

# 白辛树皮化学成分

张亚梅, 张普照\*

(江西中医药大学, 南昌 330004)

**[摘要]** 目的:研究白辛树皮的化学成分。方法:采用柱色谱手段,结合波谱方法分离鉴定白辛树皮的化学成分。结果:从白辛树皮分离纯化了 12 个化合物。分别鉴定为 2, 4-二羟基-3, 6 二甲基苯甲酸甲酯(1), 羽扇豆醇(2), prunetin(3), genistein(4), 2-羟基-4-甲氧基-3, 6-二甲基苯甲酸(5), genistein-4'-O- $\beta$ -glucoside(6), 香树脂醇(7), 儿茶素(8), 表儿茶素(9), 香草酸(10),  $\beta$ -谷甾醇(11), 胡萝卜苷(12)。结论:12 个化合物均首次从白辛树中分离得到。

**[关键词]** 安息香科; 白辛树; 酚类化合物

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)23-0058-03

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2015230058

**Chemical Constituents from Stem Bark of *Pterostyrax psilophyllus*** ZHANG Ya-mei, ZHANG Pu-zhao\*  
(Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents in the stem bark of *Pterostyrax psilophyllus*. **Method:** The chemical constituents were separated and purified by chromatographic methods combined with spectroscopic analyses. **Result:** Twelve compounds were isolated from the stem bark of *P. psilophyllus* and identified as following: methyl-2, 4-dihydroxy-3, 6-dimethylbenzoate (1), lupeol (2), prunetin (3), genistein (4), 2-hydroxy-4-methoxy-3, 6-dimethyl benzoic acid (5), genistein-4'-O- $\beta$ -glucoside (6), amyirin (7), catechin (8), epicatechin (9), vanillic acid (10),  $\beta$ -sitosterol (11), daucosterol (12). **Conclusion:** All twelve compounds were isolated from the plants of *P. psilophyllus* for the first time.

**[Key words]** Styracaceae; *Pterostyrax psilophyllus*; phenolic compounds

安息香树脂是安息香属<sup>[1]</sup> (*Styrax* Linn) 植物因其树干受外部条件伤害而分泌出树脂样物质,有开窍清神行气、活血、止痛的作用,属于贵重药材,化学成分主要是三萜和酚类化合物<sup>[2]</sup>。现已从安息香属植物中分离出多种类型的化学成分,包含有木脂素、萜类和甾体等,药理活性主要有抗基质金属蛋白酶-1、细胞毒、抗溃疡、抗氧化、抗补体、抗菌和抗真菌等活性<sup>[3]</sup>。本科其他属植物是否具有类似安息香属植物化学成分和药理活性未见文献报道。白辛树是安息香科白辛树属的高大乔木,分布于广西东北部、贵州南部和四川西南部<sup>[1]</sup>,民间无药用记载。为了阐明白辛树的药用价值,本实验对白辛树皮化学成分进行了研究,共分离鉴定了 12 个化合物,所有化合物均首次从白辛树属植物中分离得到。

## 1 材料

Avance 600 型核磁共振仪(德国, Bruker)。柱色谱硅胶(硅胶 G, 200 ~ 300 目)和薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub> 购于青岛海洋化工厂, 600 型液相色谱(Perkin Elmer), Kromasil100-10-C<sub>18</sub> 色谱柱(10 mm × 250 mm)。溶剂均为分析纯,其中,石油醚沸点 60 ~ 90 °C。

白辛树为安息香科白辛树 (*Pterostyrax psilophyllus*) 树皮,样品于 2010 年 8 月采自四川西部地区,植物标本由中国科学院成都生物研究所高信芬研究员鉴定,并保存在本实验室。

## 2 提取与分离

白辛树皮 8.4 kg 粉碎后,用 95% 乙醇室温浸泡 4 次,每次时间 5 d。减压回收乙醇,得浸膏 827 g,

**[收稿日期]** 20141126(006)

**[基金项目]** 江西省自然科学基金项目(20142BAB215067, 2008GQY0109)

**[第一作者]** 张亚梅, 硕士, 讲师, 从事中药化学研究, Tel:15180159848, E-mail:yameizhang01@126.com

**[通讯作者]** \* 张普照, 博士, 讲师, 从事中药化学研究, Tel:18270852060, E-mail:zhpuzh@163.com

分散于水中,依次用以石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。减压回收溶剂得石油醚部分(83 g),乙酸乙酯部分(215 g),正丁醇部分(364 g)。乙酸乙酯部分(215 g)经硅胶色谱,用三氯甲烷-甲醇梯度洗脱得8个流份。然后反复硅胶、凝胶、反相柱色谱等方法分离、纯化,得到12个化合物,**1**(20 mg),**2**(15 mg),**3**(14 mg),**4**(10 mg),**5**(17 mg),**6**(25 mg),**7**(0.3 g),**8**(30 mg),**9**(23 mg),**10**(14 mg),**11**(0.6 g),**12**(1 g)。

### 3 结构鉴定

化合物**1** 白色粉末,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:12.00(1H, s, 2-OH), 6.21(1H, s, H-5), 5.01(4-OH), 3.92(3H, s, OMe), 2.46(3H, s, 6-Me), 2.10(3H, s, 3-Me);<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:7.6(3-Me), 24.0(6-Me), 51.7(OMe), 105.2(C-1), 108.4(C-3), 110.5(C-5), 140.1(C-6), 158.0(C-2), 163.1(C-4), 172.5(C=O)。以上波谱数据与文献[4]报道的2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯一致,故鉴定化合物**1**为2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯。

化合物**2** 白色粉末,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:4.74(s, H-29), 4.61(s, 1H-29), 3.19(dd, *J* = 11.5, 4.7 Hz, H-3), 1.69(s, H-30), 0.98(s, H-26), 0.97(s, H-23), 0.94(s, H-27), 0.83(s, H-25), 0.76(s, H-24);<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:150.3(C-20), 109.6(C-29), 79.0(C-3), 55.3(C-5), 50.5(C-9), 49.2(C-18), 48.5(C-18), 48.2(C-19), 42.8(C-14), 42.4(C-17), 40.7(C-22), 40.5(C-8), 38.8(C-4), 38.7(C-1), 38.3(C-13), 37.2(C-10), 37.0(C-16), 34.3(C-7), 29.3(C-21), 27.9(C-23), 27.4(C-15), 27.2(C-2), 25.5(C-12), 20.8(C-11), 19.3(C-30), 18.2(C-6), 16.1(C-28), 16.0(C-25), 15.3(C-26), 14.6(C-24), 14.0(C-27)。以上波谱数据与文献[5]报道的羽扇豆醇一致,故鉴定化合物**2**为羽扇豆醇。

化合物**3** 白色粉末,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:12.93(s, OH), 9.58(s, OH), 8.38(s, H-2), 7.37(d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.81(d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.64(d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.40(d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 3.85(s, OMe);<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:56.5(OCH<sub>3</sub>), 92.8(C-8), 98.5(C-6), 105.8(C-10), 115.5(C-3', 5'), 121.5(C-3), 123.0(C-1'),

130.6(C-2', 6'), 154.8(C-2), 157.8(C-9), 158.0(C-4'), 162.1(C-5), 165.7(C-7), 180.9(C-4)。以上波谱数据与文献[6]报道的 prunetin 一致,故鉴定化合物**3**为 prunetin。

化合物**4** 白色粉末,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:12.92(s, OH), 8.28(s, H-2), 7.35(d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.80(d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.35(d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.19(d, *J* = 2.0 Hz, H-6);<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:94.1(C-8), 99.4(C-6), 104.9(C-10), 115.5(C-3', 5'), 121.6(C-1'), 122.7(C-3), 130.6(C-2', 6'), 154.3(C-2), 157.7(C-9), 158.0(C-4'), 162.3(C-5), 164.6(C-7), 180.6(C-4)。以上波谱数据与文献[7]报道的 genistein 一致,故鉴定化合物**4**为 genistein。

化合物**5** 白色粉末,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:11.37(s, COOH), 6.26(s, H-5), 3.83(s, 4-OCH<sub>3</sub>), 2.34(s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.92(s, 6-CH<sub>3</sub>);<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:8.4(3-CH<sub>3</sub>), 23.8(6-CH<sub>3</sub>), 52.3(4-OCH<sub>3</sub>), 104.6(C-1), 108.6(C-3), 110.9(C-5), 139.2(C-6), 160.4(C-2), 162.0(C-4), 172.2(-COOH)。以上波谱数据与文献[8]报道的2-羟基-4-甲氧基-3,6-二甲基苯甲酸一致,故鉴定化合物**5**为2-羟基-4-甲氧基-3,6-二甲基苯甲酸。

化合物**6** 白色粉末,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:8.40(s, H-2), 7.38(d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.81(d, *J* = 8.5 Hz, H-H-3', 5'), 6.70(s, H-8), 6.45(s, H-8), 5.04(d, *J* = 7.4 Hz, H-1'');<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:180.9(C-4), 163.4(C-5), 162.0(C-7), 157.8(C-4'), 157.6(C-9), 154.6(C-2), 130.6(C-2', 6'), 115.6(C-3', 5'), 106.5(C-10), 100.3(C-6), 95.0(C-8), 99.3(C-1''), 77.5(C-5''), 76.7(C-3''), 73.4(C-2''), 70.0(C-4''), 61.0(C-6'')。以上波谱数据与文献[9]报道的 genistein-4'-*O*-β-glucoside 一致,故鉴定化合物**6**为 genistein-4'-*O*-β-glucoside。

化合物**7** 白色粉末,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:9.12(s, 4'-OH), 8.89(s, 7-OH), 8.80(s, 5-OH), 8.76(s, 3'-OH), 6.70(d, *J* = 1.9 Hz, H-2'), 6.66(d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 6.57(dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz, H-6'), 5.87(d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 5.67(d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 4.81(d, *J* =

5.2 Hz, 3-OH), 4.46 (d,  $J = 7.5$  Hz, H-2), 3.86 ~ 3.74 (m, H-3), 2.64 (dd,  $J = 16.0$ , 5.3 Hz, Ha-4), 2.33 (dd,  $J = 16.0$ , 8.1 Hz, Hb-4);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 156.9 (C-7), 156.6 (C-5), 155.8 (C-9), 145.2 (C-3', 4'), 131.0 (C-1'), 118.8 (C-6'), 115.5 (C-5'), 114.9 (C-2'), 99.5 (C-10), 95.5 (C-6), 94.3 (C-8), 81.4 (C-2), 66.7 (C-3), 28.3 (C-4)。以上波谱数据与文献[10]报道的儿茶素一致,故鉴定化合物7为儿茶素。

化合物8 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 9.15 (s, 4'-OH), 8.93 (s, 7-OH), 8.84 (s, 5-OH), 8.76 (s, 3'-OH), 6.86 (d,  $J = 1.9$  Hz, H-2'), 6.64 (d,  $J = 8.1$  Hz, H-5'), 6.62 (dd,  $J = 8.1$ , 1.9 Hz, H-6'), 5.86 (d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 4.70 (s, H-2), 4.69 (d,  $J = 4.6$  Hz, 3-OH), 3.97 (s, H-3), 2.65 (dd,  $J = 16.4$ , 4.2 Hz, Ha-4), 2.48 (dd,  $J = 16.4$ , 3.6 Hz, Hb-4)。以上波谱数据与文献[11]报道的表儿茶素一致,故鉴定化合物8为表儿茶素。

化合物9 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.41 (overlap, H-2, 6), 6.81 (d,  $J = 8.6$  Hz, H-5), 3.78 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 56.0 (OCH<sub>3</sub>), 113.2 (C-5), 115.4 (C-2), 123.8 (C-6), 123.1 (C-1), 147.6 (C-3), 151.2 (C-4), 168.1 (COOH)。以上波谱数据与文献[12]报道的香草酸一致,故鉴定化合物9为香草酸。

化合物10 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.26 (s, OH), 3.23 (s, OH), 1.26 (s, 1H), 1.09 (s, 1H), 0.99 (s, 1H), 0.95 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1H), 0.93 (s, 1H), 0.86 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1H), 0.80 (s, 1H), 0.78 (s, 1H)。以上波谱数据与文献[13]报道的香树脂醇一致,故鉴定化合物10为香树脂醇。

化合物11 无色针状结晶(乙酸乙酯), mp 137 ~ 138 °C, 与 $\beta$ -谷甾醇对照品共TLC, Rf值

相同,混合熔点不下降,该化合物鉴定为 $\beta$ -谷甾醇。

化合物12 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性,  $\alpha$ -萘酚反应阳性, 将其与胡萝卜苷对照品共TLC, Rf值完全相同, 故该化合物鉴定为胡萝卜苷。

#### [参考文献]

- [1] 王峰, 方振峰. 安息香化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18 (17): 89-92.
- [2] 王峰, 鄢琼芳, 华会明. 安息香属植物化学成分及药理作用研究进展[J]. 广东药学院学报, 2009, 25 (5): 541-545.
- [3] 《中国植物志》编委会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 77, 140.
- [4] 冯洁, 杨秀伟, 苏思多, 等. 长松萝化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34 (6): 708-711.
- [5] 罗永明, 刘爱华, 余郑伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2005, 40 (17): 1296-1299.
- [6] Ding H Y, Chen Y P, Chang W L, et al. Isoflavonoids and but-2-enolides from the roots of *Pueraria lobata*[J]. Chin Pharm J, 2004, 56(1): 31-35.
- [7] 尹俊亭, 仲英, 孙敬勇, 等. 葛花化学成分的研究(I)[J]. 中草药, 2006, 37: 350-352.
- [8] 方振峰, 李占林, 王宇, 等. 中药鬼箭羽的化学成分研究 II [J]. 中国中药杂志, 2008, 33 (12): 1422-1424.
- [9] 刘小辉, 王长虹, 俞桂新, 等. 小叶三点金的黄酮类成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(6): 976-978.
- [10] 李勇军, 何迅, 刘丽娜, 等. 荳蔻化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30 (6): 444-446.
- [11] 张思巨, 王怡薇, 刘丽, 等. 锁阳化学成分研究 II [J]. 中国药学杂志, 2007, 42 (13): 975-977.
- [12] 陈林, 康文艺. 长茎芒毛苣苔化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2009, 34 (21): 2758-2760.
- [13] 徐凯节, 白央, 阿萍, 等. 藏药材打箭菊的化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21 (11): 3018-3120.

[责任编辑 顾雪竹]