

云南松叶分泌物的化学成分

木全章 陆健荣

(中国科学院昆明植物研究所)

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE EXCRETION OF THE *PINUS YUNNANESIS* FR. LEAF

Mu Quan-zhang and Lu Jian-rong

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

关键词 云南松;分泌物;松三糖

Key words *Pinus yunnanesis* Fr.; Secretion; Melezitose

松三糖系生化试剂。国外曾从北美的矮松 (*Pinus virginiana* Mill), 花旗松 (*Pseudotsuga menziesii* Mirbel. or *P. douglasii* Corr.), 豆科植物 *Alhagi maunrum*, 以及白杨 (*Populus nigra* L.) 等植物的分泌物——甘露中分到过松三糖 (melezitose)^[1,2]。本文报道从云南松 (*Pinus yunnanesis* Fr.) 针叶的分泌物中分离 D(+)-松三糖 (D(+)-melezitose)。分布于滇中和滇西北的云南松, 在冬末至次年三月的干燥晴天里, 其针叶分泌出一层白霜状物或结成米粒大小的白色颗粒。产地小孩取而食之, 其味甚甜可口, 民间将其与白芨 (*Bletilla striata*) 根茎蒸制成蜜酱作为结核病人的润肺滋补药。实验样品采集于丽江县玉龙雪山, 将带有白色分泌物的松叶用温水浸渍, 过滤, 滤液蒸发至干, 得棕黄色饴糖状的粗品。取 10g 粗品用甲醇重结晶, 得 9.5g 无色立方结晶 I。

结晶 I 的鉴定 在纸层析上显一褐斑, $R_f = 0.065$ (展开剂: 正丁醇:冰醋酸:水 = 4:1:5, 显色剂:苯胺-邻苯二甲酸酐)。熔点: 153—154°C, $[\alpha]_D^{20} + 82.4^\circ$ (C = 4, H₂O)。元素分析 C₁₈H₃₂O₁₆。计算值(%): C42.90, H6.40; 实验值(%): C42.62, H6.34。红外光谱 ν_{\max}^{KBr} 3450cm⁻¹ (羟基); 1085, 920, 820cm⁻¹ (呋喃环); 1140, 1100, 1050cm⁻¹ (C—O—C—O—C)。

结晶 I 经酞酐和吡啶常法乙酰化得其十一乙酰化物, 用甲醇重结晶得无色结晶 II。熔点: 118—119°C。质谱 m/e (主要碎片峰): 846 ($M^+ - 2\text{AcOH}$), 786 (846—AcOH), 619 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_4$), 331 ($M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{11}(\text{CH}_3\text{CO})_7$) (基峰)。核磁共振谱 (质子

本文于 1983 年 3 月收到, 1983 年 7 月收到修改稿。

信号化学位移值 CDCl_3): $\delta 2.01, 2.05, 2.12, 2.14$ (各 6H, $4 \times s, 8 \times \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$);

$\delta 2.10$ (9H, s, $3 \times \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$); $\delta 4.09$ (3H, m, $3 \times \text{C}_3-\text{H}$); $\delta 4.33$ (6H, d, 4Hz, $3 \times \text{AcO}-\text{CH}_2-$); $\delta 4.47$ (2H, s, $\text{AcO}-\text{CH}_2-$); $\delta 5.80$ (2H, d, 4Hz, $2 \text{C}_1-\text{H}$)。以上质谱和核磁谱数据说明化合物 II 是由二个四乙酰吡喃葡萄糖和一个三乙酰呋喃果糖结合成的三糖。

化合物 I 的熔点、旋光、元素分析及其乙酰化衍生物均与文献[1]所载的 D(+)-melezitose 一致。故确认化合物 I 为 D(+)-松三糖。

参 考 文 献

- [1] Hudson C. S., 1946: Melezitose and turanose, In "Advance in Carbohydrate Chemistry" (Pigman W. W. and M. L. Wolfrom eds), Academic Press, New York, London, II, pp. 2-25.
 [2] Pacsu E., 1931: The constitution of melezitose and turanose, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**: 3099.