

水青树和昆栏树茎皮的化学成分

吴献礼 周荣汉 段金廛 李家升

(中国药科大学植物化学分类学研究室 南京 210038)

摘要: 用化学和波谱分析方法从水青树 (*Tetracentron sinense* Oliv.) 茎皮中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为丁香甙 (syringanide)、儿茶素 (catechin)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol)、胡萝卜甙 (daucosterol) 和白桦脂醇 (betulin), 均为从该种植物中首次分得。从昆栏树 (*Trochodendron aralioides* Sieb. et Zucc.) 茎皮中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为 liriodendrin、 β -谷甾醇、胡萝卜甙、白桦脂醇和二十烷酸 (icosanoic acid)。除白桦脂醇外, 其余均为从该种植物中首次分得。研究结果为这两种植物的系统学研究提供了化学证据。

关键词: 水青树; 昆栏树; 化学成分

中图分类号: Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2000)03-0005-03

Chemical constituents from the bark of *Tetracentron sinense* Oliv. and *Trochodendron aralioides* Sieb. et Zucc. WU Xian-li, ZHOU Rong-han, DUAN Jin-ao, LI Jia-sheng (Department of Chemotaxonomy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038), *J. Plant Resour. & Environ.* 2000, 9(3): 5~7

Abstract: By chemical and spectral methods, chemical constituents of the bark of *Tetracentron sinense* Oliv. and *Trochodendron aralioides* Sieb. et Zucc. have been studied. In *T. sinense* five compounds have been isolated and elucidated, they are syringanide, catechin, β -sitosterol, daucosterol and betulin, all compounds were found in this species for the first time. And from *T. aralioides*, five compounds have been isolated and elucidated, They are liriodendrin, β -sitosterol, daucosterol, betulin and icosanoic acid, all compounds except betulin were found in this species for the first time. It will provide the chemical evidence to systematic studies for these two species.

Key words: *Tetracentron sinense* Oliv.; *Trochodendron aralioides* Sieb. et Zucc.; chemical constituents

水青树 (*Tetracentron sinense* Oliv.) 为水青树科 (Tetracentraceae) 植物; 昆栏树 (*Trochodendron aralioides* Sieb. et Zucc.) 为昆栏树科 (Trochodendraceae) 植物, 均为我国特有的单科植物, 也系古老孑遗种, 且木质部无导管, 对研究我国古代植物区系的演化、被子植物系统和起源具有重要的科学价值, 因而被列为国家二级保护植物^[1]。

国外学者对两种植物的化学成分进行了一些研究。发现水青树叶含有苯酚类成分丁香醛和香草醛^[2]; 从昆栏树中分离到 4 种成分, 分别是 β -香树脂素、白桦脂醇、齐墩果酸和二十六烷醇^[3,4]。本文对这两种植物茎皮的化学成分进行了初步的分离和鉴定, 以期为二者的化学系统学研究提供化学证据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

水青树茎皮于 1996 年 6 月采自重庆市南川金佛山, 由南川药物种植研究所刘先齐研究员鉴定, 标本现存中国药科大学植物化学分类学研究室。昆栏树茎皮于 1992 年采自台湾南头县梅峰 (Meifeng, Nantou Hsien, Taiwan; Alt. 2 127m), 由台湾中兴大学植物学系蔡进来教授代采并鉴定, 标本现存放于台湾中兴大学植物学系。

收稿日期: 1999-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目, 编号 39470063

作者简介: 吴献礼, 男, 1969 年 3 月生, 江苏南京人, 博士生, 主要从事天然产物活性成分、植物化学分类学和中药学研究。

熔点测定用 X4 型显微熔点测定仪(温度未经校正);IR 用 Perkin-Elmer 983 型和 Nicolet Impact 410 型仪器测定, KBr 压片;核磁共振波谱用 Bruker ACF-300 MHz 测定, TMS 为内标;MS 用 Finnigan FTBS-2000 测定。层析用硅胶、硅胶 G、硅胶 H 系青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为瑞典制造。试剂为分析纯或化学纯, 由南京化学试剂厂和上海化学试剂厂提供。

1.2 提取分离

水青树茎皮粗粉 6 kg, 用工业甲醇提取 4 次, 滤液合并, 减压回收至小体积, 产生深棕绿色沉淀, 将溶液与沉淀分开, 沉淀为 A; 溶液继续浓缩至稠浸膏为 B。A 部分通过硅胶柱层析和重结晶得到 III 和 IV; B 部分通过硅胶柱层析、凝胶柱层析(LH-20)和重结晶等方法得到 I、II 和 V。

昆栏树茎皮粗粉 1 kg, 分别以氯仿和甲醇各提取 4 次, 回收溶剂, 得氯仿部分浸膏(110 g)和甲醇部分浸膏(150 g)。氯仿部分拌样上硅胶柱, 以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 分别得到化合物 II、III 和 IV; 甲醇部分也拌样上硅胶柱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到化合物 I 和 V。

1.3 结构鉴定

1.3.1 水青树茎皮化学成分

化合物 I (氯仿-甲醇) 白色结晶, mp: 153~155°C, Labet 反应阳性, $IR_{\nu_{\max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3462, 3343 (—OH), 2917, 1607, 1506 (芳环), 1446, 1259, 1035, 919, 818; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): 6.77(3 H, m), 6.73(3 H, m), 5.91(4 H, s), 4.50(1 H, d, $J=5.4$ Hz), 4.22(2 H, m), 3.98(1 H, m), 3.90~3.50(6 H, m), 3.80(2 H, m), 3.40(2 H, m), 2.20(2 H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD): 148.7 (2C), 146.7 (2C), 137.5 (2C), 124.6 (2C), 110.5 (2C), 108.8 (2C), 105.0, 101.9 (2C), 78.5, 78.3, 75.4, 71.8, 70.3, 62.2, 61.2, 40.1, 35.4; LDMS ($\text{M}^+ + \text{K} = 559$), EI-MS: m/z (%) 520 (M^+), 340(9), 217(11), 135(100), 77(6)。光谱和理化数据与文献值^[5]一致, 故确定该化合物为丁香甙(syringanide)。

化合物 II (氯仿-甲醇) 白色针晶, mp: 139~142°C, $IR_{\nu_{\max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3365 (—OH), 1629, 1517, 1457, 1371, 1285, 1143, 1031, 829, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO): 9.21(1H, s), 8.97(1H, s), 8.90

(1H, s), 8.85(1H, s), 6.27(1H, d, $J=1.8$ Hz), 6.66(1H, dd, $J_1=1.8$ Hz, $J_2=8.1$ Hz), 6.58(1H, d, $J=8.1$ Hz), 5.89(1H, d, $J=2.1$ Hz), 5.69(1H, d, $J=2.1$ Hz), 4.89(1H, s), 4.50(1H, d, $J=7.2$ Hz), 3.82(1H, m), 2.65(1H, dd, $J_1=5.4$ Hz, $J_2=16.0$ Hz), 2.35(1H, dd, $J_1=7.8$ Hz, $J_2=16.0$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO): 156.7, 156.6, 155.6, 145.0(2C), 130.8, 118.6, 115.3, 114.9, 99.3, 95.3, 94.1, 81.2, 65.5, 28.1; EI-MS: m/z (%) 290 (M^+), 272(8), 255(4), 181(10), 139(100), 123(50), 77(12), 69(16)。光谱和理化数据与文献^[6,7]一致, 故确定为儿茶素((+)-catechin)。

化合物 III (石油醚-乙酸乙酯) mp: 253~255°C, Liebermann-Burchard 反应阳性。 $IR_{\nu_{\max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3470, 2947, 1644, 1457, 1375, 提示分子中含有羟基, 多个甲基和亚甲基。EI-MS 给出分子量为 442。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱上共有 30 个碳信号, 且 28 个在 100 ppm 以下。结合 $^1\text{H-NMR}$ 谱推测为羽扇豆烷型三萜。将该化合物与白桦脂醇标准品在 TLC 上对照, 二者斑点、显色和层析行为一致, 且混合熔点不下降, 故确定该化合物为白桦脂醇。

化合物 IV (石油醚-乙酸乙酯) 白色晶体, mp: 137~138°C, IR 与 β -谷甾醇标准图谱一致, 将其与 β -谷甾醇标准品在 TLC 上对照, 可知二者 R_f 值一样, 显色和层析行为也一致, 二者混合熔点不下降, 故可确证化合物 IV 为 β -谷甾醇。

化合物 V (氯仿-甲醇) 熔点 282~284°C, Liebermann-Burchard 反应阳性, IR 与胡萝卜甙标准图谱一致, 将其与胡萝卜甙标准品在 TLC 上对照, 可知二者 R_f 值一样, 显色和层析行为也一致, 二者混合熔点不下降, 故可确证化合物 V 为胡萝卜甙。

1.3.2 昆栏树茎皮的化学成分

化合物 I (甲醇) 白色针晶, mp: 258~261°C, $IR_{\nu_{\max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3380, 2960, 2920, 1600, 1460, 1420, 1240, 1130, 1070, 800; 负 HR-FABMS 给出准分子离子峰为 741.2669, 得到分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_{18}$ (计算值为 741.2606)。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO): 6.66(4H, s), 4.66(2H, d, $J=3.6$ Hz), 3.03(2H, m), 4.19(2H, m), 3.83(2H, m), 3.81(12H, s), 4.93(1H, d, $J=4.8$ Hz), 4.88(2H, m), 4.32(2H, m), 3.58(2H, m), 4.30(2H, m), 3.16(2H, m), 3.10

(2H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO): 137.5, 104.4, 152.8, 133.9, 85.2, 53.8, 71.5, 56.6, 102.8, 74.3, 76.7, 70.1, 77.4, 61.1。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据显示为酚甙类化合物, 且具有高度对称结构。经与文献^[8,9]对照, 其理化常数和波谱数据与木脂素甙 *liriodendrin* 一致, 该化合物为 *liriodendrin*。

化合物 II (乙酸乙酯) mp: 73~74°C, 点样于滤纸上, 喷溴酚蓝显色剂, 蓝背景下显黄色斑点, 提示该化合物可能为脂肪酸。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 2970, 1700, 1460, 720, 表明含有羟基和羰基; $^1\text{H-NMR}$ 谱信号都集中在高场: 2.35(2H, t), 1.63(2H, m), 1.25(nH, m), 0.88(3H, t); 可见该化合物为一个饱和长链脂肪酸; EI-MS 给出分子离子峰为 312, 故该化合物为二十烷酸(*icosanoic acid*)。

化合物 III (石油醚-乙酸乙酯) 同从水青树茎皮中的得到的化合物 III, 为白桦脂醇。

化合物 IV (石油醚-乙酸乙酯) 同从水青树茎皮中的得到的化合物 IV, 为 β -谷甾醇。

化合物 V (氯仿-甲醇) 同从水青树茎皮中的得到的化合物 V, 为胡萝卜甙。

2 结果与讨论

(1) 从水青树茎皮中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为丁香甙(I)、儿茶素(II)、白桦脂醇(III)、 β -谷甾醇(IV)和胡萝卜甙(V), 均为从该植物中首次分离得到。从昆栏树中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为 *liriodendrin*(I)、二十六烷酸(II)、白桦脂醇(III)、 β -谷甾醇(IV)和胡萝卜甙(V), 除白桦脂醇外均为从该植物中首次分得。

(2) 关于水青树和昆栏树的分类地位, 迄今为止争议较大, Engler 将水青树科归入木兰目^[10]; Hutchinson 将水青树归入金缕梅目^[11], 而将昆栏树属与领春木属(*Euptelea* Sieb. et Zucc.) 合并成立昆栏树科, 置于木兰目中; Thorne 将昆栏树科置于金缕梅目中^[12]; Dahlgren 又将其放在了昆栏树目^[13]; 而 Endress 则主张将二者作为同一科成员^[14]; 目前比较一致的看法是依照 Cronquist^[15]和 Takhtajan^[16]的处理, 即将昆栏树科和水青树科组成昆栏树目, 置于金缕梅亚纲中, 对此, 仍然存在着较大的分歧。本实

验成分预试和初步的分离结果显示, 这两种植物所含的化合物类型相似, 主要都是三萜和木脂素类化合物, 从化学成分角度说明二者的亲缘关系较近。另外, 三萜和木脂素类化合物都是比较原始的化合物类型, 也说明这两个种类是比较原始的被子植物。

参考文献

- [1] 傅立国主编. 中国植物红皮书——稀有濒危植物(第一册) [M]. 北京: 科学出版社, 1992. 452~453, 682~683.
- [2] Towers G H N, Gibbs R D. Lignin chemistry and the taxonomy of higher plants[J]. *Nature*, 1953, 172: 25~26.
- [3] 柳下一爱. Isolation and elucidation of betulin, lupeol and β -amyryn from the bird-lime of *Trochodendron aralioides* [J]. *Bull Agr Chem Soc Japan* 1957, 21: 77~81.
- [4] Shimada H, Nomura S, Shimizu M. Constituents of leaves of *Trochodendron aralioides* Sieb. et Zucc. [J]. *Yakugaku Zasshi* 1971, 91(4): 492~493.
- [5] Kikuchi M, Takahashi Y, Ogasawara F. Structural analysis on constituents of *Syringa* species VI. Structure of lignin glycosides from leaves of *Syringa vulgaris* [J]. *Annu Rep Tohoku Coll Pharm*, 1988, 35: 105~111.
- [6] Batterham T J, Highet R J. Nuclear magnetic resonance spectra of flavonoids[J]. *Aust J Chem*, 1964, 17: 428~439.
- [7] Markham K R. $^{13}\text{C-NMR}$ of flavonoids- II Flavonoids other than flavones and flavonol aglycones[J]. *Tetrahedron*, 1976, 32: 2607~2612.
- [8] Dickey E E. Liriodendrin, a new lignin diglucoside from the inner bark of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera* L.) [J]. *J Org Chem*, 1958, 23: 179~184.
- [9] 李石生. 四种药用植物化学成分及其生物活性研究[D]. 南京: 中国药科大学, 1999.
- [10] 汪劲武主编. 种子植物分类学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982.
- [11] Hutchinson J. The genera of flowering plants (Angiosperma), Vol. 2, Dicotyledones [M]. Oxford: Clarendon Press, 1964.
- [12] Thorne R F. Classification and geography of the flowering plants [J]. *Bot Rev*, 1992, 58: 225~348.
- [13] Dahlgren R. General aspects of angiosperm evolution and macrosystematics [J]. *Nordic J Bot*, 1983, 3: 119~149.
- [14] Endress P K. Floral structure, systematics and phylogeny in Trochodendroles [J]. *Ann Miss Bot Gard*, 1986, 73: 297~324.
- [15] Cronquist A. The evolution and classification of flowering plants [M]. New York: Bot Gard Bronx, 1988.
- [16] Takhtajan A. *Systema magnoliophorum* (in Russian) [M]. Leningard: Nauka, 1987.

(责任编辑: 惠 红)