

# 杉木根皮中的二萜类成分研究

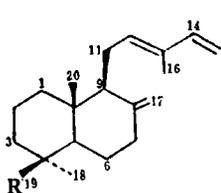
中国药科大学天然药化教研室(南京 210009) 邓京振\* 柳茵 赵守训

**摘要** 从杉科植物杉木 *Cunninghamia lanceolata* 的根皮中分得 3 种半日花烷型(Labdan)二萜类成分。经理化常数 and 波谱分析,分别鉴定为 12,13E-biformen (I), 12,13E-ozic acid (II) 和 12,13E-methylozate (III),均为首次从该植物中分得。

**关键词** 杉木 12,13E-biformen 12,13E-ozic acid 12,13E-methylozate

杉科杉木属植物杉木 *Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook. 广泛分布于我国的秦岭以南各省区。其木材为我国的主要建筑材料之一。其根皮、树皮、枝叶均可入药,用于治疗跌打损伤、关节炎、疥癣等症。其中木材、叶、种子均有其化学成分研究报道<sup>[1,2]</sup>。但其根皮部分却未见其成分研究报告。

我们从产于江西的杉木根皮的醇提取物中分离得到三种半日花烷型(Labdan)二萜类成分,通过理化性质及波谱分析,分别鉴定为 12,13E-biformen (I), 12,13E-ozic acid (II) 和 12,13E-methylozate (III),均为首次从该科植物中



I R = CH<sub>3</sub>,  
II R = COOH  
III R = COOCH<sub>3</sub>

图 1 化合物 I ~ III 的化学结构式

分得。作者报道该 3 个化合物的结构鉴定。它们的化学结构式见图 1。

## 1 仪器和试剂

熔点用 PHMK 显微熔点仪测定(温度未校正)。 $[\alpha]_D$  用 JASCO DIP-181 自动旋光仪测定。IR 用 Shimadzu IR-400 红外光谱仪测定。NMR 用 Bruker AF-300 型核磁共振仪测定,以 TMS 为内标。MS 用 VG ZAB-MS 型质谱仪测定。柱层析和薄层层析硅胶为青岛海洋化工厂产品。

## 2 提取和分离

取杉木根皮粗粉 1.2 kg,用 95%乙醇回流提取。醇提液减压浓缩得浸膏(150 g)。浸膏上硅胶柱,分别以石油醚、石油醚-醋酸乙酯(100:5)洗脱,得 A、B 二部分。A、B 部分分别再上硅胶柱,均以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,A 部分得化合物 I 35 mg,B 部分得化合物 III 25 mg 和 II 800 mg。

## 3 结构鉴定

化合物 I:油状物, $[\alpha]_D^{30} + 21^\circ$ (c. 0.2, CHCl<sub>3</sub>)。IR $\nu_{\max}$ cm<sup>-1</sup>: 3 060,1 645,990,890。EIMS m/z(%): 272(M<sup>+</sup>. 65), 257(60), 81(100)。<sup>1</sup>HNMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ ppm: 0.73(3 H, s, C<sub>19</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.74(3 H, s, C<sub>20</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.88(3 H, s, C<sub>18</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.76(3 H, br. s, C<sub>16</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.46(1 H, br. s, C<sub>17</sub>-H), 4.83(1 H, br. s, C<sub>17</sub>-H), 4.89(1 H, br. d, J=10.2 Hz, C<sub>15</sub>-Hc), 5.04(1 H, br. d, J=17.1 Hz, C<sub>15</sub>-Ht), 5.43(1 H, br. t, J=6.3 Hz, C<sub>12</sub>-H), 6.33(1 H, dd, J=17.1, 10.2 Hz, C<sub>14</sub>-H)。I 的理化波谱数据与文献<sup>[3]</sup>报道的 12,13E-biformen 一致。

化合物 II:无色针晶, mp61℃~63℃,  $[\alpha]_D^{30} + 35^\circ$ (c. 1.2, CHCl<sub>3</sub>)。IR $\nu_{\max}$ cm<sup>-1</sup>: 3 400,1 700,1 640,1 605,940,900。EIMS m/z(%): 302(M<sup>+</sup>. 26), 287(36), 246(31), 175(75), 147(50), 119(91), 79(100)。<sup>1</sup>HNMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ ppm: 0.76(3 H, s, C<sub>20</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.16(3 H, s, C<sub>18</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.75(3 H, br.

\* Address: Deng Jingzhen, Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing

s, C<sub>16</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.48(1 H, br. s, C<sub>17</sub>-H), 4.86(1 H, br. s, C<sub>17</sub>-H), 4.89(1 H, br. d, J=10.2 Hz, C<sub>15</sub>-Hc), 5.04(1 H, br. d, J=17.1 Hz, C<sub>15</sub>-Hz), 5.41(1 H, br. t, J=6.3 Hz, C<sub>12</sub>-H), 6.33(1 H, dd, J=17.1, 10.2 Hz, C<sub>14</sub>-H)。

<sup>13</sup>CNMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δppm: 11.9(C<sub>20</sub>), 14.7(C<sub>16</sub>), 16.3(C<sub>18</sub>), 18.4(C<sub>2</sub>), 23.0(C<sub>11</sub>), 26.6(C<sub>6</sub>), 37.1(C<sub>7</sub>), 37.6(C<sub>3</sub>), 38.1(C<sub>1</sub>), 38.8(C<sub>10</sub>), 47.5(C<sub>4</sub>), 49.4(C<sub>9</sub>), 57.1(C<sub>5</sub>), 108.2(C<sub>15</sub>), 109.9(C<sub>17</sub>), 133.5(C<sub>13</sub>), 133.6(C<sub>12</sub>), 141.6(C<sub>14</sub>), 147.8(C<sub>8</sub>), 185.5(C<sub>19</sub>)。

I 与文献<sup>[4]</sup>报道的 12,13E-ozic acid 相一致。

化合物 III: 油状物, [α]<sub>D</sub><sup>30</sup>+31°(c, 0.3, CHCl<sub>3</sub>)。IR<sub>ν<sub>max</sub></sub> cm<sup>-1</sup>: 1 720, 1 640, 1 240, 890。EIMS m/z (%): 316 (M<sup>+</sup>, 50), 301 (20), 257(30), 256(35), 175(80), 121(100)。<sup>1</sup>HNMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δppm: 0.76(3 H,

s, C<sub>20</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.17(3 H, s, C<sub>18</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.76(3 H, br. s, C<sub>16</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.65(3 H, s, CH<sub>3</sub>O), 4.48(1 H, br. s, C<sub>17</sub>-H), 4.84(1 H, br. s, C<sub>17</sub>-H), 4.88(1 H, br. d, J=10.2 Hz, C<sub>15</sub>-Hc), 5.04(1 H, br. d, J=17.2 Hz, C<sub>15</sub>-Ht), 5.42(1 H, br. t, J=6.3 Hz, C<sub>12</sub>-H), 6.33(1 H, dd, J=17.2, 10.2 Hz, C<sub>14</sub>-H)。III 的理化波谱数据与所报道的 12,13E-methylozate<sup>[4]</sup>一致。

致谢: 中国药科大学学生药研究室董辉博士鉴定原药材。

#### 参 考 文 献

- 1 江苏省植物研究所, 等.《新华本草纲要》(第一册), 上海. 上海科学技术出版社, 1988. 13
- 2 Hiroshi I, et al. Tetrahedron Lett, 1992, 33(39): 5761
- 3 Bohlman F, et al. Phytochemistry, 1979, 18: 115
- 4 Bohlman F, et al. Phytochemistry, 1980, 19: 863

(1995-12-08 收稿)

## 不同采收部位南玉桂中挥发油的研究<sup>△</sup>

广东省药品检验所(广州 510180)  
广州中医药大学

阮桂平\*  
刘心纯 徐鸿华 林 励

**摘 要** 测定了不同采收部位南玉桂挥发油的含量, 并用 GC-MS 法鉴定了其中的化学成分, 分析结果初步认为上皮质量优于下皮。

**关键词** 南玉桂 挥发油 桂皮醛 气质联用

南玉桂为引种大叶清化桂 *Cinnamomum cassia* var. *macrophyllum* Chu, var. nov 的树皮, 是我国六、七十年代从越南引种的著名南药。作者到主要引种产地之一的广东省信宜县采集了不同部位的南玉桂样品, 测定了挥发油的含量, 并用 GC-MS 法鉴定了油中的化学成分。

### 1 实验材料和仪器

样品 1: 为距地 0.1 m~1.3 m 段的树皮。

样品 2: 为距地 1.3 m~2.6 m 段的树皮。

样品 3: 为距地 2.6 m~3.9 m 段的树皮。

样品 4: 为距地 3.9 m~一级分枝处的树皮。

以上样品均为同株的第二代大叶清化桂的树皮, 原植物经作者鉴定。采集时间为 1992-02, 地点为广东省信宜县洪冠镇肉桂场。

\* Address: Ruan Guiping, Guangdong Provincial Institute for Drug Control, Guangzhou

△ 国家自然科学基金资助项目 39170914