

毛叶楠臭椿的化学成分

漆淑华, 吴大刚, 马云保, 罗晓东*

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要:目的 研究毛叶楠臭椿 *Ailanthus triphysa* 枝条的化学成分。方法 应用多种柱层析方法进行分离和纯化, IR, NMR 和 MS 等波谱解析化学结构。结果 从毛叶楠臭椿枝条的乙醇提取物中分离出 13 个化合物, 包括 3 个酚性成分, 其结构分别鉴定为: (-)-儿茶酸-(4 α -6)-儿茶酸(I)、(-)-儿茶酸(II)、原儿茶酸甲酯(III)、齐墩果-12-烯-3,11-二酮(IV)、 β -香树素(V)、4,7-二甲氧基-5-甲基香豆素(VI)、4,6,7-三甲氧基-5-甲基-香豆素(VII)、东莨菪内酯(VIII)、正三十四烷酸(IX)、甘油-2-三十二烷酸(X)、 β -谷甾醇(XI)、胡萝卜苷(XII)、硬脂酸(XIII)。结论 上述化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词:毛叶楠臭椿; 化学成分; 酚性成分

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2003)07-0590-03

Chemical constituents of *Ailanthus triphysa*

QI Shu-hua, WU Da-gang, MA Yun-bao, LUO Xiao-dong

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China,

Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650204, China)

Key words: *Ailanthus triphysa* (Dennst.) Alston; chemical constituents; phenolic compounds

毛叶楠臭椿 *Ailanthus triphysa* (Dennst.) Alston 系苦木科臭椿属植物, 分布于长江以南各省。该科植物所含化学成分主要为生物碱和苦味质, 其次为三萜、甾醇、皂苷、香豆素、醌类等。苦味质多为四环三萜内酯及五环三萜内酯, 是该科的特征性成分, 有解热、驱虫、抗、治阿米巴痢疾及杀虫作用^[1]。为了对苦木科植物的活性成分做进一步了解, 笔者从毛叶楠臭椿枝条的乙醇提取物中分离出 13 个化合物, 经光谱分析并与文献比较, 分别鉴定为(-)-儿茶酸-(4 α -6)-儿茶酸(I)、(-)-儿茶酸(II)、原儿茶酸甲酯(III)、齐墩果-12-烯-3,11-二酮(IV)、 β -香树素(V)、4,7-二甲氧基-5-甲基香豆素(VI)、4,6,7-三甲氧基-5-甲基-香豆素(VII)、东莨菪内酯(VIII)、正三十四烷酸(IX)、甘油-2-三十二烷酸(X)、 β -谷甾醇(XI)、胡萝卜苷(XII)、硬脂酸(XIII)。其中酚性成分 II 的含量最高(得率为 0.036%)。据文献报道, II 具有高抗氧化活性^[2]

1 仪器和材料

熔点用四川大学科仪厂生产的 XRC-1 型显微熔点测定, 温度未校正; 旋光用 SEPA-300 仪测定; 红外在 Bio-Rad FTS-135 红外光谱仪上测定; 紫外

在 UV-210A 紫外光谱仪上测定; ¹H NMR, ¹³C NMR 谱用 Bruker AM-400 和 500 MHz 核磁共振仪测定, TMS 为内标; 质谱用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定。薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶均购自青岛海洋化工厂。植物样品采自云南西双版纳, 标本由西双版纳热带植物园崔景云老师鉴定。

2 提取分离

毛叶楠臭椿枝条(干重 5.5 kg), 经风干粉碎后, 乙醇回流提取 3 次, 回收乙醇, 将浓缩的提取物溶于水, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚层(91 g)、乙酸乙酯层(30 g)、正丁醇层(115 g)。将石油醚层(91 g)经硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯溶剂系统梯度洗脱, 得 3 个组分, 各组分经反复硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯溶剂系统梯度洗脱, 得化合物 IV(15 mg)、V(5 mg)、IX(10 mg)、X(20 mg)、XI; 将乙酸乙酯层(30 g)经硅胶柱色谱, 以 CHCl₃-MeOH 溶剂系统梯度洗脱, 得 20 个组分。其中组分 4 再经反复硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯(7:3)洗脱得化合物 VI(13 mg)、VII(11 mg)和 VIII(7 mg); 组分 6 经硅胶柱色谱以 CHCl₃-MeOH(15:1)洗脱得化合物 XIII(14 mg); 组分 10 再经反复硅胶

收稿日期: 2002-10-11

基金项目: 云南省科委 2000YP₂₃ 及中国科学院“西部之光”

* 通讯作者 Tel: (0871)5223421 Fax: (0871)5150227 E-mail: xdluo@mail.kib.ac.cn

柱色谱,以 CHCl_3 - Me_2OH (7:3)洗脱得化合物 III (17 mg);组分 15 再经反复硅胶柱色谱,以 CHCl_3 - MeOH (10:1)和(8:2)洗脱分别得化合物 XII 和 I (2 g),组分 19 再经反复硅胶柱色谱,以 CHCl_3 - MeOH (10:2)洗脱得化合物 I (8 mg)。

3 鉴定

化合物 I:无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 213^\circ$ (c , 0.68 in MeOH), $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$, FAB-MS m/z : 577 $[\text{M}-\text{H}]^+$; EI-MS m/z : 290(41), 152(60), 139(100), 123(64); UV λ_{max} (MeOH) (nm): 220, 280; ^1H NMR (400 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ_{H} : 4.65 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-2u), 4.31 (1H, dd, $J=7.2, 9.5$ Hz, H-3u), 4.16 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4u), 6.15 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6u), 6.13 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8u), 6.73 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'u), 6.67 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'u), 6.64 (1H, dd, $J=8.2, 1.5$ Hz, H-6'u), 4.44 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-2t), 4.40 (1H, brs, H-3t), 2.50 (1H, brd, $J=16.5$ Hz, H-4at), 2.86 (1H, dd, $J=16.5, 4.5$ Hz, H-4bt), 6.35 (1H, s, H-8t), 6.85 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2't), 6.58 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5't), 6.72 (1H, dd, $J=8.2, 1.8$ Hz, H-6't); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ_{C} : 82.8 (d, C-2u), 74.1 (d, C-3u), 38.9 (d, C-4u), 101.4 (s, C-10u), 157.5 (s, C-5u), 96.5 (d, C-6u), 159.0 (s, C-7u), 97.7 (d, C-8u), 159.0 (s, C-9u), 133.0 (s, C-1'u), 115.9 (d, C-2'u), 146.4 (s, C-3'u), 146.0 (s, C-4'u), 116.8 (s, C-5'u), 121. (s, C-6'u), 84.5 (d, C-2t), 68.9 (d, C-3t), 29.1 (t, C-4t), 101.4 (s, C-10t), 157.0 (s, C-5t), 108.9 (s, C-6t), 156.2 (s, C-7t), 97.3 (d, C-8t), 156.0 (s, C-9t), 132.8 (s, C-1't), 115.6 (d, C-2't), 146.1 (s, C-3't), 145.8 (s, C-4't), 116.7 (s, C-5't), 120.3 (d, C-6't)。

化合物 II:黄色针晶(MeOH), mp $241^\circ\text{C} \sim 242^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} - 7.7^\circ$ (c , 0.5 in MeOH), $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$, EIMS m/z : 290 $[\text{M}]^+$ (60), 272(5), 163(15), 152(70), 139(100), 123(70); ^1H NMR (400 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ_{H} : 4.57 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-2), 4.01 (1H, ddd, $J=5.4, 8.2, 7.6$ Hz, H-3), 2.88 (1H, dd, $J=16.1, 5.4$ Hz, H-4a), 2.52 (1H, dd, $J=16.1, 8.2$ Hz, H-4b), 5.95 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.88 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.83 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd, $J=8.0, 1.8$ Hz, H-6'); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ_{C} : 82.3 (d, C-2), 68.3 (d, C-3), 28.1 (t, C-4), 156.9 (s, C-5),

96.2 (d, C-6), 157.0 (s, C-7), 95.4 (d, C-8), 156.3 (s, C-9), 100.7 (s, C-10), 131.6 (s, C-1'), 119.9 (d, C-2'), 145.6 (s, C-3'), 145.7 (s, C-4'), 116.0 (d, C-5'), 115.0 (d, C-6')。

化合物 III:无色晶体, mp $182^\circ\text{C} \sim 184^\circ\text{C}$, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, EI-MS m/z : 168 $[\text{M}]^+$ (100), 153(94), 136(9), 125(70), 108(43), 97(86); UV λ_{max} (MeOH) (nm): 206.5 (4.39), 212 (4.28), 257 (4.15), 289 (3.84); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 486, 3 100, 2 854, 2 652, 1 682, 1 598, 1 523, 1 473, 1 380, 1 282, 1 186, 1 029; ^1H NMR (400 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ_{H} : 7.90 (1H, s, H-2), 7.57 (1H, dd, $J=8.3, 7.3$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 3.90 (3H, s, Me); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ_{C} : 123.4 (s, C-1), 116.2 (d, C-2), 149.0 (s, C-3), 153.0 (s, C-4), 114.2 (d, C-5), 125.6 (d, C-6), 170.4 (s, COO-), 56.8 (q, Me)。

化合物 IV:无色结晶, mp $241^\circ\text{C} \sim 243^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 143.7^\circ$ (c , 1.72 in CHCl_3), $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$, EIMS m/z : 438 $[\text{M}]^+$ (55), 423(15), 410(20), 273(67), 232(100), 135(54); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 0.84, 0.86, 0.87, 1.04, 1.07, 1.14, 1.23, 1.33 (each 3H, s, Me $\times 8$), 2.60 (1H, m), 2.94 (1H, m), 5.59 (1H, s, H-12); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 39.7 (t, C-1), 34.4 (t, C-2), 217.2 (s, C-3), 47.7 (s, C-4), 55.4 (d, C-5), 18.7 (t, C-6), 32.1 (t, C-7), 43.5 (s, C-8), 61.0 (d, C-9), 36.6 (s, C-10), 199.5 (s, C-11), 127.9 (d, C-12), 171.1 (s, C-13), 44.9 (s, C-14), 26.5 (t, C-15), 26.3 (t, C-16), 32.3 (s, C-17), 47.6 (d, C-18), 45.2 (t, C-19), 31.0 (s, C-20), 34.2 (t, C-21), 36.4 (t, C-22), 26.8 (q, C-23), 21.3 (q, C-24), 15.6 (q, C-25), 18.5 (q, C-26), 23.4 (q, C-27), 28.7 (q, C-28), 33.0 (q, C-29), 23.3 (q, C-30)。

化合物 V:无色结晶(Me_2CO), mp $172^\circ\text{C} \sim 174^\circ\text{C}$, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, EIMS m/z : 426 $[\text{M}]^+$ (13), 411(4), 218(100), 203(26), 189(12); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 295, 2 947, 2 925, 1 736, 1 464, 1 384, 1 097; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 5.19 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-12), 3.22 (1H, dd, $J=10.8, 4.8$ Hz, H-3), 1.04, 1.02, 0.96, 0.87, 0.84, 0.82, 0.97 (each 3H, s, Me $\times 8$); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 38.7 (t, C-1), 27.0 (t, C-2), 79.1 (d, C-3), 33.8 (s, C-4), 55.3 (d, C-5), 18.9 (t, C-6), 32.7 (t, C-7), 39.9 (s, C-8), 47.7 (d, C-9), 37.0 (s, C-10), 23.6 (t, C-11), 121.8

(d, C-12), 145.2 (s, C-13), 41.8 (s, C-14), 28.4 (t, C-15), 26.2 (t, C-16), 32.5 (s, C-17), 47.3 (d, C-18), 46.9 (t, C-19), 31.3 (s, C-20), 34.8 (t, C-21), 37.2 (t, C-22), 28.1 (q, C-23), 15.6 (q, C-24), 15.5 (q, C-25), 16.9 (q, C-26), 20.6 (q, C-27), 27.3 (q, C-28), 33.3 (q, C-29), 23.7 (q, C-30)。

化合物 VI: 无色针晶 (CHCl₃), mp 196 °C ~ 187 °C, C₁₂H₁₂O₄, EI-MS *m/z*: 220 [M]⁺ (100), 192 (85), 177 (70), 162 (15), 149 (35), 134 (12); ¹HNMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H: 2.58 (3H, s, Me), 3.89, 3.90 (each 3H, s, Me × 2), 5.50 (1H, s, H-3), 6.58 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.63 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³CNMR (125 MHz, CDCl₃) δ_C: 162.7 (s, C-2), 87.4 (d, C-3), 169.3 (s, C-4), 138.2 (s, C-5), 115.4 (d, C-6), 161.6 (s, C-7), 98.6 (d, C-8), 156.3 (s, C-9), 107.6 (s, C-10), 55.8 (q, 4-OMe), 55.4 (q, 7-OMe), 23.4 (q, Me)。

化合物 VII: 无色针晶 (CHCl₃), mp 209 °C ~ 210 °C, C₁₃H₁₄O₅, EI-MS *m/z*: 250 [M]⁺ (100), 235 (87), 222 (13), 207 (40), 192 (13), 175 (27); UV λ_{max} (MeOH) (nm): 225, 275, 287, 313, 327; ¹HNMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H: 2.54 (3H, s, Me), 3.71, 3.87, 3.90 (each 3H, s, Me × 3), 5.52 (1H, s, H-3), 6.67 (1H, s, H-8); ¹³CNMR (125 MHz, CDCl₃) δ_C: 163.1 (s, C-2), 87.9 (d, C-3), 169.8 (s, C-4), 129.9 (s, C-5), 144.2 (s, C-6), 156.1 (s, C-7), 98.3 (d, C-8), 152.2 (s, C-9), 107.6 (s, C-10), 55.9, 55.6, 60.6 (s, Me × 3), 13.9 (s, Me)。

化合物 VIII: 无色针晶 (丙酮), 与东莨菪内酯标准品进行 TLC 对照, 多种展开系统下 R_f 值均一致。

化合物 IX: 无色蜡状, 与正三十四烷酸标准品进行 TLC 对照, 多种展开系统下 R_f 值均一致。

化合物 X: 无色蜡状, C₃₅H₇₀O₄, positive ion FABMS *m/z*: 555 [M+1]⁺, EIMS *m/z*: 550 (23), 354 (15), 331 (20), 313 (77), 299 (27), 239 (100);

¹HNMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H: 0.85 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-32'), 1.25 (56H, s, H-3', 30'), 1.61 (2H, m, H-31'), 2.32 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2'), 4.16 (4H, overlap, H-1 and H-3); ¹³CNMR (125 MHz, CDCl₃) δ_C: 14.0 (q, C-32'), 22.6 (t, C-31'), 24.8 (t, C-30'), 29.6 (t, C-4'-29'), 31.9 (t, C-3'), 34.0 (t, C-2'), 65.0 (t, C-1 and C-3), 72.1 (d, C-2), 173.9 (s, C-1')。

化合物 XI: 无色结晶, 与 β-谷甾醇标准品进行 TLC 对照, 多种展开系统下 R_f 值均一致。

化合物 XII: 无色粉末, 与 β-胡萝卜素标准品进行 TLC 对照, 多种展开系统下 R_f 值均一致。

化合物 XIII: 无色蜡状, 与硬脂酸标准品进行 TLC 对照, 多种展开系统下 R_f 值均一致。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1991.
- [2] Luo X D, Basile M J, Kennelly E J. Polyphenolic antioxidants from the fruits of *Chrysophyllum cainito* L. (star apple) [J]. *J Agr Food Chem*, 2002, 50(6): 1379-1382.
- [3] Cui C B, Tezuka Y, Kikuchi T, et al. Constituents of a fern, *Davallia mariesii* Moor. I. Identification and ¹HNMR- and ¹³CNMR-nuclear magnetic resonance spectra of procyanidin B-5, epicatechin-(4β→8)-epicatechin-(4β→6)-epicatechin, and epicatechin-(4β→6)-epicatechin-(4β→8)-epicatechin [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(4): 889-898.
- [4] Ju J H, Yang J S, Liu D. Chemical constituents of *Beesia calthifolia* I. [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2000, 35(3): 157-160.
- [5] Barnes R A, Pereira A L, Scofield T C V, et al. A new triterpene from *Vellozia compacta* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(9): 3674-3677.
- [6] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. 7th ed. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1999.
- [7] Lapper R D. The carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrum of siderin [J]. *Tetrahedron Lett*, 1974, 49: 4293-4296.
- [8] Purushothaman K K, Vasanth S, Madras A. 4, 6, 7-trimethoxy-5-methylchromen-2-one, a new coumarin from *Leonotis nepetaefolia* [J]. *J C S Perkin I*, 1976: 2594.

敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本, 包括: 1974-1975 年, 1976 年, 1979 年, 1985~1994 年 (80 元/年); 1995~1997 年 (110 元/年), 1998 年 (120 元), 1999 年 (135 元), 2000 年 (180 元), 2001 年 (200 元); 2002 年 (200 元); 1996 年增刊 (50 元), 1997 年增刊 (45 元), 1998 年增刊 (55 元), 1999 年增刊 (70 元), 2000 年增刊 (70 元), 2001 年增刊 (70 元), 2002 年增刊 (65 元)。欢迎来函来电订购, 电话: 022-27474913; 022-23006821 (传真)。