

银缕梅茎皮的化学成分*

吴献礼 周荣汉 段金廛

(中国药科大学植物化学分类学研究室, 南京 210038)

Preliminary studies on the chemical constituents in the stem bark of *Shaniodendron subaequale* (H. T. Chang) M. B. Deng, H. T. Wei et X. Q. Wang Wu Xian-Li, Zhou Rong-Han, Duan Jin-Ao (Department of Chemotaxonomy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038), *J. Plant Resour. & Environ.* 1998, 7(4): 59~60

From the stem bark of *Shaniodendron subaequale* (H. T. Chang) M. B. Deng, H. T. Wei et X. Q. Wang, nine compounds have been isolated. Six of them have been identified as gallic acid, ethyl gallate, *p*-tyrosol, octadecanoic acid, β -sitosterol and daucosterol. These compounds were found in this species for the first time.

关键词 银缕梅; 化学成分

Key words *Shaniodendron subaequale* (H. T. Chang) M. B. Deng, H. T. Wei et X. Q. Wang; chemical constituent

银缕梅(*Shaniodendron subaequale* (H. T. Chang) M. B. Deng, H. T. Wei et X. Q. Wang)的学名最初是由张宏达定为小叶金缕梅(*Hamamelis subaequalis* H. T. Chang), 并收入《中国植物志》中^[1]。邓懋彬等根据其无花瓣这一特征, 认为应从金缕梅族中分出, 成立新属——银缕梅属(*Shaniodendron*), 属于金缕梅亚科(Hamamelioideae)中无花瓣的弗特吉族(Fothergillae)^[2]。最近, 郝日明等^[3]又提出该种并入 *Parrotia*, 属的中文名仍保留银缕梅属。关于该植物花的形态和木材解剖等方面研究已有文章发表, 并讨论了银缕梅的系统位置^[4-6]。但其化学成分未见报道。为了给银缕梅植物分类学研究提供化学佐证, 作者对其茎皮化学成分进行了初步研究, 从中分离到9个化合物, 经光谱方法鉴定了其中6个, 分别为红景天甙元(I)、没食子酸(II)、没食子酸乙酯(III)、 β -谷甾醇(IV)、胡萝卜甙(V)和十八烷酸(VI)。均为从本植物中首次分得。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

原植物采自安徽舒城小涧冲林场, 由作者之一周荣汉教授鉴定, 标本存放本校植物化学分类学研究室。熔点用 X4 型显微熔点测定仪(温度未经校正); IR 用 Perkin-Elmer 983 型仪器和 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 Finnigen FTBS-2000 测定。所用试剂均为分析纯, 由南京化学试剂厂提供。柱层析及薄层层析硅胶由青岛海洋化工厂提供。

1.2 提取分离

取银缕梅茎皮粗粉 400 g, 用 95% 的工业乙醇提取 5 次, 滤液合并, 减压回收至无醇味, 得深棕色稠浸膏 41 g, 加适量水使成混悬液, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 将各部分分别浓缩成浸膏, 其中石油醚部分, 通过硅胶柱层析、重结晶得到 IV 和 VI, 乙酸乙酯部分, 通过硅胶柱层析、凝胶柱层析(Sephadex LH-20)、制备薄层和重结晶得到 I、II、III、V。

* 国家自然科学基金资助项目, 编号 39470063

吴献礼: 男, 1969 年 3 月生, 博士生, 主要从事植物化学和植物化学分类学研究。

收稿日期 1998-06-09

1.3 结构鉴定

化合物 I (乙醚) 白色透明晶体, mp 91.4~91.5°C, IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3400(—OH), 3180, 1600, 1500(芳 C), 1340, 1360, 1230, 1050, 820; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm)7.03(2H, d, $J=8.5$), 6.76(2H, d, $J=8.5$), 3.75(2H, t, $J=7.1$), 2.76(2H, t, $J=7.1$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm)156.7, 130.9, 130.8, 116.1, 64.6, 39.4, ppm; EI-MS: m/z (%)138(M^+), 107(100)($\text{M}^+ - \text{CH}_2 - \text{OH}$), 91(5)(苯基), 77(20)(芳环)。光谱和理化数据与文献值^[7]一致,故确定化合物 I 为红景天甙元(*p*-tyrosol)。

化合物 II (甲醇) 淡棕色晶体, mp 245°C(分解), IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3388(—OH), 3283, 1700(C=O), 1618, 1536(芳 C), 1446, 1342, 1024, 874; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm)7.05(2H, s)(芳 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm)167.7, 145.6, 138.2, 120.8, 108.9; EI-MS: m/z (%)170(M^+), 153(94)($\text{M}^+ - \text{OH}$), 125(30)($\text{M}^+ - \text{COOH}$), 79(30)(C_6H_7^+), 51(12)(C_4H_3^+)。光谱和理化数据与文献值^[8,9]一致。故确定化合物 II 为没食子酸(gallic acid)。

化合物 III (乙酸乙酯) 白色结晶, mp 155~158°C, IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3432~3250(—OH), 2992, 1704(C=O), 1671, 1618, 1532(芳 C), 1454, 1379, 1319, 1237, 1196, 1035, 874, 773; $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ (ppm)7.26(2H, s)(芳 H), 4.46(2H, q, $J=4.08$), 1.54(3H, t, $J=4.08$); EI-MS: m/z (%)198(M^+), 170(20)($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 153(100)($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$), 125(20)($\text{M}^+ - \text{COOC}_2\text{H}_5$), 79(10)(C_6H_7^+)。光谱和理化数据与文献值^[8,9]一致。故确定化合物 III 为没食子酸乙酯(ethyl gallate)。

化合物 IV (石油醚-乙酸乙酯) 白色片状结晶, mp 137~139°C, IR 与 β -sitosterol 标准图谱一致,将其与 β -sitosterol 标准品在 TLC 上对照,可知二者 Rf 值一样,显色和层析行为也一致,二者混合熔点不下降,故可确定化合物 IV 为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 V (氯仿-甲醇) 白色粉末, mp 283~284°C, Liebermann-Burchard 反应阳性, IR 与胡罗卜甙标准图谱一致,将其与胡罗卜甙标准品在 TLC 上对照,可知二者 Rf 值一样,显色和层析行为也一致,二者混合熔点不下降,故可确定化合物 V 为胡罗卜甙(daucosterol)。

化合物 VI (石油醚-乙酸乙酯) 白色固体, mp 52~54°C, 点样于滤纸上,喷溴酚蓝显色剂,在蓝背景下显黄色斑点,提示该化合物可能是脂肪酸, IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 2917, 2858, 1704, 1476, 1461, 1435, 1293, 1271, 942, 721, 呈长链脂肪酸特征。 $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm)2.34(2H, t), 1.63(2H, m), 1.30(nH, m), 0.89(3H, t); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm)179.6, 33.9, 31.9, 29.3, 24.7, 22.7; EI-MS: m/z (%)284(M^+), 258(18), 213(14), 129(50), 83(33), 73(100)。由分子离子峰可知化合物 VI 为十八烷酸(octadecanoic acid)。

参 考 文 献

- 1 张宏达. 中国植物志, 第三十五卷第二分册. 北京: 科学出版社, 1979.
- 2 邓懋彬, 魏宏图, 王希冀. 银缕梅属——中国金缕梅科一新属. 植物分类学报, 1992, 30(1): 57~61.
- 3 郝日明, 魏宏图. 金缕梅科一新组合. 植物分类学报, 1998, 36(1): 80.
- 4 邓懋彬, 魏宏图, 王希冀等. 弗特吉族在中国的发现及其意义. 植物资源与环境, 1992, 1(1): 30~35.
- 5 郝日明, 魏宏图, 刘晚苟. 银缕梅属花粉形态及其分类学意义. 植物资源与环境, 1996, 5(1): 38~42.
- 6 方炎明, 邓懋彬. 银缕梅木材解剖特征及其系统学意义. 植物资源与环境, 1996, 5(2): 50~54.
- 7 Weibel P A, Hesse M. Substituenteneinfluss bei der massenspektrometrischen Fragmentierung: Untersuchungen an N-methyl- β , β' -diphenyl-diethylaminen. Helv Chem Acta, 1973, 56(7): 2460~2479.
- 8 Shima K, Hisada S, Inagaki I. Isolation of glucosyringic acid from *Anodendron affine*. Phytochemistry, 1971, 10(4): 894~895.
- 9 Pryce R J. Gallic acid as a natural inhibitor of flowering in *Kalanchoe blossfeldiana*. Phytochemistry, 1972, 11(6): 1911~1918.

(责任编辑: 惠 红)