜苷(daucosterol, 7)。其中化合物 1-4 为属内首次分离得到, 化合物 5 为种内首次分离得到。

关键词: 板栗; 化学成分; 栗属

中图分类号: R 284.1

文献标志码: A

板栗又名栗子, 为壳斗科栗属植物(*Castanea mollissima* Blume)的果实^[1], 异名为栗实(《新修本草》)、栗果(《滇南本草》)、大栗(《天且山药用植物志》)等^[2]。用于治疗疗胃肠炎、支气管炎、腹泻、出血^[3]。迄今为止, 对于板栗的化学成分研究主要是针对板栗花, 而对板栗种仁的研究很少。本课题组在前期工作中, 通过 GC-MS(气相-质谱)联用技术对板栗仁的挥发性组分和脂肪酸进行了鉴定分析^[4], 采用紫外分光光度对种仁的总黄酮、总糖苷的含量进行分析测试, 并从中分离得到初步阐明迁西板栗的营养化学组成, 并为后继新品种的培育、新产品的

质量控制、作物经济价值的提高提供前提基础和科学依据。为了进一步寻找到板栗的保健和药效成分, 本课题组对板栗种仁进行了进一步化学成分研究, 从其药用保健部位的乙酸乙酯提取部位分离得到 7 个化合物, 分别为尿嘧啶(uracil, 1)、正丁基-吡喃果糖苷(*n*-butyl- β -D-fructopyranoside, 2)、壬二酸(azelaic acid, 3)、异庚酸(isoentanthalic acid, 4)、蔗糖(sucrose, 5)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 6)、胡萝卜苷(daucosterol, 7)。其结构见图 1。其中化合物 1-4 为栗属内首次分离得到, 化合物 5 为本植物种内首次分离得到。

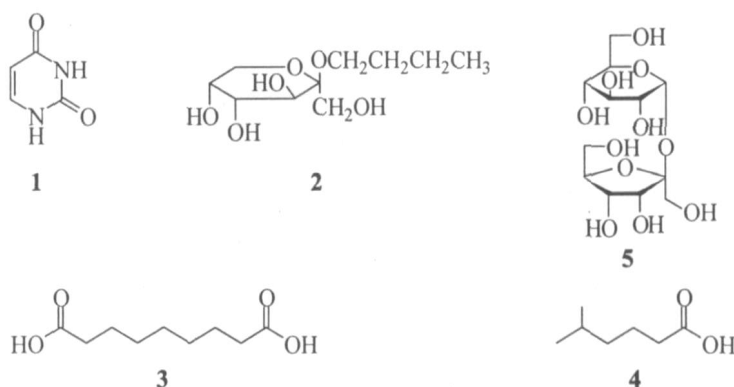


Fig. 1 The structures of compounds 1 - 5

1 仪器与材料

MP-S3 显微熔点测定仪(温度未校正, 日本 Yanaco 公司), ARX-300 型核磁共振仪(瑞士

Bruker 公司), AVANCE-600 型核磁共振光谱仪(均以 TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司)。

薄层色谱及柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂产品), Sephadex LH-20, ODS(美国 Pharmacia

收稿日期: 2006-07-08

作者简介: 刘敏(1965-), 女(汉族), 安徽砀山人, 主管护师, 从事 CT 检查工作, Tel. 0315-3728931; 吴立军(1945-), 男(汉族), 黑龙江肇东人, 教授, 主要从事天然药物研究, Tel. 024-23986481, E-mail wulijun-111@hotmail.com。

公司),所用试剂均为分析纯。

实验材料采自河北省迁西县,由沈阳药科大学药用植物教研室孙启时教授鉴定为板栗(*Castanea mollissima* Blume)。

2 提取与分离

板栗种仁干燥粉末约 10 kg,用体积分数 90%的工业乙醇溶液热回流提取 3 次,每次提取时间为 2 h。减压回收乙醇至干,得浸膏 1 600 g。浸膏加水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取,分别得石油醚部位 102 g,醋酸乙酯部位 42 g和正丁醇部位 163 g。醋酸乙酯部位经反复硅胶柱色谱, Sephadex LH-20, ODS 柱色谱分离纯化,得到化合物 1-7。

3 结构鉴定

化合物 1:无定形粉末, mp > 300。低场区有 2 个单峰 δ :11.00(1H)、10.81(1H),芳质子区有 2 组二重峰 δ :7.38(1 H, d, $J = 8.0$ Hz)、5.43(1 H, d, $J = 8.0$ Hz)。波谱数据与文献[5-6]对照一致,确定化合物 1 的结构为尿嘧啶。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ :11.00(1 H, s, 3'-H)、10.81(1H, s, 1'-H)、7.38 δ (1 H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6)、5.43(1 H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ :164.4(s, C-4)、151.6(s, C-2)、142.3(d, C-6)、100.3(d, C-5)。

化合物 2:白色针晶(甲醇), mp 150 ~ 152。ESI-MS m/z :235[M - H],分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ :0.88(3 H, t, $J = 7.1$ Hz, H-4)、1.33(2 H, m, H-3)、1.46(2 H, m, H-2)、3.39(2H, m, H-1)、3.51(1 H, dd, $J = 1.5, 12.2$ Hz, H-6)、3.72(2H, t, $J = 11.3, \text{H-1}$)、3.68(2 H, dd, $J = 1.5, 12.2$ Hz, H-4', 6)、3.76(1 H, m, H-5)、4.28(1 H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ :60.0(C-1)、31.9(C-2)、19.3(C-3)、13.9(C-4)、62.2(C-1')、100.2(C-2')、69.1(C-3')、69.4(C-4')、69.3(C-5')、63.9(C-6')。经与文献[7]数据对照,确定为正丁基吡喃果糖苷(*n*-butyl- β -D-fructopyranoside)。

化合物 3:白色无定形粉末,溴钾酚绿反应均阳性,示为含有羧基。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ :1.25(3 H, t, $J = 7.3$ Hz)、1.48(2H, m)、2.60(3 H, t, $J = 1.65$ Hz)为直链烷烃取代信号, δ 12.05(1H, s)为羧基上的质子信号,经与文献[8]的碳谱数据对照基本一致,故鉴定该化合物为壬二酸(azelaic acid, 3)。

化合物 4:白色无定形粉末,溴钾酚绿反应均阳性,示为含有羧基。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ :0.88(6H, t, $J = 6.8$ Hz, CH_3)、1.27(6H, overlap)、1.58(2H, m, CH_2)为直链烷烃取代信号,经 GC-MS 检测为一单峰, EI-MS 给出分子离子峰 m/z 130[M] $^+$,以上数据显示该化合物为饱和脂肪酸,与标准庚酸混合熔点不下降,共薄层, Rf 值相同,故鉴定此化合物为异庚酸(isoentanthic acid)。

化合物 5:白色方晶(甲醇),易溶于水, mp 184 ~ 186。 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ :5.40(1H, d, $J = 3.7$ Hz, Gu1'-H)、4.20(1 H, d, $J = 8.8$ Hz)、4.03(1H, t, $J = 8.5$ Hz)、3.88(2 H, m)、3.86 ~ 3.82(4H, m)、3.76(1H, t, $J = 10.0$ Hz)、3.68(2 H, br s)、3.55(1H, dd, $J = 3.5, 10.0$ Hz)、3.46(1H, t, $J = 9.0$ Hz)。以上数据与文献[9]报道一致,另与对照品共 TLC 的 Rf 值一致,故鉴定为蔗糖(sucrose)。

化合物 6:白色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 140 ~ 142。香草醛浓硫酸显紫色,与 β -谷甾醇标准品的 Rf 值和 IR 光谱一致,且混合熔点不下降,故推断此化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 7:白色粉末(氯仿-甲醇), Molish 反应阳性,香草醛浓硫酸试剂显紫色, Rf 与胡萝卜苷标准品一致,且混合熔点不下降,故推断此化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

参考文献:

- [1] 齐敏,岳崇峰,李玉梅.板栗的药用价值及开发利用[J].中国林副特产,1997,3(3):51-52.
- [2] 中华本草编辑委员会.中华本草:第二卷[M].上海:科学技术出版社,1999:419-421.
- [3] 金在久,葛明.板栗的化学成分及药理研究进展[J].山西医药杂志,2005,34(9):751-753.
- [4] 赵国强,高慧媛,王晓毅,等.板栗种仁化学成分的初步研究[J].中国现代中药,2006,8(9):14-15.
- [5] 邹忠杰,杨峻山,鞠建华.泥胡菜的化学成分研究[J].中国中药杂志,2006,31(10):812-813.
- [6] STAUBANN R., SCHUBERT Z. M., HIERMANN A. A complex of 5-hydroxypyrrodin-2-one and pyrimidine-2,4-dione isolated from *Jatropha curcas*[J]. Phytochemistry, 1999, 50(2):337.
- [7] 朱晶晶,张潮凤,张勉,等.齿果酸模化学成分研究[J].中国中药杂志,2006,31(20):1691-1693.
- [8] 郭丽娜,江黎明,吴立军.无梗五加茎叶化学成分研究[J].沈阳药科大学学报,2002,19(3):180-183.
- [9] 张云峰,魏东,郭祀远.大花罗布麻的化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2006,18(6):954-957.

Chemical constituents of *Castanea mollissima*

L IU Min¹, ZHANG Dong-song², HUANG Shun-wang³, GAO Hui-yuan², WU Li-jun²

(1. Traditional Chinese Materia Hospital of Hebei Tangshan, Tangshan 063000, China; 2. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract : Objective To isolate and identify the compounds from the EtOAc fraction of 90 % EtOH extract of seeds of *Castanea mollissima* Blume. **Methods** Compounds were isolated by the silica gel and Sephadex LH-20 columns and their structures were identified by the physicochemical characters and spectral analysis.

Results Seven compounds were obtained and identified as uracil (1), *n*-butyl- β -fructopyranoside (2), azelaic acid (3), isoenanthic acid (4), sucrose (5), β -sitosterol (6), daucosterol (7). **Conclusions** Compounds 1-4 are obtained from *Castanea* genus for the first time.

Key words : *Castanea mollissima* Blume; chemical constituents; *Castanea*

(上接第 187 页)

[12] KOMODA Y, NAKAMURA H, ISHIHARA S, et al. Structures of New Terpenoid Constituents of *Ganoderma lucidum* (Fr.) Karst (Polyporaceae) [J]. Chem. Pharm. Bull., 1985, 33(11): 4829 - 4835.

[13] NISHITOBA T, SATO H, SAKAMURA S, et al. Triterpenoids from the fungus *Ganoderma lucidum* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(6): 1777 - 1784.

[14] KIKUCHI T, KANOMI S, MURAI Y, et al. Constituents of the Fungus *Ganoderma lucidum* (Fr.) Structures of Ganoderic acid F, G, and H, Lucidenic acid D2 and E2, and Related Compounds [J]. Chem. Pharm. Bull., 1986, 34 (10): 4018 - 4029.

[15] MA Ji-yuan, YE Qing, HUA Yan-jun, et al. New

Lanostanoids from the Mushroom *Ganoderma lucidum* [J]. J. Nat. Prod., 2002, 65: 72 - 75.

[16] NISHITOBA T, GOTO S, SATO H, et al. Bitter triterpenoids from the fungus *Ganoderma applanatum* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(1): 193 - 197.

[17] HIROTANI M, FURUYA T. Ganoderic acid derivatives, Highly oxygenated lanostanetype triterpenoids, from *Ganoderma lucidum* [J]. Phytochemistry, 1986, 25 (5): 1189 - 1193.

[18] AGRAWAL P K. Carbon-13 NMR of flavonoids [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1989: 208 - 209.

[19] 林茂, 李守珍, 海老塚豊, 等. 密花豆藤化学成分的研究 [J]. 中草药, 1989, 20(2): 5 - 8.

Chemical constituents of *Ganoderma lucidum* (Leys. ex Fr.) Karst

L IU Si-yu¹, WANG Yan², HE Rong-rong¹, QU Ge-xia¹, QIU Feng¹

(1. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. The Department of Pharmacy, Tumour Hospital of Liaoning Province, Shenyang 110042, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents of the sepal of *Ganoderma lucidum* (Leys. ex Fr.) Karst. **Methods** The compounds from the 90 % EtOH extract were isolated by the silica gel column, ODS column chromatography and HPLC, and their structures were identified by means of physicochemical and spectral data. **Results** The fourteen compounds were isolated and identified as ganoderic acid A (1), ganoderenic acid A (2), ganoderic acid H (3), ganoderic acid C2 (4), methyl ganoderate A (5), ganoderic acid B (6), 20-hydroxylganoderic acid G (7), methyl ganoderenate D (8), ganoderenic acid D (9), methyl Lucidenate D2 (10), ganoderenic acid G (11), ganoderic acid D (12), kaemferol (13) and genistein (14). **Conclusions** Compounds 13 and 14 are isolated from *Ganoderma* for the first time and compound 11 is isolated from this plant for the first time.

Key words : *Ganoderma lucidum* (Leys. ex Fr.) Karst; chemical constituents; triterpenoids; identification