

少叶黄杞茎皮的脂溶性成分*

李家升 姜志宏 母泽波 周荣汉

(中国药科大学植物化学分类室, 南京 210038)

摘要 从胡桃科(Juglandaceae)植物少叶黄杞(*Engelhardtia fenzelii* Merr.)茎皮的乙醚提取液中分离到3个脂溶性化合物,经光谱数据分析分别鉴定为 β -谷甾醇[Ⅰ](β -sitosterol)、3-表白桦脂酸[Ⅱ](3-epi-betulinic acid)和3-表白桦脂酸乙酸酯[Ⅲ](3-epi-betulinic acid acetate),均为首次从该属植物中获得,其中[Ⅲ]为一新的天然产物。

关键词 少叶黄杞; β -谷甾醇; 3-表白桦脂酸; 3-表白桦脂酸乙酸酯

The ether constituents from the barks of *Engelhardtia fenzelii* Merr. Li Jia-Sheng, Jiang Zhi-Hong, Mu Ze-Bo and Zhou Rong-Han (Lab. of Plant Chemotaxonomy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038), *J. Plant Resour. & Environ.* 1993, 2(1): 7~9

Three constituents isolated from ether extracts of the barks of *Engelhardtia fenzelii* Merr. (Juglandaceae) were first found in this genus. Based on the physical and spectroscopic data, they were identified as β -sitosterol, 3-epi-betulinic acid and 3-epi-betulinic acid acetate and the last one was a new natural product.

Key words *Engelhardtia fenzelii* Merr.; β -sitosterol; 3-epi-betulinic acid, 3-epi-betulinic acid acetate

黄杞属是胡桃科(Juglandaceae)中最原始的属,它的分布区从我国长江流域以南地区通过中南半岛、菲律宾群岛到伊里安岛,约15种。我国有8种,资源非常丰富^[1,2],长期以来作为经济植物,从中提取纤维素和含量较高的鞣质^[3]。少叶黄杞(*Engelhardtia fenzelii* Merr.)及其同属植物黄杞(*E. roxburghiana* Wall)树皮在民间常用于行气化湿,导滞,治疗腹胀和泻泄^[4];树叶作为甜茶在广东一带广为使用。

关于黄杞属植物的化学成分,国内外报道较少。1940~1960年,日本学者富永敏夫等^[5]对我国台湾产黄杞属植物 *E. formosana* Hay. 进行了研究,从黄杞树皮中分离出12个黄酮化合物:3,5,7,4'-四羟基二氢黄酮醇、3,5,7,4'-四羟基黄酮醇、engelitin(a)、neoengelitin(b)、isoengelitin(c)、neoisoengelitin(d)、astilbin(落新妇甙e)、neoastilbin(新落新妇甙f)、isoastilbin(异落新妇甙g)、neoisoastilbin(新异落新妇甙h)、afzelin(i)、quercitrin(槲皮甙j)。1988年,Kasai等在 *E. chrysolepis* 树叶中也分离到e、f、g、h,此外还得到1个色原酮类化合物^[7]。

然而对少叶黄杞的研究,还未见报道,作者从其茎皮的乙醚提取液中得到3个化合物,经光谱数据分析分别鉴定为 β -谷甾醇〔I〕(β -sitosterol),3-表白桦脂酸〔II〕(3-*epi*-betulinic acid),3-表白桦脂酸乙酸酯〔III〕(3-*epi*-betulinic acid acetate),均为从该属植物中首次获得,其中〔III〕为一新的天然产物。

实 验 部 分

少叶黄杞于1991年11月采于武夷山自然保护区黄坑管理所大坡村,植物标本由周荣汉教授鉴定,存放于本校植物化学分类研究室。熔点用X₁型微量显微熔点测定仪测定(未经校正),红外用PERKIN-ELMER 983记录,¹HNMR谱和¹³CNMR谱仪:Varian-200测定,均以CDCl₃为溶剂,TMS为内标,高分辨质谱用J-300质谱仪测定;层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品,10~40 μ m。

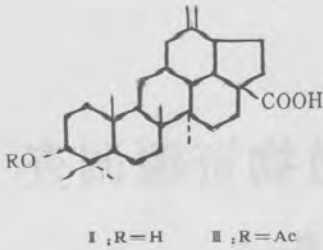
1. 提取和分离

将少叶黄杞干皮(自然干燥)3 kg粉碎,置沙氏提取器中用工业乙醇热回流,提至近无色。回收乙醇至成浸膏状(重约320 g),用硅藻土拌匀,用乙醚提取;将乙醚部分回收溶剂至成浸膏(重约30 g),拌适量硅胶后上低压柱,用环己烷:乙酸乙酯(9:1)冲洗,以500 ML为接收单位,薄层检识(展开系统:环己烷:乙酸乙酯(8:2),显色剂:香兰醛-硫酸试剂),合并相同组分,回收溶剂,放置得粗晶A、B、C,将A和B重结晶,得晶III和I;C重新经低压硅胶柱层析分离得晶II。

2. 结构鉴定

(1)晶I(丙酮重结晶,400 mg)为无色针状结晶,m. p. 136~138 $^{\circ}$ C, Liebermann反应阳性,与 β -谷甾醇标准品混合熔点不下降,IR_{max}^{KBr}cm⁻¹:3450,2960,2940,1468,960,840;HR-EIMS提示分子式为C₂₉H₅₀O (M⁺414.3889;计算值414.3862) m/z:399(M-CH₃),396(M-H₂₀),303(M-H₂O-C₇H₉),275(M-H₂O-C₉H₁₃),273(M-C₁₀H₂₁),255(M-C₁₀H₂₁-H₂O),213(M-C₁₃H₂₉O),故确认晶I为 β -谷甾醇。

(2)晶II(甲醇重结晶,40 mg)为无色片状结晶,m. p. 277~280 $^{\circ}$ C, Liebermann反应阳性,IR_{max}^{KBr}cm⁻¹:3435,3400-3000,3070,1705,1642,890;HR-EIMS提示分子式为C₃₀H₄₈O₃(M. W. 456.3540;计算值456.3604) m/z:(%) 456(M⁺),438(14),423(8),410(5),248(32),220(24),219(19),207(47),203(29),189(100),提示为lupane烷型三萜^[5],¹HNMR(CDCl₃,ppm) δ :0.761(3H,s),0.825(3H,s),0.935(3H,s),0.965(3H,s),0.974(3H,s),1.616(3H,br. s,30C-H₃)以上为六个甲基,3.72(1H,dd,J=5.6Hz,3C-H),4.60(1H,br.,29C-H),4.77(1H,br.,29C-H);¹³CNMR(CDCl₃,ppm) δ :1位至30位碳的化学位移值分别为:38.7,27.4,78.8,38.8,55.4,18.3,34.3,40.7,50.5,37.2,20.8,25.5,38.3,42.4,29.7,32.1,56.3,49.2,46.8,150.2,30.5,37.0,28.0,16.0,16.1,15.3,14.7,182.8,109.8,19.4;以上数据均与文献报道^[6]一致,故确认晶II为3-表白桦脂酸。



(3)晶Ⅲ(丙酮重结晶,60 mg)为无色针状结晶, m. p. 256~259℃, Libermann 反应阳性, IR^{KBr} cm⁻¹: 3600-3100, 3070, 1740, 1690, 1640, 1248, 829; HR-EIMS 提示分子式为 C₃₂H₅₀O₄ (M. W. 498.3701; 计算值 498.3709) m/z: (%) 498(M⁺), 452(4), 438(50), 423(16), 249(27), 248(73), 203(47), 202(18), 189(100); ¹H NMR (CDCl₃, ppm) δ: 0.85(9H, s), 0.94(3H, s), 0.98(3H, s), 1.69(3H, s, 30C-H₃), 2.06(3H, s, COC-H₃), 4.51(1H, dd, J=5.6 Hz, 3C-H), 4.61(1H, br., 29C-H), 4.72(1H, br., 29C-H); ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) δ: 1至30位碳的化学位移顺序分别为: 38.3, 23.6, 80.8, 37.7, 55.4, 16.1, 34.2, 40.6, 50.3, 37.0, 20.8, 25.4, 37.6, 42.3, 29.6, 32.1, 56.3, 49.2, 46.9, 150.1, 30.5, 36.9, 27.9, 16.4, 16.1, 16.1, 14.6, 182.8, 109.8, 19.3, -COCH₃中的两个碳的化学位移分别为: 170.7 和 21.2, 以上数据均与文献报道^[8]一致, 故确认晶Ⅲ为 3-表白桦脂酸乙酸酯。

致谢 光谱测定得到中关村联合测试中心资助, 野外采集得到武夷山保护区何建源工程师协助, 在此一并致谢

参 考 文 献

- 1 路安民, 张志耘. 1990, 植物分类学报 28(2): 90~102.
- 2 中国植物志编委会. 1979: 中国植物志(第 27 卷), 科学出版社, 北京. 11~18 页.
- 3 商业部土产废品局, 中科院植物所, 1961: 中国经济植物志, 科学出版社, 北京. 42, 1056 页.
- 4 福建中医研究所. 1983: 福建药物志(第二卷), 福建科技出版社, 福州. 69 页.
- 5 从浦珠. 1987: 质谱学在天然有机化学中的应用, 科学出版社, 北京. 711 页.
- 6 富水敏夫, 吉村一成. 1960: 药学杂志(日) 80(10): 1345~1347.
- 7 Ryoti K, H Satomi, C Wenhua. 1988: Chem. Pharm. Bull. 36(10): 4167.
- 8 Herz W, P S Sanhanam, W Inger. 1972: Phytochem. 11: 3061~3063.

(责任编辑: 管晓春)

征稿简则(上接 18 页)

(8) 参考文献: 择主要的列入, 未公开发表的资料不要引用, 文献的排列顺序为中—日—西—俄文, 中、日文以姓氏笔划、外文按作者姓氏字母顺序编排。文献序号用方括号在正文中出现处的右上角注明。文献作者 3 人以下者, 全部列出, 3 人以上者, 只列出前 3 人, 后加“等”(中文)或 *et al.* (外文)。书写格式为:

期刊: 序号 作者. 年份: 期刊名称 卷(期): 起讫页码。

图书: 序号 作者. 年份: 书名(卷), 出版社, 出版地点. 页码。

四. 来稿请注明科研项目来源, 本刊对国家自然科学基金资助项目、省部级以上重大攻关项目和基础研究基金资助项目等的优秀论文将优先发表。

五. 来稿请勿一稿两投, 稿件处理情况将于收稿后 4 个月内通知作者。稿件一经刊登, 酌付稿酬, 并赠送该期期刊 1 册及单印本 30 份。不拟刊登的稿件尽早退回作者。编辑部对稿件有删改权。

六. 来稿请挂号寄: 南京市中山门外, 江苏省植物研究所内, 《植物资源与环境》编辑部(邮政编码: 210014)。