

· 化学成分 ·

山杨树皮中的一个新酚苷化合物

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 分离到一个新的酚苷类化合物 (*E*)-5-羟基-2-[3,4,5-三羟基-6-(羟甲基)-四氢-2*H*-吡喃-2-氧]苯基 3-(4-羟基苯基)丙烯酸酯。结论 该化合物是一个新酚苷化合物, 命名为山杨苷 (davidianoside)。

关键词: 山杨; 酚苷; 山杨苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)11-1607-02

A new phenolic glycoside from *Populus davidiana*CHEN Pei-dong¹, LIANG Jing-yu²

(1. Department of Pharmaceutical Chemistry, Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China;

2. Department of Natural Medical Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

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

Methods The constituent was isolated by column chromatography and its structure was determined on the basis of chemical and spectral data. **Results** Compound I was identified as (*E*)-5-hydroxy-2-[3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)-tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl]oxy] benzyl 3-(4-hydroxyphenyl) acrylate. **Conclusion** Compound I is a new phenolic glycoside named as davidianoside.

Key words: *Populus davidiana* Dode; phenolic glycosides; davidianoside

山杨 *Populus davidiana* Dode 是广泛分布我国东北、华北、西北、内蒙等地及日本、朝鲜等国的杨属植物, 以皮入药称白杨, 始载于《唐本草》, 列于本部下品。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较少^[1,2]。为寻找新的天然抗癌物质, 本实验对产于中国东北的山杨树皮的化学成分进行了研究, 分离得到一个新的酚苷化合物, 命名为山杨苷 (davidianoside)。

1 仪器、试剂及药材

熔点用双目镜视显微熔点测定仪测定; 红外用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定 (KBr 压片); 核磁用 Bruker ACF-300 型核磁共振仪和 AV-500 MHz 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; 高分辨质谱用 Q-Tof microTM 四极杆飞行时间质谱仪测定。

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, 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。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离以氯仿-甲醇 (4:1) 洗脱部分经反复柱色谱分离得化合物 I (38 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶, mp 169~170 °C。浓硫酸香草醛显色为棕黄色。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 383 示有羟基, 1 677 示有羰基, 1 628、1 604、1 586、1 514 示有苯环, 结合碳谱中 δ 102.8~61.1 的葡萄糖碳信号, 化合物 I 可能为酚苷类化合物。高分辨飞行质谱显

收稿日期: 2006-03-26

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 E-mail: cpd@njutcm.edu.cn

示其钠盐分子离子峰为 m/z 471.128 3(M+Na) (理论值 m/z 471.126 7), 分子式为 $C_{22}H_{24}O_{10}Na$ 。

与其他酚苷化合物相比, 化合物 I 的芳香质子最低场为 δ 7.59, 所以分子中不含苯酰基^[3]。氢谱中 δ 6.50(1H, d, $J=16$ Hz), 7.63(1H, d, $J=16$ Hz), 示有一个反式双键。 δ 7.59(2H, dd, $J=8.5, 2.4$ Hz), δ 6.78(2H, d, $J=8.6, 2.4$ Hz), 结合碳谱 δ 130.7, 116.1 两个对称芳碳, 示有一对位取代的苯环, 再结合 δ 166.9 的羰基和 HMBC 相关谱的验证, 表明存在对羟基桂皮酰的结构片段。 δ 6.65 (1H, dd, $J=8.8, 2.9$ Hz), 7.01 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 6.71(1H, d, $J=2.9$ Hz), 表明另一个苯环为 1,2,4 取代。 δ 10.4, 9.13(各 1H, s) 为两个酚羟基, δ 5.23(2H, s) 为一亚甲基质子。 δ 4.64(1H, d, $J=7.1$ Hz) 为糖上端基质子, 并且根据偶合常数应为 β 构型。 HMBC 谱表明该质子与 δ 148.2 的 C 相关, 而 δ 127.2 的 C 与 δ 5.23 的亚甲基质子相关。 根据 HSQC 和 HMBC 谱归属了结构中其他所有碳和氢, 核磁数据和相关谱见表 1 和图 1, 从而确定化合物 I 的化学结构为 (*E*)-5-羟基-2-[3,4,5-三羟基-6-(羟甲基)-四氢-2*H*-吡喃-2-氧]苯基 3-(4-羟基苯基)丙烯酸酯, 经检索该化合物是一个新化合物。

致谢: 核磁共振谱和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, 山杨原植物由长春中药研究所严仲铤研究员采集并鉴定。

表 1 化合物 I 的 ¹H-NMR(500 MHz) 和 ¹³C-NMR (125 MHz) 波谱数据(DMSO, δ)

Table 1 ¹H-NMR (500 MHz) and ¹³C-NMR (125 MHz) Data of compound I

C/H	δ_H	δ_C	C/H	δ_H	δ_C
1		127.2	12	7.59(1H, dd, $J=8.5, 2.4$ Hz)	130.7
2		148.2	13	6.78(1H, dd, $J=8.6, 2.4$ Hz)	116.1
3	7.01(1H, d, $J=8.8$ Hz)	115.4	14		160.2
4	6.65(1H, dd, $J=2.9, 8.8$ Hz)	115.0	15	6.78(1H, dd, $J=8.6, 2.4$ Hz)	116.1
5		152.6	16	7.59(1H, dd, $J=8.5, 2.4$ Hz)	130.0
6	6.71(1H, d, $J=2.9$ Hz)	114.3	1'	4.64(1H, d, $J=7.1$ Hz)	102.8
7	5.23(2H, s)	61.0	2'		73.7
8		166.9	3'		77.3
9	6.50(1H, d, $J=16$ Hz)	117.8	4'	3.14~3.81(6H, m)	70.1
10	7.63(1H, d, $J=16$ Hz)	145.4	5'		76.8
11		125.4	6'		61.1

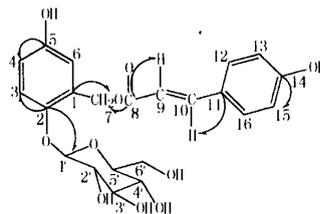


图 1 化合物 I 的 HMBC 相关谱

Fig. 1 HMBC Correlation of compound I

References:

[1] Wang X, Wang Q, Wang H. Study on the chemical constituents of *Populus davidiana* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(12): 891-892.
 [2] Zhou S, Lin M, Wang Y H, et al. Study on the chemical constituents of *Populus davidiana* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2002, 14(5): 43-45.
 [3] Dommissie 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.

思茅蛇菰的化学成分研究(Ⅲ)

戴 忠, 王钢力, 林瑞超

(中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

摘要: 目的 对蛇菰科植物思茅蛇菰的极性化学成分进行研究。方法 采用色谱技术进行分离, 以波谱等方法确定化合物的结构。结果 从思茅蛇菰乙醇提取物的极性部分中分离鉴定了 4 个化合物: 甲基松柏苷(I)、丁基松柏苷(II)、4-O- β -D-glucopyranosyl coniferyl aldehyde(III)、短叶苏木酚(IV)。结论 化合物 I 为一新化合物。

关键词: 思茅蛇菰; 蛇菰科; 丁基松柏苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2006)11-1608-03

Chemical constituents of *Balanophora simaoensis* (Ⅲ)

DAI Zhong, WANG Gang-li, LIN Rui-chao

(National Institute for Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Balanophora simaoensis*. Methods