

二球悬铃木树皮的化学成分

王静蓉 段金廛 周荣汉 唐敏玲

(中国药科大学植化分类及中药资源学研究室, 南京 210038)

Chemical constituents from bark of *Platanus acerifolia* Willd. Wang Jing-Rong, Duan Jin-Ao, Zhou Rong-Han, Tang Min-Ling (Department of Plant Chemotaxonomy and Resources Science of Chinese Medicinal Material, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038), *J. Plant Resour. & Environ.* 1998, 7(2): 59~60

Four compounds were isolated from the bark of *Platanus acerifolia* Willd. and were identified as betulinic acid 3-O-acetate (I), β -sitosterol (II), betulinic acid (III) and catechin (IV). All these compounds were isolated from this genus for the first time.

关键词 二球悬铃木; 3-乙酰白桦酯酸; 白桦酯酸; 儿茶素

Key words *Platanus acerifolia* Willd.; betulinic acid 3-O-acetate; β -sitosterol; betulinic acid; catechin

二球悬铃木(*Platanus acerifolia* Willd.)属悬铃木科悬铃木属植物,为三球悬铃木(*P. orientalis* L.)和一球悬铃木(*P. occidentalis* L.)的杂交种。我国华北、华中及华南均有引种。多作行道树,木材可制家具。对其芽的化学成分已有较多研究^[1,2],树皮化学成分未见报道。作者对采自南京的二球悬铃木树皮的化学成分进行了分析,从中分离到4个化合物,并通过理化测定和波谱分析进行了结构鉴定。

1 仪器与试剂

熔点用 XT₄ 双目显微熔点测定仪(北京电子光学设备厂)测定(温度计未校正);紫外光谱用 Shimadzu UV-2100 型紫外分光光谱仪测定;红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定(KBr 压片);核磁共振氢谱及碳谱用 Buker ACF 300 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。植物材料采自南京,周荣汉教授鉴定,标本存放中国药科大学植化分类研究室。

2 提取与分离

悬铃木新鲜树皮 4.7 kg, 95% 工业乙醇回流提取 3 次。合并提取液,减压回收溶剂,浓缩液中析出黄绿色沉淀。离心分离出沉淀,得沉淀物 240 g,上清液继续浓缩得稠膏 340 g,以水混悬,依次以石油醚、氯仿及乙酸乙酯萃取,得乙酸乙酯萃取物 10 g。取沉淀物 45 g,进行常压硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯系统梯度洗脱,在石油醚-乙酸乙酯(90:10)流份中得到 I, II, 在(85:15)~(70:30)流份中得到 III。乙酸乙酯萃取物 10 g,进行硅胶柱层析,氯仿-甲醇系统梯度洗脱,在氯仿-甲醇(90:10)流份中得黄白色析出物,乙醚重结晶,得 IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 266~277°C(文献值 266~271°C)。Liebermann-Burchard 反

• 国家自然科学基金资助项目

王静蓉:女,1972年11月生,硕士,助理研究员,主要进行植物化学分类学及中药资源学研究。

收稿日期 1998-03-10

应呈阳性。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.83(3H, s, CH_3), 0.85(6H, s, 2CH_3), 0.88(3H, s, CH_3), 0.93(3H, s, CH_3), 0.97(3H, s, CH_3), 1.69(3H, brs, 30-CH_3), 2.35(1H, t, $J=2$ Hz, 18-H), 2.98(2H, m, 19-H), 4.47(1H, m, 3-H), 4.61(1H, s, 29-H), 4.73(1H, d, $J=2$ Hz, 29-H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 14.2(C-24), 14.7(C-27), 16.1(C-25), 16.3(C-26), 18.3(C-6), 19.4(C-30), 21.1(C-11), 23.8(C-2), 25.5(C-12), 28.0(C-23), 29.8(C-21), 30.6(C-15), 32.0(C-16), 34.0(C-7), 34.4(C-4), 37.2(C-10, 22), 37.9(C-13), 38.5(C-1), 40.8(C-8), 42.5(C-14), 47.0(C-18), 49.3(C-19), 50.5(C-9), 55.5(C-5), 56.5(C-17), 81.1(C-3), 109.8(C-29), 150.4(C-20), 182.2(C-28)。经与白桦酯酸 $^1\text{H NMR}$ 及 $^{13}\text{C NMR}$ 数据^[3,4]对比,推断该化合物为3-乙酰白桦酯酸。

化合物II:白色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 130~133 $^{\circ}\text{C}$ 。Liebermann-Burchard反应呈阳性。薄层层析 R_f 值与 β -谷甾醇相同,混合测定熔点不下降。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3600~3100(OH), 1460, 1380, 1060, 1020, 960, 920, 840, 800。故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物III:无色针晶(甲醇), mp 250~252 $^{\circ}\text{C}$ (文献值 275~278 $^{\circ}\text{C}$)。Liebermann-Burchard反应呈阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400~3200(COOH), 3050(C=C), 1680(C=O), 1630(C=C)。 $^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 + CD_3OD) δ : 0.80(3H, s, CH_3), 0.86(3H, s, CH_3), 0.97(3H, s, CH_3), 1.02(3H, s, CH_3), 1.07(3H, s, CH_3), 1.74(3H, s, 30-CH_3), 2.02(2H, m, 18-H), 2.45(1H, m, 19-H), 3.25(1H, m, 3-H), 4.69(1H, s, 29-H), 4.82(1H, s, 29-H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (Pyridine- d_5 + CD_3OD , 75MHz) δ : 15.2(C-27), 16.3(C-24), 16.6(C-25, 26), 19.2(C-6), 19.8(C-30), 21.7(C-11), 26.5(C-12), 28.1(C-2), 28.8(C-28), 30.6(C-21), 31.5(C-15), 33.2(C-16), 35.3(C-7), 38.0(C-10, 22), 39.1(C-13), 39.8(C-1, 4), 41.6(C-8), 43.2(C-14), 48.1(C-18), 50.1(C-19), 51.5(C-9), 56.4(C-5), 57.1(C-17), 78.9(C-3), 110.2(C-29), 151.7(C-20), 179.4(C-28)。 $^1\text{H NMR}$ 与 $^{13}\text{C NMR}$ 数据与文献^[3,4]报道的白桦酯酸一致。

化合物IV:白色细针晶(乙醚), mp 138~140 $^{\circ}\text{C}$ 。FeCl $_3$ 反应显暗绿色。EI-MS m/z : 290(M^+), 272, 152, 139, 123。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 280, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3650, 2100, 1610, 1550, 1460, 1280, 1140, 1030, 820。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 300 MHz) δ : 2.49(1H, dd, $J=11, 5.5$ Hz, 4-H_A), 2.83(1H, dd, $J=11, 5.5$ Hz, 4-H_B), 3.96(1H, m, $J=8, 2.5$ Hz, 3-H), 4.55(1H, d, $J=8$ Hz, 2-H), 5.84(1H, d, $J=2$ Hz, 6-H), 5.91(1H, d, $J=2$ Hz, 8-H), 6.72(2H, m, $J=8$ Hz, $\text{H-5}', 6'$), 6.82(1H, d, $J=2$ Hz, $\text{H-2}'$)。 $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD , 75 MHz) δ : 28.0(C-4), 65.1(C-3), 78.1(C-2), 94.5(C-8), 95.6(C-6), 98.8(C-10), 115.0(C-5'), 118.1(C-2', 6'), 130.7(C-1'), 144.4(C-3'), 144.5(C-4'), 155.7(C-9), 156.3(C-7), 156.4(C-5)。以上数据与文献^[5,6]报道的儿茶素(catechin)光谱数据一致。

参 考 文 献

- 1 Kaoudji M. Acylated and non-acylated kaempferol monoglycosides from *Platanus acerifolia* Buds. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2295~2297.
- 2 Kaoudji M. Further acylated kaempferol rhamnosides from *Platanus acerifolia* Buds. *J Nat Prod*, 1993, 56(9): 1618~1621.
- 3 尚遂存, 郑培根, 武雪芬. 山茱萸果实成分的研究. *中药材*, 1989, 12(4): 29~32.
- 4 Mahato S B, Kundu A P. Review article number 98. $^{13}\text{C NMR}$ spectra of pentacyclic triterpenoids—A compilation and some salient features. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517~1575.
- 5 Batterham T J, Highet R T. Nuclear magnetic resonance spectra of flavonoids. *Aust J Chem*, 1964, 17: 428.
- 6 Markham K R, Ternai B. $^{13}\text{C NMR}$ of flavonoids—II, flavonoids other than flavone and flavonol aglycones. *Tetrahedron*, 1976, 32: 2607~2612.

(责任编辑:宗世贤)