

一致,故化合物IV确定为木犀草素

化合物V:白色固体(氯仿-甲醇), mp 63℃~65℃。其 R_f值与 IR EI-MS数据与参考文献^[9]一致,且与对照品棕榈酸混合测熔点不下降,故确定该化合物为棕榈酸

化合物VI:黄色针晶, mp 138℃~139℃。Liebermann-Berchard反应阳性 其 R_f值与 IR光谱与β-谷甾醇对照品一致,且与其混合测熔点不下降,故鉴定该化合物为β-谷甾醇

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] 冯玉书, 桂绿荷, 魏文庄, 等. 抱茎苦蕒菜对心血管系统的药理作用[J]. 中草药通讯, 1979, 10(3): 31-34.

- [3] 桂绿荷, 冯玉书, 徐暑民, 等. 苦碟子治疗冠心病的研究[J]. 沈阳药学院学报, 1981, 13: 18-22.
- [4] 冯玉书, 桂绿荷, 徐暑民, 等. 苦碟子治疗冠心病的研究[J]. 沈阳药学院学报, 1981, 13: 23-29.
- [5] Shashi B M, Kunda A P. ¹³C NMR spectral of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [6] 马继元, 王峰涛, 徐珞珊, 等. 抱茎苦蕒菜 *Ixeris sonchifolia* Hance的化学成分研究[J]. 中国药科大学学报, 1998, 29(2): 94-96.
- [7] Ternai B, Markham K R. Carbon-13 NMR Studies of flavonoids—I flavones and flavonols [J]. Tetrahedron, 1976, 32: 565-569.
- [8] Markham K R, Ternai B. ¹³C NMR of flavonoids—II flavonoids other than flavone and flavonol aglycones [J]. Tetrahedron, 1976, 32: 2607-2612.
- [9] 从浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.

白桦叶中的二苯基庚烷类化合物

王素娟, 裴月湖*

(沈阳药科大学 天然药物研究室, 辽宁 沈阳 110015)

摘要: 目的 对白桦叶的化学成分做系统研究, 以更好的开发利用我国的植物资源。方法 采用硅胶柱、凝胶柱及制备薄层色谱法进行分离, 通过波谱技术 (¹H NMR, ¹³C NMR, ¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC, NOESY) 进行结构鉴定。结果 分离鉴定了 4 种二苯基庚烷类化合物, 槭木素丁 (I), 氧杂二苯庚烯 (II), 17-甲基-15-甲氧基-7-氧代槭木素丁 (III), 槭木素十一 (IV)。结论 化合物 III, IV 均首次从本种植物中分离得到, 并纠正了化合物 III 的碳谱数据归属。

关键词: 白桦叶; 桦木属; 化学成分; 二苯基庚烷类化合物

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)02-0099-03

Diarylheptanoids from leaves of *Betula platyphylla*

WANG Su-juan, PEI Yue-hu

(Department of Natural Product Chemistry, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang Liaoning 110015, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of *Betula platyphylla* Suk. for the better development and utilization of botanic resources of our country. **Methods** The constituents were isolated by column chromatography (silica gel and Sephadex LH20) and preparative TLC, and identified by means of spectral data (¹H NMR, ¹³C NMR, ¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC, NOESY). **Results** 4 diarylheptanoids were obtained and elucidated as acerogenin E (I), (3R)-3, 5'-dihydroxy-4'-methoxy-3', 4'-oxo-1, 7-diphenyl-1-heptene (II), 15-methoxy-17-O-methyl-7-oxoacerogenin E (III), acerogenin K (IV). **Conclusion** Compounds III and IV were isolated for the first time from this plant and the assignment of ¹³C NMR data of compound III was corrected.

Key words leaves of *Betula platyphylla* Suk.; *Betula* L; chemical constituents; diarylheptanoids

白桦 *Betula platyphylla* Suk. 为桦木科桦木属植物, 桦树皮和桦树汁具有清热利湿、镇咳祛痰等功效。在我国白桦分布范围广, 植物资源丰富, 但研究开发甚少, 仅王建华报道了桦树皮的镇咳祛痰成

分^[1]。国外对桦木属植物在化学、药理及开发利用等方面研究较多, 尤其是日本学者对日本境内的桦木属植物做了系统研究。因此, 极有必要对我国白桦进行研究, 以更好的开发利用我国丰富的植物资源。我

们从白桦叶中分离得到 4 个二苯基庚烷类化合物, 分别为槭木素丁(I), 氧杂二苯庚烯(II), 17-甲基-15-甲氧基-7-氧代槭木素丁(III), 槭木素十一(IV), 其中化合物 III、IV 为首次从本种植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用日本 Yanaco MP-S3 型显微熔点测定仪(温度未校正)测定。NMR 谱用 Bruker-AMX-300 型核磁共振光谱仪测定(TMS 内标), ^1H NMR 于 300 MHz, ^{13}C NMR 于 75 MHz 处测定。质谱为 LC-ESI-MS 柱层析硅胶为上海五四化学试剂厂生产。薄层硅胶为青岛海洋化工厂生产。所用溶剂均为 AR 级。白桦叶 1998 年 7 月采集于吉林省集安, 由沈阳药科大学许春泉教授鉴定。

2 提取和分离

干燥白桦叶 10 kg, 经水提醇沉后, 其浓缩液分别用石油醚、乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 乙醚萃取物 42 g, 经硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 相同流份合并后, 经制备薄层, Sephadex LH20 柱等方法, 分别得到化合物 I (20 mg), 化合物 II (20 mg), 化合物 III (30 mg), 化合物 IV (1 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 无色方晶, mp 235 °C~ 237 °C。 ^1H NMR (acetone- d_6) δ 1.73~ 1.80 (2H, m, H-11), 1.91~ 1.98 (2H, m, H-12), 2.75~ 2.77 (4H, m, H-8, H-10), 2.95~ 2.98 (2H, m, H-7), 2.80~ 2.98 (2H, m, H-13), 6.76 (1H, d, J= 2.4 Hz, H-18 or H-19), 6.84~ 6.87 (2H, d, J= 8.2, 8.0 Hz, H-4 and H-17), 6.96 (1H, d, J= 2.2 Hz, H-18 or H-19), 7.01~ 7.06 (2H, m, H-5 and H-15)。 ^{13}C NMR (acetone- d_6) δ 22.8 (C-12), 26.5 (C-11), 28.4 (C-7), 31.9 (C-13), 42.4 (C-8), 45.0 (C-10), 116.7 and 117.0 (C-4 and C-16), 126.8 and 127.2 (C-1 and C-2), 129.3 and 130.2 (C-5 and C-15), 132.3 and 133.2 (C-6 and C-14), 134.3 and 134.4 (C-18 and C-19), 152.2 and 152.3 (C-3 and C-17), 212.6 (C-9), 与文献^[2]对照数据基本一致。

化合物 II: 无色针晶, mp 186 °C~ 187 °C。 $[\alpha]_D^{25} + 79^\circ$ (c 1.0, CHCl₃)。在碳谱中, 除甲氧基外可见 19 个碳信号, 可推断该化合物属于二苯基庚烷类。在氢谱中, 信号 δ_H 5.94 (1H, d, J= 12.0 Hz) 和 5.18 (1H, dd, J= 12.0, 8.4 Hz) 说明结构中存在一顺式双键, δ_H 4.98 (1H, s) 和 6.26 (1H, s) 说明一苯环为四取代, δ_H 7.06 (2H, m) 和 7.37 (2H, m) 说明一苯环为二取代。在 HMBC 谱中, δ_H 5.94 与 δ_C 107.3 相关, 说明该

顺式双键与四取代苯环相连, δ_H 3.84 的甲氧基与 δ_H 135.5 相关, 说明该苯环存在连三氧取代。通过 ^1H - ^1H COSY 可确定七碳链的结构与氢信号归属。该化合物的碳谱数据与文献^[3]基本一致, 但氢谱出入较大, 经过构象分析, H-4 (pre S) 恰好位于苯环 B

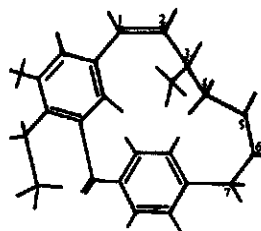


图 1 化合物 II 的空间
立体构象图

的上方, 即正屏蔽区内, 使该氢的化学位移向高场移动至 δ_H 0.13。其空间构象图见图 1。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ 0.13 (1H, m, H-4), 0.89 (1H, m, H-5), 1.13 (2H, m, H-4 and H-6), 1.65 (1H, m, H-5), 1.97

(1H, m, H-6), 2.36 (1H, td, J= 10.6, 5.1 Hz, H-7), 2.94 (1H, d, J= 10.2 Hz, H-7), 3.64 (1H, t, J= 8.8 Hz, H-3), 3.84 (3H, s, OCH₃), 4.98 (1H, s, H-6'), 5.18 (1H, dd, J= 12.0, 8.4 Hz, H-2), 5.94 (1H, d, J= 12.0 Hz, H-1), 6.26 (1H, s, H-2'), 7.06 (2H, m, H-3 and H-5), 7.37 (2H, m, H-2 and H-6), 9.32 (1H, brs, 5'-OH)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ 22.1 (C-5), 28.6 (C-6), 35.2 (C-7), 37.7 (C-4), 60.5 (4'-OCH₃), 67.4 (C-3), 107.4 (C-6'), 110.2 (C-2'), 122.3 (C-3'), 123.9 (C-5'), 125.9 (C-1), 130.5 (C-6''), 131.9 (C-1'), 133.0 (C-2''), 135.5 (C-4'), 137.3 (C-2), 139.1 (C-1''), 151.1 (C-3'), 154.0 (C-4'), 154.7 (C-5')。

化合物 III: 无色方晶, mp 223 °C~ 225 °C。由碳谱可初步判断该化合物属于二苯基庚烷类。由氢谱中信号 δ_H 7.00 (1H, d, J= 8.5 Hz), 7.65 (1H, d, J= 2.2 Hz), 7.83 (1H, dd, J= 8.5, 2.2 Hz) 可知一苯环为三取代, 由 δ_H 6.51 (1H, s), 7.62 (1H, s) 可知一苯环为四取代。在 HMBC 谱中, δ_H 7.83 与 δ_C 200.1 相关, 可知该羰基与三取代苯环相连。 δ_C 211.2 与 δ_H 2.96, 2.72, 2.15 相关, 经分析, 只有羰基位于 11 位才能满足这种关系。 δ_H 8.02 的羟基与 δ_C 118.0 的

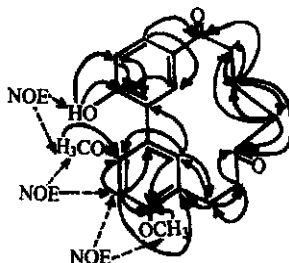


图 2 化合物 III 的 HMBC 该化合物的 ^1H NMR 和 NOESY 相关图 ^{13}C NMR 数据与文献^[4]基

碳相关, 可推断该羟基与三取代苯环相连。在 NOESY 谱中, δ_H 8.02 的羟基与 δ_H 4.02 的甲氧基相关, 由此可归属甲氧基与苯环上的碳氢信号。HMBC 与 NOESY 相关图见图 2。

本一致,但碳信号归属存在巨大差异,原文献对该化合物的碳谱信号归属存在一定错误。ESI MS m/z 355($M+H$)⁺, 297($M-H-O+H$)⁺, 255($M-H-O-2OCH_3+H$)⁺。¹H NMR(CDCl₃) δ 2.12~2.18(2H, m, H-9), 2.71~2.73(2H, m, H-10), 2.96(4H, s, H-12 and H-13), 3.07(2H, t, $J=7.3$ Hz, H-8), 3.92(3H, s, 15-OCH₃), 4.02(3H, s, 17-OCH₃), 6.51(1H, s, H-16), 7.62(1H, s, H-19), 7.00(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-4), 7.65(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-18), 7.83(1H, dd, $J=8.5, 2.2$ Hz, H-5), 8.02(1H, s, 3-OH) ¹³C NMR(CDCl₃) δ 21.5(C-13), 22.8(C-9), 38.8(C-8), 40.3(C-12), 42.2(C-10), 55.7(15-OCH₃), 57.0(17-OCH₃), 95.1(C-16), 117.72(C-1), 118.0(C-4), 121.7(C-14), 125.2(C-2), 128.1(C-6), 128.3(C-5), 134.7(C-19), 139.3(C-18), 154.0(C-17), 158.2(C-3), 159.0(C-15), 200.1(C-7), 211.2(C-11)。

化合物IV: 无色针晶, mp 238℃~241℃。由氢谱和碳谱可知该化合物亦为二苯基庚烷类化合物。由氢谱 δ_H 4.02(1H, s, $J=6.7$ Hz)可知七碳链中有一羟基取代,由 δ_H 6.85到 δ_H 7.24的三组氢信号可推测该化合物含有结构基本对称的两个三取代苯环。ESI-MS给出 m/z 297($M-H$)⁻的分子离子峰,可推知其分子式为 C₁₉H₂₀O₃。经查阅文献^[5]发现槭

木素十一与该化合物氢谱、碳谱数据基本一致,从而确定其结构为槭木素十一。ESI MS m/z 297($M-H$)⁻, 279($M-H-O-H$)⁻。¹H NMR(aceton-d₆) δ 1.28~1.88(m), 2.23(brt), 2.52(brt), 2.95(brt), 4.04(1H, t, $J=9.7$ Hz), 6.87(2H, m), 7.05(2H, m), 7.23(2H, m) ¹³C NMR(aceton-d₆) δ 23.6(C-11), 27.4(C-7, 12), 35.8(C-8), 40.5(C-10), 68.3(C-9), 116.8(C-4, 16), 130.1(C-15), 130.2(C-5), 131.72(C-14), 132.2(C-6), 134.6(C-19), 134.9(C-18), 152.0(C-3, 17)。

参考文献:

- [1] 王建华,黄文哲,张增辉,等. 桦树皮镇咳祛痰成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 1994, 29(5): 268-270.
- [2] Hiroyuki Fuchino, Tetsuya statoh, Nobutoshi Tanaka. *et al.* Chemical Evaluation of Betula species in Japan. I. Constituents of *Betula errmanii* [J]. Chem Pharm Bull, 1995, 43(11): 1937-1942.
- [3] Hiroyuki Fuchino, Soh Konishi, Tetsuya statoh, *et al.* Chemical Evaluation of Betula species in Japan. II. Constituents of *Betula platyphylla* var. *japonica* [J]. Chem Pharm Bull, 1996, 44(5): 1033-1038.
- [4] Hiroyuki Fuchino, Tetsuya statoh, Jun Hida, *et al.* Chemical Evaluation of Betula species in Japan. V. Constituents of *Betula schmidtii* [J]. Chem Pharm Bull, 1998, 46(6): 1051-1053.
- [5] Seiji nagumo, Sumiko Ishizawa, Masahiro Nagai, *et al.* Studies on the constituents of Aceraceae plants XII. Diarylhepatonoids and other phenolics from *Acermikoens* [J]. Chem Pharm Bull, 1996, 44(5): 1086-1089.

莠笋花化学成分的研究

李忠琼¹,林瑞超²,傅文¹,王钢力²,魏锋²,杭太俊^{3*}

(1. 云南省药品检验所,云南 昆明 650011; 2. 中国药品生物制品检定所,北京 100050; 3. 中国药科大学,江苏 南京 210009)

摘要: 目的 研究莠笋花 *Costus lacerus* 的化学成分。方法 采用硅胶柱层析分离, Sephadex LH-20柱纯化, 分得10个化合物: 通过波谱技术和化学降解进行8个化合物的结构鉴定。结果 它们分别为: 二十八烷酸(I), β -谷甾醇(II), 薯蓣皂苷元(III), 胡萝卜苷(IV), 薯蓣次苷 B(V), 薯蓣次苷 A(VI), 薯蓣皂苷(VII), 纤细薯蓣皂苷(VIII)。结论 化合物I, II, III和V为首次从该植物中分得。

关键词: 闭鞘姜属; 莠笋花; 薯蓣皂苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)02-0101-04

Studies on chemical constituents of *Costus lacerus*

LI Zhong-qiong¹, LIN Rui-chao², FU Wen¹, WANG Gang-li², WEI Feng², HANG Tai-jun³

(1. Yunnan Institute for Drug Control, Kunming Yunnan 650011, China; 2. National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Product, Beijing 100050, China; 3. China Pharmaceutical University, Nanjing Jiangsu 210009, China)

* 收稿日期: 2000-05-15

作者简介: 李忠琼(1966, 2-), 女, 云南江川县人, 主管药师, 大学本科, 从事药检工作, 现在读在职硕士。主要研究方向: 中药化学成分与分析。电话: 0871-3130538