羟基-1,7-二甲氧基-5,8-二萜醌。

化合物 VI: 红色无定形粉末, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[6]数据基本一致, 故鉴定该化合物为 2,6-二羟基-1,5,7-三甲氧基萜。

化合物 VII: 白色无定形粉末, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[4]数据基本一致, 故鉴定该化合物为 2,5-二羟基-4-甲氧基萜。

化合物 VIII: 白色无定形粉末, EI-MS、IR、¹H-NMR 与文献^[7]数据基本一致, 故鉴定该化合物为 2-羟基-4,5-二甲氧基-2-O-β-D-葡萄糖桂皮酸。

化合物 IX: 白色无定形粉末, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[8]数据基本一致, 故鉴定该化合物为反式对羟基肉桂酸三十烷酸。

化合物 X: 白色无定形粉末, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[9]数据基本一致, 故鉴定该化合物为反式阿魏酸二十八烷酯。

化合物 XI: 白色方晶, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[10]数据基本一致, 故鉴定化合物为 5,11(12)-二烯-3β-羟基-豆甾醇。

化合物 XII: 白色无定形粉末, 与标准样品共薄层色谱, 只显一个点, 故鉴定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 XIII: 白色无定形粉末, 与标准品共薄层

色谱, 只显一个点, 故鉴定该化合物为胡萝卜苷。

References:

- [1] Chen X M, Guo S X. Advances in the research of constituents and pharmacology of *Dendrobium* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(1): 70-75.
- [2] Min Z D, Tanaka T, Iinuma M, et al. A new dihydrostilbene in *Dendrobium chrysanthum* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(6): 1189.
- [3] Talapatra S K, Bose S, Mallik A K, et al. On the chemistry of Indian Orchidaceae plants I. Dengibsin and dengibsinin, the first natural fluorenone derivatives from *Dendrobium gibsonii* Lindl. [J]. *Tetrahedron*, 1985, 41(13): 2765-2769.
- [4] Fan C Q, Wang W, Wang Y P, et al. Chemical constituents from *Dendrobium densiflorum* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57: 1255-1258.
- [5] Schmalle H, Hausen B M. A new sensitizing quinone from lady slipper (*Cypripedium calceolus*) [J]. *Natwiss-enschaften*, 1979, 66: 527-528.
- [6] Majumder P L, Sen R C. Pendulin, a polyoxygenated phenanthrene derivative from Orchid *Cymbidium pendulum* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(7): 2432-2434.
- [7] Dahmen J, Leander K, Rosenblom J. Studies on Orchidaceae glycosides 3*. A new glycoside, 2-(β-D-glucopyranosyloxy)-4, 5-dimethoxy-trans-cinnamic acid (densifloroside), from *Dendrobium densiflorum* Wall. [J]. *Acta Chem Scand (B)*, 1975, 29: 627-639.
- [8] Talapatra B, Das A K, Talapatra S K. Defuscin, a new phenolic ester from *Dendrobium fuscescens*; conformation of shikimic acid [J]. *Indian J Chem*, 1989, 28(1): 290-292.
- [9] Ma G X, Wang Z T, Xu L S, et al. A new fluorenone derivative from *Dendrobium chrysotoxum* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1998, 7(2): 59-61.
- [10] Alam M S, Chopra N, Ali M, et al. Ursane and sterol derivatives from *Pleuchea lanceolata* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 521-524.

板栗花的化学成分研究(I)

王 嗣, 杜成林, 唐文照, 王晓静, 孙敏耀, 丁杏芭

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

板栗花为壳斗科栗属植物栗 *Castanea mollissima* Blume 的雄性花序。栗花水煎剂在民间用于治疗久治不愈的腹泻。栗广泛分布各地, 资源十分丰富, 产量很大, 但国内外的学者对此研究很少, 目前化学成分的研究尚未见报道。为此对栗花化学成分进行分离, 共得到 11 个化合物。经过理化性质测定、化学反应及多种波谱数据分析, 分别鉴定为: 正五十三烷(I)、正二十烷酸二十六烷醇酯(II)、正二十二烷酸二十八烷醇酯(III)、正三十四烷醇(IV)、β-谷甾醇(V)、正二十六烷酸(VI)、乌苏酸(VII)、24-羟基乌苏酸(VIII)、epihederagenin(IX)、pulerulic acid(X)、β-胡萝卜苷(XI)。

1 仪器与材料

WL-1 型显微熔点测定仪(温度未校正); DMS-DX 300 型质谱仪; Perkin-Elmer 783 红外分光光度计(KBr 压片); VXR-300 型核磁共振仪。色谱用硅胶系青岛海洋化工厂产品, 试剂为 AR 或 CR 级。植物样品于 1997 年 6 月采于山东费县, 由中国药科大学邢俊波博士鉴定。

2 提取与分离

将板栗花的粗粉置于索氏提取器中, EtOH 提取 10 h, 提取液浓缩得总浸膏, 分别以石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚部位经硅胶低压柱色谱, 用石油醚、丙酮系统梯度洗脱得晶体 I~IV。醋酸乙

酯部位经低压硅胶柱色谱用石油醚、氯仿和氯仿-甲醇系统梯度洗脱得晶体 V ~ XI。

3 结构鉴定

晶体 I: 白色颗粒状结晶, mp 50 °C。IR、EI-MS 数据与文献^[1]报道石蜡烷一致, 故晶体 I 鉴定为正五十三烷。

晶体 II: 白色块状结晶, mp 66 °C。与同类化合物 IR 光谱比较基本一致^[2], 晶体 II 推定为正二十烷酸二十六醇酯。

晶体 III: 白色颗粒状结晶, mp 73 °C。根据 IR、EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据晶体 III 推定为正二十二烷酸二十八醇酯。

晶体 IV: 白色腊样固体, mp 64 °C。根据 IR、EI-MS、¹H-NMR 数据与同类化合物比较基本一致^[1], 晶体 IV 推定为正三十四烷醇。

晶体 V: 白色针状结晶, mp 157 °C, Libermann-Burchard 反应阳性。与已知化合物 β-谷甾醇红外光谱及标准图谱比较, 基本一致^[1], 与已知品共薄层色谱显示一个斑点。晶体 V 鉴定为 β-谷甾醇。

晶体 VI: 白色颗粒状结晶, mp 70 °C。IR、EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[3]报道正二十六烷酸质谱一致, 晶体 VI 推定为正二十六烷酸。

晶体 VII: 白色针状结晶, mp 258 °C, Libermann-Burchard 反应阳性, 溴酚兰指示剂显黄色。IR、EI-MS、¹³C-NMR 数据与乌苏酸基本一致^[4], 因此晶体 VII 鉴定为乌苏酸。

晶体 VIII、IX: 白色针晶, mp 248~249 °C, Libermann-Burchard 反应阳性, 溴酚兰指示剂显黄色; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 434 (OH), 2 927 (CH), 2 871, 1 695 (C=O), 1 458, 1 389, 1 368, 1 308, 1 271, 1 232, 1 186, 1 164, 1 108 (C-O), 1 087, 1 050, 1 032; EI-MS (m/z): 454 [$M - H_2O$]⁺, 426, 301, 287, 248 (基峰), 233, 224, 219, 206, 203, 189, 133, 119, 104, 85,

71, 57, 43。¹H-NMR 中, 从信号 124.58, 138.23 与 121.43, 143.85 可知其是齐墩果酸型与乌苏酸型三萜混合物, 参照文献^[5,6], 鉴定其为 24-羟基乌苏酸与 epihederagenin 混合物。

晶体 X: 灰绿色绒状晶体, mp 150 °C, FeCl₃ 反应阳性, 溴酚兰指标剂显黄色; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 454 (OH), 3 302 (OH), 3 006 (=C-H), 1 708 (C=O), 1 621, 1 535, 1 385, 1 316, 1 200, 1 043, 1 028, 763; EI-MS (m/z): 198 [M^+], 185, 170, 153 (基峰), 135, 125, 113, 107, 97, 79, 68, 57, 51。以上数据与文献^[7]对照基本一致, 故鉴定晶体 X 为 3, 4, 6-三羟基-5-氧化-1, 3, 6-环庚三烯-1-碳酸。

晶体 XI: 与已知化合物 β-胡萝卜素^[8]红外光谱一致, 与其已知品共薄层只显示一个斑点, 因此晶体 XI 鉴定为 β-胡萝卜素。

致谢: 山东医科大学药学院中心实验室、国家药物及代谢产物分析研究中心、金陵石化化工研究院分别代测红外光谱、质谱及核磁共振谱。

References:

- [1] Sadtler Research Laboratories Inc. *The Standard Infrared Prism Spectra* [M]. 1980.
- [2] Sadtler Research Laboratories Inc. *The Standard Infrared Grating Spectra* [M]. 1974.
- [3] Watanabe S. Separation of n-Hexacosanic acid [J]. *Z Naturforsch*, 1975, 30: 825.
- [4] Segelman A B, Frnsworth N R. Catharanthus alkaloid XXXI: isolation of ajmalicine, pericalline, tetrahydroalstonine, vindoline, and ursolic acid from *Catharanthus trichophyllus* roots [J]. *J Pharm Sci*, 1974, 63(9): 1419-1422.
- [5] Chen D C. ¹³C-NMR Spectra and Its Usage in the Chemistry of Chinese Traditional Herb Drugs (碳谱及其在中草药化学中的应用) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1999.
- [6] Cong P Z. *Usage of Mass Spectra in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [7] Corrett R E, Johns R B. Identification of pulerulic acid [J]. *J Chem Soc*, 1950, 1(6): 325.
- [8] Zhou J. Chemical studies on the *Tacca Chantrieri Andre* from Yunnan [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1983, 25(6): 568-572.

多种密度、浓度计 总有一款适合您

我厂专业生产多种型号的溶液密度计、电导率仪和溶液浓度计, 可广泛地适用于工业、医药生产过程中, 包括酒精、中药提取液在内的多种溶液的密度或浓度的自动在线检测。还有供室内使用的台式密度计(特别推荐)。

上海浦东新区三海智能仪表厂

厂址: 上海张江高科技园区 电话: (021)58377810 网址: www.sanhai.com 3721 网络实名: 密度计、溶液浓度计