

- ex Fr.) Karst [J]. *Chin Biochen Pharm* (中国生化药物杂志), 1997, 18(1): 37-38.
- [5] Ni J H, Song B S, Li H B, et al. The effects of the broken cellular wall for *Ganoderma lucidum* spore on the efficiency of extracted polysaccharide [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(5): 422.
- [6] Xing Z T, Jiang H H, Zhou C Y, et al. Compare with different *Ganoderma lucidum* in the contents of its crude polysaccharide [J]. *Edib Fungi* (食用菌), 2001(6): 4-5.
- [7] Lin S Q, Wang S Z, Lin Z B, et al. Isolation and identification of active components of *Ganoderma lucidum* cultivated with grass and woodlog I. Extraction, purification and characterization of glycopeptide [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(10): 872-874.

山杨的化学成分研究

陈佩东¹, 梁敬钰²

(1. 南京中医药大学 药物化学教研室, 江苏 南京 210029; 2. 中国药科大学 天然药化教研室, 江苏 南京 210038)

摘要:目的 研究产于中国东北山杨 *Populus davidiana* 树皮的化学成分。方法 用色谱方法分离山杨树皮的乙醇提取物。结果 共分离得到 16 个化合物, 用波谱法和化学方法鉴定了其中的 12 个。分别是 3 β -乙酰氧基-12-乌苏烯-28 酸(3 β -acetoxyurs-12-en-28-oic acid, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、对甲氧基苯酚(4-methoxyphenol, III)、间甲氧基苯酚(3-methoxyphenol, IV)、樱花素(sakuranetin, V)、东莨菪素(scopoletin, VI)、7-甲氧基-2R, 3R-二氢山柰酚(2R, 3R-dihydro-7-methoxykaempferol, VII)、7-水杨酰颤杨苷(salicyloyltremuloidin, VIII)、颤杨苷(tremuloidin, IX)、 β -胡萝卜苷(β -sitosterol-3-O-glucoside, X)、匍匐柳苷(salireposide, XI)、樱花苷(sakuranin, XII)。结论 化合物 I、V、VI、XII 是从杨属植物中首次分得。

关键词:山杨; 酚苷; 樱花素; 樱花苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2006)06-0816-03

Chemical constituents in *Populus davidiana*

CHEN Pei-dong¹, LIANG Jing-yu²

(1. Department of Pharmaceutical Chemistry, Nanjing University of Traditional Chinese Medicine,

Nanjing 210029, China; 2. China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the barks of *Populus davidiana*.

Methods The constituents were isolated by column chromatography and their structures were determined on the basis of chemical and spectral data. **Results** Sixteen compounds were isolated and twelve of them were identified as 3 β -acetoxyurs-12-en-28-oic acid (I), β -sitosterol (II), 4-methoxyphenol (III), 3-methoxyphenol (IV), sakuranetin (V), scopoletin (VI), 2R, 3R-dihydro-7-methoxy-kaempferol (VII), salicyloyltremuloidin (VIII), tremuloidin (IX), β -sitosterol-3-O-glucoside (X), salireposide (XI), and sakuranin (XII). **Conclusion** Compounds I, V, VI, and XII are isolated from the plants of *Populus* L. for the first time.

Key words: *Populus davidiana* Dode; phenolic glycosides; sakuranetin; sakuranin

山杨 *Populus davidiana* Dode 是广泛分布于我国东北、华北、西北、内蒙及日本、朝鲜等地的杨属植物, 以皮入药称白杨, 始载于《唐本草》, 列于木部下品。功效为祛风活络、散瘀止痛。用于风痹、四肢不遂、龋齿、疼痛损伤、瘀血肿痛等症。山杨树皮的提取物中有很强的抗肿瘤活性物质, 然而对山杨的化学研究却很少。为寻找新的天然抗癌物质, 本研究对产

于中国东北的山杨树皮的化学成分进行了化学研究, 用色谱方法分离山杨树皮的乙醇提取物, 共分离得到 16 个化合物。用波谱法、化学方法、标准品对照等方法鉴定了其中的 12 个。其中有 3 个酚苷类化合物: 7-水杨酰颤杨苷(salicyloyltremuloidin, VIII)、颤杨苷(tremuloidin, IX)、匍匐柳苷(salireposide, XI); 3 个黄酮类化合物: 樱花素(sakuranetin, V)、7-甲

收稿日期: 2005-09-27

作者简介: 陈佩东(1970-), 2000 年毕业于中国药科大学, 获硕士学位, 现工作于南京中医药大学药物化学教研室, 讲师, 在读博士, 主要从事天然药物化学成分研究工作。 Tel: 13851948464(手机) E-mail: cpd@njutcm.edu.cn

氧基-2*R*, 3*R*-二氢山柰酚 (2*R*, 3*R*-dihydro-7-methoxykaempferol, VI)、樱花苷 (sakuranin, XII); 1 个香豆素类化合物东莨菪素 (scopoletin, VII); 1 个三萜类化合物 3 β -乙酰氧基-12-乌苏烯-28 酸 (3 β -acetoxyurs-12-en-28-oic acid, I); 2 个酚性化合物: 对甲氧基苯酚 (4-methoxyphenol, III)、间甲氧基苯酚 (3-methoxyphenol, IV), 以及 β -谷甾醇 (β -sitosterol, I)、 β -胡萝卜苷 (β -sitosterol-3-*O*-glucoside, X)。其中 I、V、VI、XII 是从杨属植物中首次分得的天然化合物。

1 仪器、试剂及药材

熔点用双目镜视显微熔点测定仪 (未校正) 测定; 红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定 (KBr 压片); 核磁用 Burker ACF-300 型核磁共振仪和 Invoa 600 MHz 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; EI-MS 用 VG 型质谱仪测定, ESI-MS 用 HP 1100 LC/API/MSD System 测定。所用薄层色谱、柱色谱硅胶、硅胶 GF254 及高效 GF254 薄层板均为青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均为分析纯。山杨原植物由吉林长春中药研究所严仲铠研究员采集并鉴定。

2 提取和分离

山杨树皮 5 kg, 粉碎, 95% 乙醇提取 3 次, 乙醇提取液减压浓缩, 得浸膏 385 g。经两相萃取, 分为石油醚 (20 g)、二氯甲烷 (45 g)、醋酸乙酯 (95 g)、正丁醇 (110 g) 和水溶液部分。二氯甲烷部分经硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 每 150 mL 为 1 流份; 石油醚-醋酸乙酯 (20:1) 部分经反复色谱分离, 重结晶纯化得化合物 I (29 mg)、II (45 mg)、III (11 mg)、IV (33 mg)。石油醚-醋酸乙酯 (10:3) 部分经多次硅胶色谱得化合物 V (58 mg)、VI (17 mg)。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱以氯仿-甲醇梯度洗脱, 氯仿-甲醇 (10:1) 部分经反复柱色谱、纯化得化合物 VII (55 mg)、VIII (18 mg); 氯仿-甲醇 (4:1) 部分经反复柱色谱得化合物 IX (15 mg)、X (212 mg)、XI (1.03 g)。水溶液部分通过大孔树脂柱色谱, 30% 乙醇洗脱部分经硅胶色谱纯化得化合物 XII (21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶, mp 236~237 °C (氯仿)。Liebermann-Burchard 反应呈紫色。ESI-MS (-) m/z : 497 (M-H)。碳谱中可见 32 个碳信号, 其中 δ 15~55 的高场区有 27 个峰, δ 137.9, 125.7 表明有一双键的存在。其 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 的光谱数据与 3 β -acetoxyurs-12-en-28-oic acid 基本一致^[1],

所以将其结构鉴定为 3 β -乙酰氧基-12-乌苏烯-28 酸。

化合物 II: 无色针晶, mp 142~143 °C (氯仿)。其 IR、¹H-NMR 图谱与 β -谷甾醇的标准图谱完全一致, TLC 上的斑点位置及显色均相同, 与 β -谷甾醇标准品混合熔点不下降, 所以将化合物 II 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 III: 片晶, mp 53~54 °C (氯仿)。EI-MS m/z : 124。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 6.84~6.62 (4H, AA' XX'), 3.44 (3H, s)。其 IR 光谱数据与文献对照^[2], 鉴定为对甲氧基苯酚。

化合物 IV: 黄色针晶, mp 61~62 °C (氯仿)。EI-MS m/z : 124。其 IR 光谱数据与文献对照^[3], 鉴定为间甲氧基苯酚。

化合物 V: 白色针晶, mp 89~90 °C (醋酸乙酯), 浓硫酸香草醛显桔红色, 四氢硼钠反应显紫红色, FeCl₃ 显蓝色。EI-MS m/z : 286。氢谱中 δ 5.36 (1H, d, J = 12.9 Hz), 3.14~3.04 (1H, dd, J = 17.2, 2.9 Hz), 2.63~2.82 (1H, dd, J = 17.2, 2.9 Hz), 结合碳谱中 δ 196.1, 78.9, 43.0, 显示该化合物具有二氢黄酮的特征。其 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献对照^[4], 鉴定为樱花素。

化合物 VI: 白色粉末, mp 198~200 °C (丙酮), 紫外灯下显蓝色荧光。EI-MS m/z : 192, 177, 164, 149, 121, 77, 55, 51。氢谱中 δ 7.60 (1H, d, J = 9.5 Hz) 与 6.27 (1H, d, J = 9.5 Hz), 6.92 (1H, s), 6.85 (1H, s), 与 C-6, C-7 取代的香豆素相符合。其 IR、¹H-NMR 光谱数据与文献对照^[5] 鉴定为东莨菪素。

化合物 VII: 白色针晶, mp 179~180 °C (甲醇)。EI-MS m/z : 302。浓硫酸显黄色, 盐酸镁显紫色。氢谱中 δ 5.1 (1H, d, J = 11.7 Hz), 4.7 (1H, d, J = 11.7 Hz), 结合碳谱中 δ 198.4, 83.2, 71.9, 该化合物表现为二氢黄酮醇的特征。其 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献对照鉴定为 7-甲氧基-2*R*, 3*R*-二氢山柰酚^[6]。

化合物 VIII: 白色针晶, mp 188~189 °C (甲醇)。浓硫酸香草醛显色为紫红色。氢谱中 δ 7.93~6.77 有 13 个芳香氢的信号, 结合碳谱 δ 160.5~113.1 的 16 个芳香碳信号, 示有 3 个苯环。碳谱中 δ 168.9, 165.6 两个羰基峰示有 2 个苯酰基。其 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献对照^[7], 鉴定为 7-水杨酰颠茄苷。

化合物 IX: 白色针晶, mp 173~174 °C (甲醇)。浓硫酸香草醛显色为紫红色。氢谱中 δ 7.99 (2H, d,

$J=7.2, 2.7$ Hz), 7.65 (2H, d, $J=7.2, 2.7$ Hz), 结合碳谱中 δ 129.5, 128.9 的 2 个对称芳碳, 示有一苯基。 δ 7.30~6.97 (4H, m), 示有一邻位取代的苯环。其 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献对照^[7], 鉴定为颠茄苷。

化合物 X: 其 TLC 的斑点位置、显色行为及熔点和 β -胡萝卜苷相一致, 所以将其结构鉴定为 β -胡萝卜苷。

化合物 XI: 白色针晶, mp 206~207 °C (甲醇)。浓硫酸香草醛显色为黄色。氢谱中 δ 6.6 (1H, dd, $J=8.7, 2.9$ Hz), 6.7 (1H, d, $J=2.8$ Hz), 7.0 (1H, d, $J=8.8$ Hz) 和 7.5 (2H, m), 7.6 (1H, m), 8.0 (2H, d, $J=8.5$ Hz) 分别是 2 个苯环的质子, 而碳谱中只有 10 个芳香碳, 表明其中一个有对称结构。其 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献对照^[7], 鉴定为匍匐柳苷。

化合物 XII: mp 215~216 °C (甲醇)。与化合物 V 比较, 除有葡萄糖外, 较为相似, 结合碳谱中 δ 190, 78, 44 的峰推测其为二氢黄酮类化合物。氢谱中 δ 4.82 (1H, d, $J=7.2$ Hz) 为糖上端基质子, 表明

有一 β -D 葡萄糖。其 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献对照^[8], 鉴定为樱花苷。

致谢: 核磁共振谱由中国科学院上海有机化学研究所及金陵石化研究院测定, 质谱由中国药科大学分析计算中心测定, 红外光谱由中国药科大学药化室测定, 山杨原植物由吉林长春中药研究所严仲铨研究员采集并鉴定。

References:

- [1] Amarendra P, Alok K M, Sarojietal G, et al. Carbon-13 NMR spectroscopy of some pentacyclic triterpenoids [J]. *Org Magn Resonance*, 1981, 15: 399-400.
- [2] Standard Infrared Grating Spectre [S]. Vol. 11-12, 20768.
- [3] Standard Infrared Grating Spectre [S]. Vol. 15-16, 15571.
- [4] Vasconceios J M J, Sliva A M S, Cavaleiro J A S. Chromones and flavanones from *Artemisia campestris* subsp. *maritima* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1421-1424.
- [5] Shafizadeh F. Coumarins of *Artemisia tridentate* ssp. *vaseyana* [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9(6): 1311-1313.
- [6] Chiappini I, Fardella G, Menghini A, et al. Flavonoids from *Ditrichia viscosa* [J]. *Planta Med*, 1982, 44(3): 159-161.
- [7] Dommissse R A, Hoof L V, Ulietnek A J. Structure analysis of phenolic glucosides from Salicaceae by NMR spectroscopy [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(5): 1201-1204.
- [8] Kiyoshi Y, Norio S, Yutaka S, et al. Flavanone xyloside and lignans from *Prunus jamasakura* bark [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(5): 1675-1678.

白花酸藤果中苯酚类化学成分的研究

林鹏程^{1,2}, 李 帅¹, 王素娟¹, 杨永春¹, 石建功^{1*}

(1. 中国医学科学院药物研究所, 北京 100050; 2. 青海民族学院 化学系, 青海 西宁 810007)

摘要: 目的 研究白花酸藤果中的化学成分。方法 用硅胶、凝胶柱色谱及高效制备液相色谱等方法分离化合物, 用波谱方法鉴定其结构。结果 从白花酸藤果中分离鉴定了 5 个长链烷基取代的苯酚类化合物 5-(8-十五烯基)-1,3-苯二酚(I)、5-(8,11-十七二烯基)-1,3-苯二酚(II)、5-十五烷基-1,3-苯二酚(III)、5-(8-十七烯基)-1,3-苯二酚(IV) 和 3-甲氧基-5-戊烷基苯酚(3-methoxy-5-pentyl-phenol, V), 以及 2 个酚苷 3,5-二甲氧基-4-羟基-苯酚-1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl-1-O- β -D-glucopyranoside, VI)、2,6-二甲氧基-4-羟基-苯酚-1-O- β -D-葡萄糖苷(2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenyl-1-O- β -D-glucopyranoside, VII)。结论 化合物 I~VII 均为首次从该属植物中得到。

关键词: 紫金牛科; 酸藤子属; 白花酸藤果; 苯酚类

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)06-0818-04

Phenolic constituents in *Embelia ribes*

LIN Peng-cheng^{1,2}, LI Shuai¹, WANG Su-juan¹, YANG Yong-chun¹, SHI Jian-gong¹

(1. Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Science and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China; 2. Department of Chemistry, Qinghai Nationalities Institute, Xining 810007, China)

收稿日期: 2005-09-25

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(20432030)和新世纪优秀人才支持计划

作者简介: 林鹏程(1966-), 男, 副教授, 现为青海民族学院 化学系副主任, 主要从事天然药物的分析工作, 2004 年“西部之光”访问学者, 在中国医学科学院药物研究所从事天然药物化学研究工作。

* 通讯作者 石建功 Tel: (010)53154789 E-mail: shijg@imm.ac.cn