

木兰科植物鹅掌楸和合果木的化学成分及其分类学意义^{*}李石生^{1,2**}, 谭宁华², 周俊^{2***}, 赵守训¹

(1 中国药科大学植物化学教研室, 江苏 南京 210038)

(2 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 作为木兰科植物亲缘关系与生理活性成分分布规律研究内容的一部分, 对木兰科植物鹅掌楸及台果木的茎皮进行了化学成分的研究。从鹅掌楸茎皮醇提取物中除了 β -谷甾醇、胡萝卜甙和蔗糖外还分离鉴定了5个已知化合物: epitulipinolide (1)、atherospermidine (2)、(+)-syringaresinol-di-O- β -D-glucopyranoside (liriodendrin, 3)、(1S)-1,4-di-O-methylmyoinositol (liriodendritol, 4) 和 syringin (5); 自台果木茎皮中除了 β -谷甾醇外还分离鉴定了6个已知化合物: 正二十四烷酸 (6)、(-)-parthenolide (7)、(-)-dihydroparthenolide (8)、(-)-N-acetylanonaine (9)、肉桂酸 (10) 和 (+)-syringaresinol (11)。基于化学成分研究结果, 从化学分类学角度支持北美鹅掌楸与鹅掌楸亲缘关系十分接近或相似的论点。由于两种鹅掌楸化学成分与木兰科其他植物化学成分有不少相似之处, 无必要独立成科、分亚科为好; 台果木属 *Paramichelia* 似无分属的必要。

关键词: 木兰科; 鹅掌楸; 合果木; 化学成分; 化学分类

中图分类号: Q 946, Q 949 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2700(2001)01-06

Phytochemical and Chemotaxonomic Studies on *Liriodendron chinense* and *Paramichelia baillonii* (Magnoliaceae)

LI Shi-Sheng^{1,2}, TAN Ning-Hua², ZHOU Jun², ZHAO Shou-Xun¹

(1 Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China;

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

Abstract: Phytochemical studies on two Magnoliaceae plants, *Liriodendron chinense* and *Paramichelia baillonii*, have led to the isolation and identification of five (1-5) and six (6-11) known natural compounds with alkaloid, lignan and sesquiterpene skeletons, along with β -sitosterol, daucosterol and sucrose from *Liriodendron chinense* (Hemsl.) Sarg., and β -sitosterol from *Paramichelia baillonii* (Pierre) Hu, respectively. By spectroscopic methods including 2D NMR analyses and comparison of physical constants with literature data, their structures were identified as follows: epitulipinolide (1), atherospermidine (2), (+)-syringaresinol-di-O- β -D-glucopyranoside (liriodendrin, 3), (1S)-1,4-di-O-methylmyoinositol (liriodendritol, 4), syringin (5), tetracosanoic acid (6), (-)-parthenolide (7), (-)-di-

* 基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助 (No. 39730060)

** Present address: Division of Pharmacognosy, Department of Pharmacy, Uppsala University, Biomedical Centre, Box 579, 751 23 Uppsala, SWEDEN.

*** 通讯联系人。

收稿日期: 2000-01-13, 2000-04-20 接受发表

hydroparthenolide (8), (-) - N - acetylanonaine (9), cinnamic acid (10) and (+) - syringaresinol (11). From the chemotaxonomic point of view, *L. chinense* (Hemsl.) Sarg. and *L. tulipifera* L. in the genus *Liriodendron* L. were closely originated, probably from one species. The chemical research results supported the establishment of subfam. Liriodendroideae (Park.) Law but not Liriodendraceae. As there is no chemical variation found between *Michelia* L. and *Paramichelia* Hu, the chemical result doesn't support the establishment of the genus *Paramichelia* Hu.

Key words: Magnoliaceae; *Liriodendron chinense*; *Paramichelia baillonii*; Chemical constituents; Chemotaxonomy

木兰科 (Magnoliaceae) 一般认为是被子植物原始类群之一, 现知 15 属约 240 种, 间断分布或局限于某些地区。主要分布在北半球的亚洲东南部、北美东南部及中美, 少数分布于南半球。由于木兰科各属植物的内部形态和外部形态均有重叠现象, 长期以来对木兰科分类系统和亲缘关系的认识存在着很大的分歧。刘玉壶认为我国产 11 属约 110 种, 主要分布于云南、广西、广东三省, 尤其是云南, 特有属、单种属、寡种属多产于此地区 (刘玉壶, 1984; 刘玉壶等, 1996)。而 Chen 和 Nooteboom (1993) 则将我国该科合并为 5 属, 认为合果木属、观光木属及华盖木属等均不能成立。作为木兰科植物亲缘关系与生理活性成分分布规律研究内容的一部分, 我们对少有化学研究的鹅掌楸及合果木的茎皮进行了化学成分的研究。并根据研究结果, 从化学分类学的角度, 对鹅掌楸及合果木在木兰科植物系统学上的位置进行了初步探讨。

鹅掌楸 *Liriodendron chinense* (Hemsl.) Sarg. 又名马褂木、双飘树, 为木兰科鹅掌楸属植物, 分布于长江以南各省。鹅掌楸的化学成分研究尚未见有报道。鹅掌楸属植物共有 2 种, 即鹅掌楸和北美鹅掌楸 *L. tulipifera* L.。国外学者对北美鹅掌楸进行了大量的化学研究。迄今, 从其茎皮、根、叶及种子等不同部位分离得到多种结构类型的天然产物, 包括吉马烷型、桉叶烷型及愈创木烷型倍半萜内酯十余种 (Daskotch 等, 1970)。从北美鹅掌楸不同部位还分离鉴定了二十余种生物碱成分, 大部分为阿朴非型生物碱, 另有少数原阿朴非型生物碱及四氢小檗碱型生物碱 (Hufford, 1976)。另外, 尚含苯丙素及其甙等成分 (Angyal 等, 1961; Dichey, 1958)。我们对云南产鹅掌楸茎皮进行了化学成分的研究, 应用各种层析分离手段, 从其醇提物中分离得到 8 个已知化合物。经理化常数对比、光谱解析等方法除了 β -谷甾醇、胡萝卜甙和蔗糖外, 还分别鉴定了下列 5 个已知化合物: epitulipinolide (1)、atherospermidine (2)、(+)-syringaresinol-di-O- β -D-glucopyranoside (liriodendrin) (3)、(1S)-1, 4-di-O-methylmyoinositol (liriodendritol) (4) 和 syringin (5)。

合果木 *Paramichelia baillonii* (Pierre) Hu 是木兰科合果木属 *Paramichelia* Hu 植物, 该属约有 3 种, 主产于我国西南和南部、印度东北部、马来半岛及苏门答腊岛的热带常绿雨林中 (刘玉壶, 1984)。Ruangrunsi 等 (1987, 1998) 曾从合果木树皮中分离鉴定了 5 个倍半萜内酯: (-)-parthenolide、(-)-dihydroparthenolide、(-)-9 α -hydroxydihydroparthenolide、2 α -hydroxydihydroparthenolide、8 α -acetoxy-2 α -hydroxydihydroparthenolide; 一个异喹啉生物碱: liriodenine; 以及一个结构较新颖的双倍半萜胺类生物碱: (-)-bisparthenolidine。我们对产自云南的合果木茎皮进行了化学成分的研究。应用各种层析分离

手段, 从其醇提物的氯仿萃取物中分离得到 7 个已知化合物。通过理化常数对照以及波谱解析了除 β -谷甾醇外还分别鉴定了下列 6 个已知化合物: 正二十四烷酸(tetracosanoic acid)(6)、(-)-parthenolide(7)、(-)-dihydroparthenolide(8)、(-)-N-acetylanonaine(9)、肉桂酸(cinnamic acid)(10) 和(+)-syringaresinol(11)。

实验部分

实验仪器、材料和样品

NMR 测定所用仪器为 Bruker DRX-500 及 Bruker AM 400 型核磁共振仪; FAB-MS 测定用 VG Auto spec-3000 型质谱仪; EI-MS 测定用 VG ZAB-HS 型质谱仪。旋光测定使用 Perkin-Elmer 241MC Polarimeter 仪器。熔点测定为北京光电设备厂 X4 型显微熔点仪等。IR 用 Nicolet Impact 100 及 BioRad FTS-185 红外吸收光谱仪测定。ODS 及 Diaion HP-20 为三菱化成公司产品, 硅胶及 TLC 板均为青岛海洋化工厂及烟台化工实验厂产品。

鹅掌楸 *Liriodendron chinense* (Hemsl.) Sarg. 茎皮采自昆明植物研究所植物园内, 经中科院昆明植物研究所木兰园孙卫邦副研究员鉴定; 合果木 *Paramichelia baillonii* (Pierre) Hu 茎皮由中科院西双版纳植物园副研究员李庆军博士采集并鉴定。

提取和分离

6 kg 鹅掌楸茎皮粗粉, 用工业甲醇回流提取 4 次, 减压回收甲醇得到流浸膏约 500 g, 浸膏加水稀释, 依次用氯仿、正丁醇萃取, 得到氯仿萃取部位 60 g 和正丁醇萃取部位 45g。取 20 g 氯仿萃取物, 常压硅胶柱层析, 先后用石油醚: 乙酸乙酯 95:5、9:1、8:2 洗脱。9:1 流份合并后再经常压硅胶柱层析, 以石油醚: 乙酸乙酯梯度洗脱。在 95:2~95:4 流份中经重结晶得到化合物 1, 在 95:5~95:6 流份中得到 β -谷甾醇。在 9:1 流份中经重结晶得到化合物 2。取 15 g 正丁醇萃取物, 溶于少量 5%~10% 甲醇溶液上样, 经 Diaion HP-20 柱层析, 以水、50% 甲醇、70% 甲醇和 90% 甲醇洗脱, 分别得到 Fr. A、Fr. B、Fr. C、Fr. D。Fr. A 经放置, 有结晶析出, 过滤即得蔗糖; Fr. C 经 ODS 反复减压柱层析, 以水/甲醇每增加 5%~10% 甲醇为一个梯度从 9:1 到 1:9 梯度洗脱。先后得到化合物 3、4 和 5; Fr. D 经常压硅胶柱层析, 以氯仿/甲醇溶剂系统梯度洗脱, 95:5 流份中得到胡萝卜甙, 9:1 流份中得到化合物 5。

10 kg 合果木粗粉, 工业甲醇回流提取 4 次, 减压回收甲醇得到流浸膏约 800 g, 浸膏加水稀释, 依次用氯仿、正丁醇萃取, 得到氯仿部位 50 g 和正丁醇部位 70 g。取 25 g 氯仿萃取物, 经反复硅胶柱层析, 以石油醚: 乙酸乙酯溶剂系统梯度洗脱, 先后得到 β -谷甾醇和化合物 6、7、8、9、10 和 11。

结构鉴定

化合物 1: 白色针晶, $C_{17}H_{22}O_4$, mp 91~92°C, $[\alpha]_D^{25} + 70^\circ$ (c 0.40, $CHCl_3$)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1760, 1730, 1660, 1230; EI-MS m/z (%): 248 (5), 230 (43); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.87 (dd, $J=10.9, 4.5Hz$, H-1), 2.81 (m, H-2), 2.39 (m, H-2), 2.35 (m, H-3), 2.30 (m, H-3), 4.76 (d, $J=9.7Hz$, H-5), 5.11 (dd, $J=9.7, 8.7Hz$, H-6), 2.89 (d, $J=8.7Hz$, H-7), 5.72 (d, $J=4.5Hz$, H-8), 2.08 (m, H-9), 2.24 (m, H-9), 5.59 (d, $J=3.5Hz$, H-13), 6.31 (d, $J=3.5Hz$, H-13), 1.50 (3H, s, H-14), 1.76 (3H,

s, H-15), 2.06 (3H, s, 8-OAc)。以上数据与 *epitulipinolide* 一致 (Doskotch 等, 1970)。

化合物 2: 红色针晶 (CHCl₃), mp 282~283.5°C (decomp.)。Dragendorff 试剂显色呈桔红色, 提示为生物碱。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.21 (3H, s, OCH₃), 6.28 (2H, s, -O-CH₂-O-), 7.24 (1H, dd, J=8.0, 8.0Hz), 7.65 (1H, dd, J=8.0, 8.0Hz), 7.85 (1H, d, J=5.4Hz), 8.42 (1H, d, J=8.0Hz), 8.76 (1H, d, J=5.4Hz), 8.95 (1H, d, J=8.0Hz)。以上数据与 *atherospermidine* 一致 (Guinaudeau 等, 1975; Jossang 等, 1977)。

化合物 3: 白色结晶 (MeOH), mp 262~263.5°C。负 HR-FAB MS 给出准分子离子峰 741.2670, 得到分子式 C₃₄H₄₆O₁₈ (C₃₄H₄₅O₁₈ 的计算值为 741.2605)。FAB-MS (neg.) m/z: 741 ([M-1]⁻), 579 ([M-glc-H]⁻), 417 ([M-glc-glc-H]⁻); IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3391, 2924, 2850, 1595, 1509, 1465, 1380, 1336, 1237, 1201, 1074, 1059, 1021, 994, 897, 813; 其¹H NMR 及¹³C NMR 数据显示化合物 3 为酚甙类成分, 且应具有高度对称结构。经与文献 (Dickey, 1958) 对照, 以上数据与苯丙素甙 *lirioidendrin* 一致。经 500 MHz 的各种 2D NMR 研究 (¹H-¹H COSY、HMQC、HMBC、NOESY), 确证化合物 3 的结构为: (+) *syringaresinol*-di-O-β-D-glucopyranoside, 并归属了全部碳氢信号。¹H NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 3.14 (2H, m, H-1, 5), 4.65 (2H, d, J=3.7Hz, H-2, 6), 4.02 (2H, m, H-4, 8), 4.32 (2H, m, H-4, 8), 6.92 (4H, s, H-2', 2'', 6', 6''), 3.78 (12H, s, 4×OCH₃), 5.83 (2H, d, J=4.4Hz, glc-H-1, 1'), 4.30 (2H, glc-H-2, 2'), 3.93 (2H, glc-H-3, 3'), 4.30 (2H, glc-H-4, 4'), 4.30 (2H, glc-H-5, 5'), 4.32 (2H, glc-H-6, 6'), 4.20 (2H, glc-H-6, 6'); ¹³C NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ: 54.8 (C-1, 5), 86.2 (C-2, 6), 72.3 (C-4, 8), 135.2 (C-1', 1''), 105.1 (C-2', 2'', 6', 6''), 154.0 (C-3', 3'', 5', 5''), 138.3 (C-4', 4''), 56.8 (-OCH₃), 105.1 (glc-C-1, 1'), 76.1 (glc-C-2, 2'), 78.7 (glc-C-3, 3'), 71.8 (glc-C-4, 4'), 78.4 (glc-C-5, 5'), 62.7 (glc-C-6, 6')。

化合物 4: 白色粉末, mp 222~223°C。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 83.2 (CH-O), 81.5 (CH-O), 74.7 (CH-O), 72.0 (CH-O), 71.2 (CH-O), 68.6 (CH-O), 59.8 (OCH₃), 56.7 (OCH₃)。以上数据与 *lirioidendritol* 一致 (Angyal & Bender, 1961)。

化合物 5: 白色粉末, 浓硫酸显色呈蓝色。¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 134.0 (C-1), 105.7 (C-2, 6), 153.8 (C-3, 5), 135.7 (C-4), 56.6 (OCH₃), 131.2 (C-7), 129.5 (C-8), 62.8 (C-9)。以上数据与 *syringin* 一致 (Mizutani 等, 1988)。

化合物 6: 白色结晶; C₂₄H₄₈O₂。EI-MS m/z: 369 ([M+1]⁺), 350, 313, 285; IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3300~2400, 1712, 725。以上数据与正二十四烷酸 (*tetracosanoic acid*) 一致。

化合物 7: 白色针晶, [α]_D²¹-53° (c 0.48, CHCl₃)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1780, 1560, 1450, 980; EI-MS m/z (%): 250 (5), 232 (4), 207 (9), 192 (18), 133 (28), 119 (39); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.28 (dd, J=12.0, 4.0Hz, H-1), 2.09~2.25 (m, H-2), 2.48 (m, H-2), 1.25 (m, H-3), 2.09~2.25 (m, H-3), 2.80 (d, J=8.9Hz, H-5), 3.89 (dd, J=8.9, 8.0Hz, H-6), 2.79 (m, H-7), 1.74 (m, H-8), 2.09~2.25 (m, H-8), 2.09~2.25 (m, H-9), 2.40 (m, H-9), 5.72 (d, J=3.5Hz, H-13), 6.24 (d, J=3.5Hz, H-13),

1.73 (3H, s, H-14), 1.32 (3H, s, H-15); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 125.5 (C-1), 24.5 (C-2), 36.8 (C-3), 62.0 (C-4), 66.7 (C-5), 83.3 (C-6), 47.8 (C-7), 41.5 (C-8), 29.9 (C-9), 135.5 (C-10), 140.8 (C-11), 170.3 (C-12), 120.9 (C-13), 17.3 (C-14), 16.9 (C-15)。以上数据与 (-) - parthenolide 一致 (Ruangrungsi, 等, 1987)。

化合物 8: 白色针晶, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} - 74^\circ$ (c 0.16, CHCl_3)。EI-MS m/z (%): 248 (4), 230 (10), 191 (27), 190 (73), 119 (100); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3020, 2920, 1710, 1640, 1281, 1260, 1130, 938; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.27 (dd, $J=12.0, 2.5\text{Hz}$, H-1), 2.10 (m, H-2), 2.38 (m, H-2), 1.24 (m, H-3), 2.18 (m, H-3), 2.69 (d, $J=9.0\text{Hz}$, H-5), 3.88 (dd, $J=9.0, 8.0\text{Hz}$, H-6), 2.30 (m, H-7), 1.82 (m, H-8), 2.30 (m, H-8), 1.82 (m, H-9), 2.27 (m, H-9), 2.29 (m, H-11), 1.27 (d, $J=7.0\text{Hz}$, H-13), 1.70 (3H, s, H-14), 1.33 (3H, s, H-15); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 125.7 (C-1), 24.3 (C-2), 36.7 (C-3), 61.8 (C-4), 67.4 (C-5), 82.2 (C-6), 52.4 (C-7), 30.2 (C-8), 41.9 (C-9), 135.8 (C-10), 42.4 (C-11), 179.6 (C-12), 13.2 (C-13), 17.3 (C-14), 17.1 (C-15)。以上数据与 (-) - dihydroparthenolide 一致 (Ruangrungsi 等, 1987)。

化合物 9: 白色针晶 (CHCl_3), $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$, mp 230 ~ 233 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} - 287^\circ$ (c 0.20, CHCl_3)。Dragendorff 试剂显色呈桔红色, 提示为生物碱。EI-MS 给出分子离子峰 307。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.13 (1H, m), 7.29 (3H, m), 6.80 (1H, s), 6.13 (1H, brs, -O-CH₂-O-), 5.98 (1H, brs, -O-CH₂-O-), 2.23 (3H, s, NCOCH_3), 3.5 ~ 2.5 (6H, m), 以上数据与 (-) - N-acetylanonaine 一致 (Hufford, 1976)。

化合物 10: 无色针晶, mp 134 ~ 136 $^\circ\text{C}$ (CH_3OH)。EI-MS m/z (%): 148 (M^+) (100), 131 (35), 120 (8), 102 (8), 103 (50), 91 (32), 77 (50)。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 11.89 (1H, brs, -COOH), 7.85 (1H, d, $J=16.0\text{Hz}$), 7.56 ~ 7.60 (2H, m), 7.41 ~ 7.45 (3H, m), 6.47 (1H, d, $J=16.0\text{Hz}$)。以上数据与肉桂酸 (cinnamic acid) 一致。

化合物 11: 白色结晶 (CHCl_3), $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$, mp 190 ~ 192 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} + 48^\circ$ (c 0.30, CHCl_3)。EI-MS m/z (%): 418 (100), 221 (10), 210 (10), 193 (20), 185 (30), 181 (70), 180 (10), 167 (40), 123 (5), 95 (5), 78 (5), 65 (5)。其 ^1H NMR, ^{13}C NMR 与 3 比较, 缺少糖区信号, 初步推断出化合物 11 为化合物 3 的甙元部分结构。经理化常数对照, 化合物 11 确定为 (+) syringaresinol (lirioresinol) (Greger, 1980; Tsukamoto 等, 1984; 徐任生, 1993)。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.07 (2H, m, H-1, 5), 4.70 (2H, d, $J=4.1\text{Hz}$, H-2, 6), 3.88 (2H, m, H-4, 8), 4.52 (2H, dd, $J=8.2, 5.8\text{Hz}$, H-4, 8), 6.55 (4H, s, H-2', 2'', 6', 6''), 3.85 (12H, s, 4 \times OCH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 54.2 (C-1, 5), 86.1 (C-2, 6), 71.8 (C-4, 8), 132.1 (C-1', 1''), 102.8 (C-2', 2'', 6', 6''), 147.2 (C-3', 3'', 5', 5''), 134.4 (C-4', 4''), 56.8 (OCH₃)。

结果与讨论

首次从云南产鹅掌楸茎皮中分离鉴定了 β -谷甾醇、胡萝卜甙、蔗糖及 5 个已知化合物, 这些化合物分别属于苯丙素甙、氧化阿朴非型生物碱及吉马烷型倍半萜等结构类型, 为木兰科植物的特征化学成分。这些化合物大多均曾从北美鹅掌楸中分离得到。由此, 从

化学分类学角度来看, 我们的研究结果支持以下观点, 即北美鹅掌楸与鹅掌楸起源于同一种, 后经迁移, 长期地理隔离使得它们得到相当好的分化, 从而形成一对典型的东亚-北美间断分布的对应种。另外, 在分类学上, 木兰科除鹅掌楸属外, 其余各属形态相似, 形成自然的组合, Barkley (1975) 曾据此建立了鹅掌楸科 Liriodendraceae。而刘玉壶则认为, 鹅掌楸属内外部形态均保存着木兰科最原始的共性, 理应属于木兰科范围, 但处于较进化位置, 似成立鹅掌楸亚科 subfam. Liriodendroideae (Park.) Law 较为恰当 (刘玉壶, 1984)。从化学性状上看, 北美鹅掌楸及鹅掌楸均含异喹啉类生物碱, 这些生物碱在生源途径上是从苯丙氨酸衍化而来, 属于比较原始的化学特征 (周荣汉, 1988)。另外, 苯丙素及倍半萜也为木兰科植物中普遍存在的化学结构类型。可见, 鹅掌楸属植物在化学性质上保存着木兰科最原始的共性。综上所述, 植物化学研究结果支持刘玉壶的观点。

从云南产合果木茎皮中除了 β -谷甾醇外还分离鉴定了 6 个已知化合物。合果木属是由胡先骕根据其较进化的植物形态及不同的地理分布从含笑属 *Michelia* L. 中独立出来的 (Hu, 1940)。Joseph (1974) 及 Chen 和 Nootboom (1993) 则认为将其作为独立的属来分类并无足够的论据。从合果木中分离得到的所有结构类型的大部分成分几乎均曾从含笑属植物中分离得到过, 即使是合果木中结构较为奇特的双倍半萜胺类生物碱, 在含笑属植物 *Michelia rajaniana* 中也存在 (Ruangrunsi, 1988)。因此从上述化学研究结果来看, 到目前为止, 在化学上并不支持胡先骕的观点, 合果木属 *Paramichelia* 似无分属的必要。

【参考文献】

- 刘玉壶, 1984. 木兰科分类系统的初步研究 [J]. 植物分类学报, 22 (2): 89~109
- 刘玉壶, 罗献瑞, 吴容芳等, 1996. 防己科、木兰科. 见: 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (M). 30 (1): 82 北京: 科学出版社.
- 周荣汉编著, 1988. 药用植物化学分类学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社. 241
- 徐任生, 1993. 天然产物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 731
- Angyal S J, Bender V, 1961. Cyclitols, part XI, the constitution of Liriodendritol [J]. *J Chem Soc.* (11): 4718~4720
- Barkley F A, 1975. Liriodendraceae fam. n., order Magnoliales [J]. *Phytologia*, 32 (4): 304
- Chen B L, Nootboom H P, 1993. Notes on Magnoliaceae III; the Magnoliaceae of China [J]. *Ann Mo Bot Gard.* 80 (4): 999
- Dickey E E, 1958. Liriodendrin, a new lignan diglucoside from the inner bark of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera* L.) [J]. *J Org Chem.* 23: 179~184
- Doskotch R W, El-Ferali F S, 1970. The structure of tulipinolide and eptulipinolide, cytotoxic sesquiterpenes from *Liriodendron tulipifera* L. [J]. *J Org Chem.* 35 (6): 1928~1936
- Greger H, Hofer O, 1980. New unsymmetrically substituted tetrahydrofuran lignans from *Artemisia absinthium* [J]. *Tetrahedron.* 36: 3551~3558
- Guinaudeau H, Leboeuf M, Cave A, 1975. Aporphine alkaloids [J]. *Lloydia*, 38 (4): 275~338
- Hu H H, 1940. A new genus of Magnoliaceae [J]. *Suryatsenza*, 4: 142
- Hufford C D, 1976. Four new N-acetylcaporphone alkaloids from *Liriodendron tulipifera* [J]. *Phytochemistry*, 15: 1169~1171
- Joseph P, 1974. World Pollen and Spore Flora 3 [M]; Magnoliaceae Taxonomy by J. E. Dandy, 6~32 (fig. 1~2)
- Jossang A, Leboeuf M, Cave A, 1977. Alkaloids of Annonaceae. XVII: Alkaloids of *Enantia polycarpa* Engl. and Diels [J]. *Planta Med.* 32: 249~257

【下转 134 页】

- 周建军, 1993 评价抗癌物质活性的改良 MTT 法 [J]. 中国医药工业杂志, **24** (4): 455 ~ 457
- 徐叔云, 卞如濂, 陈修等, 1994. 药理实验方法学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1121
- Andrew J F, Searle R L, 1983. Stimulation of microsomal lipid peroxidation by iron and cysteine [J]. *Biochem.* **212**: 549 ~ 554
- Kashiwada Y, Nonaka G, Nishioaka I, 1984. Tannins and related compounds. XXIII. Rhubarb (4): Isolation and structures of new classes of gallotannins [J]. *Chem Pharm Bull.* **32** (9): 3461 ~ 3470
- Liu G L, Zhang T M, Wang B E, et al. 1992. Protective action of seven natural phenolic compounds against peroxidation damage to biomembranes [J]. *Biochemical Pharmacology.* **43** (2): 147 ~ 152
- Lowry O H, Rosebrough H J, Farr A L, et al, 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent [J]. *J Bio Chem.* **193**: 265 ~ 276
- Nishizawa M, Yamagishi T, Nonaka G, et al. 1982. Tannins and related compounds Part 5. Characterization of polygalloylglucoses from Chinese gallotannin [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans, I*: 2963 ~ 2968
- Nishizawa M, Yamagishi T, Nonaka G, et al, 1983. Tannins and related compounds Part 9. Isolation and characterization of polygalloylglucoses from Turkish galls (*Quercus infectoria*) [J]. *J Chem Soc Perkin Trans, I*: 961 ~ 965
- Nonaka G, Nishioka I. 1983. Tannins and related compounds. X. Rhubarb (2): Isolation and structures of a glycerol gallate, gallic acid glucoside gallates, galloylglucoses and salindleyin [J]. *Chem Pharm Bull.* **31** (5): 1652 ~ 1658
- Zhang W J, Liu Y Q, Li X G, et al, 1995. Chemical constituents of "ecological tea" from Yunnan [J]. *Acta Bot Yunn* (云南植物研究), **17** (2): 204 ~ 208

* * * * *

[上接 120 页]

- Mizutani K, Yuda M, Tanaka O, et al. 1988. Tangshenosides I and II from Chuan-Dangshen, the root of *Codonopsis tangshen* Oliv [J]. *Chem Pharm Bull.* **36** (7): 2726 ~ 2729
- Ruangrungru N, Likhitwitayawuid K, Kasiwong S, et al, 1988. Studies on Thai medicinal plants. Part IX. Constituents of *Michelia javanica*, two newgermacranolide amides [J]. *J Nat Prod.* **51** (6): 1220 ~ 1225
- Ruangrungru N, Rivepiboon A, Lange G L, et al, 1987. Constituents of *Paramichelia baillonii*: a new antitumor germacranolide alkaloid [J]. *J Nat Prod.* **50** (5): 891 ~ 896
- Ruangrungru N, Rivepiboon A, Lange G L, et al, 1998. Constituents of *Paramichelia baillonii*, three new germacranolides [J]. *J Nat Prod.* **51** (1): 163
- Tsukamoto H, Hisada S, Nishibe S, 1984. Lignans from bark of *Fraxinus mandshurica* var. *japonica* and *F. japonica* [J]. *Chem Pharm Bull.* **32** (11): 4482 ~ 4489