

二球悬铃木树皮的化学成分

林小菊¹, 刘静涵², 秦民坚^{1*}, 杨春华^{3**}(中国药科大学¹中药资源教研室;²天然药物化学教研室;³药物科学研究院, 南京 210009)

摘要 从悬铃木科悬铃木属植物二球悬铃木(*Platanus acerifolia* Wild.)的树皮中分离鉴定了7种成分:白桦脂酸(1), 20-羧基白桦酸(2), β -谷甾醇(3), 3-O-乙酰基白桦酯醛(4), 3-O-乙酰基齐墩果酸(5), 4', 5, 7-三羟基-8-异戊烯基黄酮(6), 悬铃木乙酮(7)。其中, 化合物6为首次从该属植物中分离得到, 化合物2~5为首次从该植物中分离得到, 化合物7为新天然产物。

关键词 二球悬铃木; 化学成分; 三萜; 结构鉴定

中图分类号 R284.1 **文献标志码** A **文章编号** 1000-5048(2013)03-0210-03

Chemical constituents from the bark of *Platanus acerifolia* Wild.LIN Xiaoju¹, LIU Jinghan², QIN Minjian^{1*}, YANG Chunhua^{3**}

¹Department of Traditional Chinese Medicinal Resources; ²Department of Natural Medicinal Chemistry; ³Pharmaceutical Research Academy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

Abstract Seven compounds were isolated from the bark of *Platanus acerifolia* Wild., and identified as betulinic acid(1), platanic acid(2), β -sistosterol(3), 3-O-acetylbetulinaldehyde(4), 3-O-acetyl oleanolic acid(5), 4', 5, 7-trihydroxy-8-prenylflavone(6) and platanone B(7). Compound 6 was isolated from this genus for the first time; compounds 2-5 were isolated from this plant for the first time; and compound 7 was a novel natural product.

Key words *Platanus acerifolia* Wild.; chemical constituents; triterpenes; structural identification

二球悬铃木(*Platanus acerifolia* Wild.) 俗称英国梧桐, 是悬铃木科悬铃木属植物, 为一球悬铃木(美国梧桐)和三球悬铃木(法国梧桐)的杂交种。二球悬铃木在长江流域地区常作为行道树种, 其树皮在印度民间治疗痢疾、腹泻、牙痛以及肿瘤等疾病^[1]。基于悬铃木属植物作为行道树的特殊用途, 目前国内外对其美化环境方面的优点及其花粉引起的过敏方面的研究较多, 而其化学成分和药用活性方面研究较少。人们研究发现悬铃木属植物中有多种结构类型的成分, 包括黄酮类、三萜类以及有机酸类成分等, 并且含有新型骨架成分^[2]。为了寻找新的药用化学成分资源, 本课题组对二球悬铃木的树皮的化学成分展开深入的研究, 从中分离并鉴定了7个化合物, 其中化合物6为首次从该属植物中分离得到, 化合物2~5为首次从该植物

中分离得到, 化合物7为新天然产物。

1 仪器与材料

熔点测定仪(温度计未校正); AV-300 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); 1100-LC-MSD-Trap/SL 质谱仪(美国 Agilent 公司)。LC-8A 制备型高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司); MCI GEL CHP20P(日本三菱化学公司); Sephadex LH-20(美国 Pharmacia 公司); D101 型大孔树脂(安徽三星树脂科技有限公司); 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂)。其余试剂为市售分析纯。

二球悬铃木树皮采于南京市鼓楼区, 原植物经中国药科大学濮社班副教授鉴定为二球悬铃木(*Platanus acerifolia* Wild.), 样品保留在中国药科大学天然药物化学教研室。

* 收稿日期 2013-01-16 通信作者 * Tel: 025-86185130 E-mail: minjianqin@163.com

** Tel: 025-83271328 E-mail: ychnjcpu@163.com

2 提取与分离

二球悬铃木干燥树皮(10 kg),粉碎,用60%乙醇冷浸提取4次,每次10 L,冷浸时间每次24 h,合并4次提取液,浓缩至10.5 L,过大孔树脂柱。以45%、75%、95%乙醇-水依次洗脱,其中75%乙醇部分浓缩得浸膏22.3 g。经过多次MCI-gel柱色谱,以60%甲醇-水、80%甲醇-水、纯甲醇依次洗脱,60%甲醇部分浓缩得到浸膏1.85 g,经过硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯和乙酸乙酯-甲醇系统依次洗脱,石油醚-乙酸乙酯(10:1~1:2)不同比例梯度洗脱,再经过Sephadex LH-20纯化得到化合物**1**(15 mg)、**2**(7 mg)、**3**(6 mg)、**4**(8 mg),乙酸乙酯-甲醇(1:1)洗脱部分,再经过制备型高效液相色谱(75%甲醇),纯化得到化合物**5**(5 mg)、**6**(5 mg)、**7**(7 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1** 白色针状晶体,mp 291~294 °C。ESI-MS m/z 455 $[M-H]^-$ 。 1H NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 12.05 (1H, s, 28-COOH), 4.69 (1H, s, 30-H), 4.56 (1H, s, 30-H), 4.25 (1H, d, $J=5.4$ Hz, 3-H), 2.95 (1H, m, 19-H), 1.65 (3H, s, 29-CH₃), 0.93, 0.88, 0.76, 0.76, 0.65 (15H, each s, $5 \times CH_3$)。 ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.2 (C-28), 150.3 (C-20), 109.6 (C-30), 76.7 (C-3), 55.4 (C-17), 54.8 (C-5), 28.1 (C-29), 18.9 (C-25), 15.9 (C-24), 15.74 (C-23), 15.70 (C-26), 14.3 (C-27)。以上数据与文献[3]报道的数据基本一致,故化合物**1**鉴定为白桦酯酸。

化合物**2** 白色结晶,mp 280~282 °C。ESI-MS m/z 457 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 3.73 (1H, m, 3-H), 3.18 (1H, t, $J=8.0$ Hz, 19-H), 2.20 (1H, m, 18-H), 2.18 (3H, s, 29-CH₃), 1.01, 0.96, 0.91, 0.82, 0.76 (15H, each s, $5 \times CH_3$)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 212.0 (C-28), 181.2 (C-20), 79.0 (C-3), 29.9 (C-29), 21.0 (C-25), 16.1 (C-24), 16.0 (C-23), 15.3 (C-26), 14.7 (C-27)。以上数据与文献[4]报道的数据基本一致,故化合物**2**鉴定为20-羰基白桦酸。

化合物**3** 白色片晶,mp 135~136 °C。ESI-MS m/z 413 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, m, 6-H), 3.52 (1H, m, 3-H), 1.00 (3H, s, 19-CH₃), 0.97 (3H, d, $J=6.6$ Hz, 21-CH₃), 0.84 (3H, t, 18-CH₃), 0.82 (3H, d, $J=3.3$ Hz, 28-CH₃), 0.80 (3H, d, $J=3.3$ Hz, 29-CH₃), 0.68 (3H, s, 26-CH₃)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.9 (C-14), 56.1 (C-17), 51.2

(C-9), 45.9 (C-13), 42.3 (C-4), 39.8 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 28.9 (C-27), 26.1 (C-16), 25.4 (C-15), 23.1 (C-19), 20.7 (C-18), 21.2 (C-28), 21.1 (C-29), 19.8 (C-26)。以上数据与文献[5]报道的数据基本一致,故化合物**3**鉴定为 β -谷甾醇。

化合物**4** 白色针状结晶,mp 170~178 °C。ESI-MS m/z 505 $[M+Na]^+$ 。 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 9.67 (1H, s, 28-CHO), 4.75 (1H, s, 30-H), 4.63 (1H, s, 30-H), 4.49 (1H, t, 3-H), 2.90 (1H, m, 19-H), 2.04 (3H, s, 3-AcO), 0.82, 0.84, 0.91, 0.93, 0.96, 1.70 (18H, each s, $6 \times CH_3$)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 206.6 (C-28), 170.0 (AcO-3), 149.5 (C-20), 110.0 (C-30), 80.9 (C-3), 59.3 (C-17), 55.4 (C-5), 23.5, 23.4, 21.3, 18.9, 18.2 (C-23, 24, 25, 26, 27), 22.1 (AcO-3), 20.9 (C-29)。以上数据与文献[6]报道的数据基本一致,故化合物**4**鉴定为3-O-乙酰基白桦酯醛。

化合物**5** 白色颗粒状结晶,mp 245~247 °C。ESI-MS m/z 498 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 10.48 (1H, s, 28-COOH), 5.27 (1H, s, 12-H), 4.52 (1H, t, 3-H), 2.82 (1H, d, $J=10.2$ Hz, 18-H), 2.04 (3H, s, 3-OAc), 1.12, 0.94, 0.92, 0.90, 0.86, 0.85, 0.74 (21H, each s, $7 \times CH_3$)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 184.1 (C-28), 171.0 (AcO-3), 143.6 (C-13), 122.5 (C-12), 80.9 (C-3), 23.6, 23.5, 21.3, 18.1, 22.8 (C-23, 24, 25, 26, 27), 28.0 (C-29), 27.8 (C-30), 23.6 (AcO-3)。以上数据与文献[7]报道的数据基本一致,故化合物**5**鉴定为3-O-乙酰基齐墩果酸。

化合物**6** 黄色片状结晶,mp 236~239 °C。ESI-MS m/z 337 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 12.88 (1H, s, 5-OH), 10.72 (1H, s, 7-OH), 10.31 (1H, s, 4'-OH), 7.88 (2H, d, $J=8.5$ Hz, 2', 6'-H), 6.92 (2H, d, $J=8.5$ Hz, 3', 5'-H), 6.35 (1H, s, 3-H), 6.28 (1H, s, 6-H), 5.20 (1H, t, 12-H), 3.44 (2H, d, $J=7$ Hz, 11-H), 1.77 (1H, s, 14-H), 1.64 (1H, s, 15-H)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 182.0 (C-4), 163.6 (C-2), 161.5 (C-7), 161.1 (C-4'), 159.0 (C-5), 154.4 (C-9), 130.9 (C-2'), 128.2 (C-6'), 122.4 (C-3'), 121.5 (C-5'), 116.0 (C-1'), 106.0 (C-8), 103.6 (C-10), 102.6 (C-3), 98.3 (C-6), 79.3 (C-13), 78.9 (C-12), 25.5 (C-11), 21.3, 17.7 (6H, each s, $2 \times CH_3$)。以上数据与文献[8]报道的数据基本一致,故化合物**6**鉴定为4',5,7-三羟基-8-异戊烯基黄酮。

化合物**7** 黄色粉末。ESI-MS m/z 363 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 13.20 (1H, s, 5-OH), 10.84 (1H, s, 7-OH), 10.00 (1H, s, 16-OH), 7.54 (1H, s, 11-H), 6.95 (1H, s, 12-H), 7.60 (1H, s, 14-H), 7.57 (1H, s, 18-H), 6.85 (1H, s, 15-H), 6.82 (1H, s, 17-H), 6.32 (1H, s, 3-H), 6.29 (1H, s, 6-H), 5.18 (1H, t, 2'-H), 3.20 (2H, d, $J=6$ Hz, 1'-H), 1.72, 1.62 (6H, each s, $2 \times CH_3$)。 ^{13}C NMR

(DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 181.9 (C-4), 162.8 (C-2), 161.8 (C-7), 159.4 (C-5), 158.4 (C-16), 137.0 (C-12), 116.4 (C-11), 154.9 (C-9), 103.7 (C-10), 125.8 (C-13), 130.5 (C-14), 129.8 (C-18), 116.0 (C-15), 115.8 (C-17), 107.7 (C-3), 106.8 (C-8), 98.1 (C-6), 25.4 (C-1'), 122.2 (C-3'), 130.5 (C-2'), 20.9 (C-4'), 17.6 (C-5'). 参考文献[2], 故化合物 7 鉴定为悬铃木乙酮(图 1)。

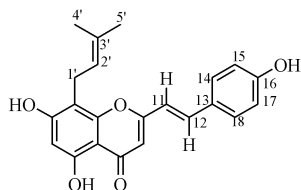


Figure 1 Structure of compound 7

参考文献

- [1] Nishanbaev SZ, Kuliev ZA, Khidyrova NK, et al. New oligomeric proanthocyanidins from bark of *Platanus orientalis* [J]. *Khim Prirod Soedin*, 2005, **41**(4): 404–409.
- [2] Yang CH, Liu JH, Yang Y. Preparation and application of new styrylchromones; CN, 101525323A [P]. 2009-09-09 [2013-01-16].
- [3] Thomas AF, Muller JM. Some constituents of plane tree bark (*Platanus Occidentalis* L.) [J]. *Chem Ind*, 1961, **4**: 1 794–1 795.
- [4] Denisenko MV, Samoshina NF, Denisenko VA, et al. Synthesis of 3 β -hydroxy-20-oxo-30-norlupan-28-oic (platanic) acid and its glycosides [J]. *Chem Nat Compd*, 2011, **47**(5): 741–748.
- [5] Dhar DN, Munjal RC. Chemical examination of the fruits of *Platanus orientalis* [J]. *Planta med*, 1976, **29**(1): 91–93.
- [6] Aplin RT, Halsall TG, Norin T, et al. The chemistry of triterpenes and related compounds. part XLIII. The constituents of the bark of *Platanus x hybrida* Brot. and the structure of platanic acid [J]. *J Chem Soc*, 1963, **6**: 3 269–3 273.
- [7] Krasutsky PA, Kolomitsyn IV, Holy JM, et al. Therapeutic triterpenoids from birch bark; WO, 2007121352 [P]. 2007-10-25 [2013-01-16].
- [8] Edziri H, Mastouri M, Mahjoub MA, et al. Antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of two flavonoids from *Retama raetama* flowers [J]. *Molecules*, 2012, **17**(6): 7 284–7 293.

· 校园信息 ·

国家药物政策与医药产业经济研究中心 在中国药科大学成立

2013年4月28日上午,由中国药科大学、中国药学会、中国医药工业科研开发促进会共同发起和组建的“国家药物政策与医药产业经济研究中心”在中国药科大学成立。第十一届全国人大常委会副委员长、国家药物重大专项总设计师、国家药物重大专项评审专家委员会主任委员桑国卫院士,国家工信部党组成员朱宏任总工程师,江苏省人大常委会副主任许仲梓,江苏省经信委、卫生厅、食品药品监督管理局等有关单位的领导、专家,我校在宁校领导及学校各职能部门、院部系师生代表200余人参加了成立仪式。国家药物政策与医药产业经济研究中心是集医药政策与产业经济研究、学术交流合作为一体的非营利性、实体性学术研究机构。中心旨在凝聚中国药科大学学科特长,汇集国内外药物政策与医药产业经济领域研究精英,立足中国、面向国际,与国内外政策、经济研究机构以及咨询机构合作,打造成国内一流、国际领先的第三方智库,探讨“药物政策研究”、“医药产业经济研究”、“医药产业发展研究”、“医药知识产权研究”、“药物经济学评价”和“医药物联网研究”等国家药物政策与医药产业发展生态环境相关热点问题,以期政府及其有关部门建言献策,为行业发展提供战略咨询。

(本刊编辑部)