

滇虎榛中的化学成分

叶海亚* 陈昌祥 郝小江

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

Q949.406

THE CHEMICAL CONSTITUENTS FROM OSTRYOPSIS NOBILIS

YE Hai-Ya*, CHEN Chang-Xiang, HAO Xiao-Jiang

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词: 榛科, 滇虎榛, 化学成分

Key words: Corylaceae, *Ostryopsis nobilis*, Chemical constituents

榛科(Corylaceae)虎榛子属(*Ostryopsis*)是我国特有属, 仅2种。滇虎榛民间用茎皮入药, 有接骨止血之功效(昆明植物研究所编, 1991), 国内外尚无化学成分的研究报道。

采自云南丽江产滇虎榛(*Ostryopsis nobilis* Balf. f. et W. W. Smith)枝叶, 取干粉末4 kg, 用甲醇回流提取得623 g浸膏, 溶于水中, 分别用氯仿, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取, 各得37.3g, 24.5 g和177.5 g萃取物。乙酸乙酯萃取物24 g, 经硅胶柱层析氯仿-甲醇梯度洗脱得化合物A(32 mg), B(56 mg), C(547 mg), D(120 mg)4个成分。

化合物A: 无色针状结晶(Petrol-EtoAc)。mp 187~190℃。FAB-MS(m/z): 367(M+1)⁺(75%), M⁺ 366(C₁₆H₁₄O₁₀), 183(C₈H₇O₅)⁺(100%)。¹H NMR(400MG, DMSO): δ6.94(2H, s, H-3 and H-3'), 3.67(6H, s, 3H-8 OCH₃; 3H-8' OCH₃)。¹³C NMR(100.6MHz, DMSO): δ108.68(C-1'), 119.55(C-2, 2'), 108.68(C-3, 3'), 145.63(C-4, 4'), 138.49(C-5, 5'), 145.63(C-6, 6'), 166.43(C-7, 7'), 51.59(C-8, 8')。以上数据说明化合物A为(R)-六羟基联苯邻二甲酸甲酯 [dimethyl (R)-hexahydroxy diphenoate]。与文献(Fumio Hashimoto 等, 1989)报道数据基本一致。

化合物B: 无色针晶(MeOH-CHCl₃)。mp 169~172℃。FAB-MS(m/z): 481[M+1]⁺(100%)。M⁺480(C₂₁H₂₀O₁₃)⁺。EIMS(70eV, m/z): 328(C₁₄H₁₅O₉)⁺(87%), 310(C₁₄H₁₄O₈)⁺(14%), 237(C₁₁H₉O₆)⁺(34%), 208(C₁₀H₈O₅)⁺(100%), 170(C₇H₆O₃)⁺(76%), 153(C₇H₅O₄)⁺(84%)。¹H NMR(400MHz, C₅D₅N): δ7.94(2H, s, H-2', H-6'), 7.20(1H, s, H-7), 5.33(1H, d, J=1.7Hz, H-10b), 5.28(1H, d, J=7.3Hz, H-4a), 4.78(1H, dd, J=12Hz, 6.6Hz, H-4), 4.55(1H, t, J=9.8Hz, H-11a), 4.46(1H, t, J=8.8Hz, H-11b), 4.17(1H, t, J=9.2Hz, H-2), 4.36(1H, ddd, J=2.5Hz, 1.5Hz, H-3)。¹³C NMR(100.6MHz C₅D₅N): δ81.16(C-2), 71.69(C-3), 75.39(C-4), 80.66(C-4a), 164.35(C-6), 119.51(C-6a), 111.35(C-7), 152.78(C-8), 142.16(C-9), 149.34(C-10), 116.42(C-10a), 74.30(C-10b), 64.48(C-11), 60.36(OCH₃), 120.85(C-1'), 110.49(C-2', 6'), 147.70(C-3', 5'), 141.35(C-4'), 167.32(C-7')。上述数据与文献(Takashi Yoshida 等, 1982)相符, 但未做全指定, 我们对上述数据做了归属。化合物B的结构为11-O-galloyl bergenin。

新疆师范大学化学系

1996-04-05 收稿, 1996-05-03 修回

8-C-Ascorbyl (-)-Epigallocatechin 3-O-Gallate and Novel Dimene Flavan-3-ols, Oolonghomobisflavans A and B, from Oolong Tea (3). *Chem Pharm Bull* 37(12): 3255~3263

Takashi Yoshida, Kaoru Seno, Yukiko Takama *et al.*, 1982. Bergenin derivatives from *Mallotus japonicus*.

Phytochemistry, 21(5):1180~1182

Markham K R, Ternai B, 1976 ^{13}C NMR of flavonoids-II *Tetrahedron*, 32: 2607~2612

Markham K R, Ternai B, Stanly R, *et al.*, 1978. ^{13}C NMR studies of flavonoids III. *Tetrahedron*, 34: 1389~1397

8. 元素分析表示法, 如: 已知化合物(Found: C, 62.9; H, 5.4. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_4$: C, 62.9; H, 5.3%)。新化合物(Found: C, 62.9; H, 5.4. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_4$ requires: C, 62.9; H, 5.3%)。

9. 比旋度的表示法: $[\alpha]_D^{25}$ 测定值[°] (所用溶剂; c 指 100 mL 溶剂里化合物的克数), 如 $[\alpha]_D^{25} + 32.2^\circ$ (EtOH; c 0.3210)。

旋光色散谱 (ORD) 可用一系列不同波长下的 $[\alpha]$ 值或分子比旋 $[\theta]$ 值表示。

圆二色散谱 (CD) 可用分子椭圆率值如 $[\theta]_{256} + 21780$, $[\theta]_{307} - 16113$ 或微分子色散吸收值如 $\Delta\epsilon_{253} - 1.02$ (MeOH; c 0.164) 表示。

10. NMR 表示为 ^1H NMR 或 ^{13}C NMR, 须注明仪器的频率, 溶剂及内标物。化学位移以 δ 值(对 TMS)表示, 注明峰形, 如: 单峰(s), 宽单峰(brs), 双峰(d), 双二重峰(dd), 复峰(m)等。 ^{13}C NMR 及 ^1H NMR 数所须注明所对应的碳和氢的位置, 采用 IUPAC 定位, 标为 C-1, C-2; H-1, H-2。例如: ^{13}C NMR(21.15Mz, CDCl_3): δ 30.1(t, C-5), 74.1(d, C-6), 121.3(d, C-3), 144.2(s, C-4)。 ^1H NMR(100MHz, CDCl_3): δ 0.681(3H, s, H-18), 0.884(6H, d, J = 6.0Hz, H-26 and H-27), 0.901(3H, d, J = 5.0Hz, H-21), 4.342(1H, q, J $_{6\alpha}$, J $_{7\alpha}$ = 4.5Hz, J $_{6\alpha}$, J $_{7\beta}$ = 2.0Hz, H-6), 4.211(1H, m, W $_{1,2}$ = 18.0Hz, H-3 α)。所用仪器频率及溶剂若在实验部分的总论中已注明, 则以下皆可省略。

11. 质谱须注明所用的方法, 如(EIMS, CIMS, GC-MS, FABMS 等)及离解能, 只须给出分子离子峰及重要的特征碎片峰(相对强度), 如:EIMS(70eV m/z(%): 386[M $^+$](36), 368[M-H $_2$ O] $^+$ (100), 275[M-111] $^+$ (35) 等。高分辨质谱(HRMS)若有必要可多给一些信息。

12. 紫外光谱表示法, 如 $\text{UV} \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm(lge): 203(4.17)。

13. 红外光谱表示法, 如 $\text{IR} \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1740。官能团的指定放在圆括号内, 如: 1740(>C=O)。若要标明吸收带的强度, 则采用以下缩写符号: w (弱), m (中等), v (可变), s (强), vs (很强)。

14. 有机化合物和无机化合物及有关的缩写符号须规范化(参考 CA), 如氘代溶剂 CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$, D_2O , pyridine- d_5 等。常见化学试剂在文中均以化学符号表示, 如: MeOH, EtOH, n-BuOH, PrOH, iso-PrOH, PhOH(苯酚), petrol (石油醚), CHCl_3 , CCl_4 , C_6C_6 , Et_2O , Me_2CO , HOAc, EtOAc, THF, Ac_2O , NaOMe, CH_2N_2 , HCO_2H (甲酸), TCA(三氯乙酸), TFA(三氟乙酸), NaOAc, NaOH, HCl, H_2SO_4 , CO_2 , H_3BO_3 , NH_3 , N_2 等。

15. 制备薄层析须注明(1)薄层厚度; (2)样品的量; (3)确定带的方法; (4)从吸附剂上洗脱下化合物所用的溶剂。特殊 TLC 的吸附剂须注明, 如: AgNO_3 -硅胶(1:9)。

16. 气相色谱 (GC) 须注明检测器(FID, EC 等), 载气及流速, 操作温度, 柱子情况等。

17. 高压液相(HPLC)须注明(1)柱子情况, 如大小、型号; (2)压力及溶剂; (3)检测方法, 如 UV 或折光率。

18. X-衍射只须给出立体结构图(最好有键长)及必要的数值, 详细记录可指明在什么地方储存。