

# 元谋栽培印楝枝叶化学成分研究

陈进雄<sup>1 2</sup>, 孙 赞<sup>1 2</sup>, 闫玉鑫<sup>1 2</sup>, 陈剑超<sup>1</sup>, 邱明华<sup>1 2 \*</sup>

(1. 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, 昆明 650204;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 从元谋栽培印楝 *Azadirachta indica* 的枝叶中分离得到 15 个化合物, 结构类型有三萜、倍半萜、甾体等。经波谱解析鉴定为 nimbin (1), 6-deacetylnimbin (2), 6-deacetylnimbinene (3), nimbinene (4), azadiradi-one (5), 7-acetoxy-elema-1,3-dien-8-ol (6), 1-naphthalenone (7), acarusnol (8), colvane-2 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diol (9), 乌苏酸 (10), 马斯里酸 (11), 2 $\alpha$ -羟基乌苏酸 (12), 猕猴桃酸 B (13), 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -trihydroxypregnan-16-one (14), 2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ -trihydroxypregnan-16-one (15)。化合物 6 ~ 15 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 印楝; 三萜; 倍半萜; 甾体

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 2095-0837(2011)05-0631-06

## Chemical Constituents of the Branches and Leaves of *Azadirachta indica* Cultivated in Yuanmou County

CHEN Jin-Xiong<sup>1 2</sup>, SUN Yun<sup>1 2</sup>, YAN Yu-Xin<sup>1 2</sup>, CHEN Jian-Chao<sup>1</sup>, QIU Ming-Hua<sup>1 \*</sup>

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Fifteen compounds included triterpenoids, sesquiterpenoids and steroids were isolated from the branches and leaves of *Azadirachta indica* cultivated in Yuanmou county of Yunnan Province. These compounds were identified as nimbin (1), 6-deacetylnimbin (2), 6-deacetylnimbinene (3), nimbinene (4), azadiradione (5), 7-acetoxy-elema-1,3-dien-8-ol (6), 1-naphthalenone (7), acarusnol (8), colvane-2 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diol (9), ursolic acid (10), maslinic acid (11), 2 $\alpha$ -hydroxyoxyursolic acid (12), erianctic acid B (13), 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -trihydroxypregnan-16-one (14), 2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ -trihydroxypregnan-16-one (15) by means of NMR and MS methods. Compounds 6–15 were isolated for the first time from this species.

Key words: *Azadirachta indica*; Triterpenoids; Sesquiterpenoids; Steroids

印楝 (*Azadirachta indica*) 为楝科 (Meliaceae) 楝属 (*Melia* Linn.) 植物, 原产于南亚次大陆, 包括印度、巴基斯坦以及缅甸等国<sup>[1]</sup>。印楝有很强的昆虫拒食及杀虫活性。它是目前世界上公认的高效无毒无公害杀虫植物。它还是一种药用植物, 在印度, 人们利用印楝的不同部位来治疗麻疹、眼疾、鼻出血、肠道寄生虫、皮肤溃疡等疾病<sup>[2]</sup>。现代活性研究发现印楝有抗肿瘤<sup>[3]</sup>、抗菌<sup>[4]</sup>、抗病毒<sup>[5]</sup>等活性。印楝的化学成分及生物活性也一直是研究热点。我国曾在云南、海南和广东进行种植, 以云南种植面积最

大。目前在云南元谋地区栽培的印楝均已成材结实, 但是却未能得到实际有效的利用, 转变为预期的生态农药。更加让人担忧的是这些印楝面临被砍伐的危险。为了挽救这一闲置的资源, 探索开发利用的新途径, 本研究组对采集于云南元谋县栽培印楝的枝叶进行了化学成分研究。从印楝枝叶的甲醇提取物中分离得到 56 个化合物, 本文报道 5 个含量较大的化合物以及首次分离得到的 10 个化合物。分别为: nimbin (1), 6-deacetylnimbin (2), 6-deacetylnimbinene (3), nimbinene (4), azadiradione (5),

收稿日期: 2011-03-10, 修回日期: 2011-09-18。

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KSCX2-YW-G-038, KSCX2-YW-G-027)。

作者简介: 陈进雄 (1982-) 男, 湖北孝感人, 硕士研究生, 主要研究方向为资源植物化学; 邱明华, 研究员, 博士生导师。

\* 通讯作者 (Author for correspondence. E-mail: mhchiu@mail.kib.ac.cn)

7-acetoxy-elema-1,3-dien-8-ol(6), 1-naphthalene(7), acarusnol(8), colvane-2 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diol(9), 乌苏酸(10), 马斯里酸(11), 2 $\alpha$ -羟基乌苏酸(12), 猕猴桃酸 B(13), 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -trihydroxypregnan-16-one(14), 2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ -trihydroxypregnan-16-one(15)。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料和仪器

NMR 在 Bruker AV-400 或 DRX-500 核磁共振仪上测定,以 TMS 为内标。ESI 质谱由 Waters 2695 HPLC-Thermo finnigan LCQ Advantage 离子阱质谱仪或者 API Qster Pulsar 质谱仪测定。硅胶 G(200~300 目)及 GF254 薄层层析硅胶板购自中国青岛海洋化工厂。葡聚糖凝胶 LH-20 为 Pharmacia 公司生产。C-18 反相材料(40~63  $\mu$ m)为德国 Merck 公司生产。D101 大孔吸附树脂为日本 Mitsubishi Chemical Corporation 生产。显色剂为 10% 硫酸水溶液及碘试剂。

### 1.2 植物来源

印楝(*Azadirachta indica*) 样品于 2009 年 5 月采自云南省元谋县杀虫植物印楝栽培基地,系引自缅甸的品种;植物标本由昆明植物研究所彭华研究员鉴定。标本(No. KIB 20090502)存放于昆明植物所植物化学与西部植物资源可持续利用国家重点实验室。

### 1.3 提取与分离

自然晒干的印楝枝叶(47 kg)粉碎后,于室温下用甲醇提取 4 次(每次 140 L 甲醇提取 16 h)。合并提取液减压回收溶剂,得到含水的粗提物。将粗提物用乙酸乙酯萃取后浓缩得到 1250 g 萃取物。将萃取物用硅胶柱色谱分为 4 个极性段,分别是氯仿段 Fr. A(146 g)、50:1 氯仿-甲醇段 Fr. B(497 g)、10:1 氯仿-甲醇段 Fr. C(157 g) 及 4:1 氯仿-甲醇段 Fr. D(180 g)。Fr. B 用 D101 大孔树脂吸附 20% 甲醇洗脱至流出液基本无色后用 80%~90% 甲醇洗脱。收集合并 80%~90% 的甲醇洗脱液浓缩蒸干得 303 g 胶状物。将其用 1.5 倍量硅胶拌样,用 7 倍量硅胶进行柱层析,用石油醚-丙酮(1:0~1:1)系统洗脱分为油脂部分及 TLC 检测合并后的另 4 个馏分 Fr. 1~4。馏分 Fr. 1(110 g)先用反相分为 3 段: 55% 甲醇馏分 Fr. 1-1、70% 甲醇水馏分 Fr. 1-2、90% 甲醇水馏分 Fr. 1-3。再对各段用硅胶柱(200~300 目,石油醚-乙酸乙酯、氯仿-丙酮或氯仿-甲醇梯度洗脱)和凝胶色谱(流动相为甲醇)反复层析。从 Fr. 1-1 得到化合物 1(6.8 g)、2(5.9 g)、3(940 mg)、4(480 mg)、5(390 mg),从 Fr. 1-2 得到化合物 10(4.2 g),从 Fr. 1-3 得到化合物 6(40 mg)、7(150 mg)、8(95 mg)。Fr. C 用大孔树脂吸附,依次用 30%、80%、95% 甲醇洗脱,将 80% 甲醇洗脱部分合并浓缩得 65 g 胶状物,1.5 倍硅胶拌样后 10 倍硅胶上柱并用 25:1~10:1 氯仿-甲醇系统洗脱, TLC 检测合并分为 4 个馏分 Fr. 5~8,对 Fr. 7(19 g)反复用反相 C-18、凝胶及硅胶柱(氯仿-丙酮和氯仿-甲醇梯度洗脱)层析,得到化合物 9(6 mg)、11(9 mg)、15(85 mg)。同样从馏分 Fr. 8(25 g)得到化合物 12(72 mg)、13(97 mg)、14(31 mg)。由于样品量较大,各馏分间有重复,未进行全部分离,化合物所得重量不是绝对含量。

利用各种色谱方法从元谋栽培印楝枝叶中分离得到 15 个不同结构类型的化合物,并用 NMR、MS 等技术手段鉴定了其结构。

## 2 研究结果

利用各种色谱方法从元谋栽培印楝枝叶中分离得到 15 个不同结构类型的化合物,并用 NMR、MS 等技术手段鉴定了其结构。

化合物 1:  $C_{30}H_{36}O_9$ , 无色针晶(丙酮), ESIMS  $m/z$  563  $[M+Na]^+$ ,  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz):  $\delta_H$  7.32 (1H, m, H-21), 7.23 (1H, m, H-23), 6.34 (1H, d,  $J=10.1$  Hz, H-3), 6.33 (1H, m, H-22), 5.88 (1H, d,  $J=10.1$  Hz, H-2), 5.56 (1H, m, H-15), 5.21 (1H, dd,  $J=12.4$ , 2.9 Hz, H-6), 4.04 (1H, d,  $J=2.9$  Hz, H-7), 3.73 (3H, s, 28-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (1H, d,  $J=12.4$  Hz, H-5), 3.65 (3H, s, 12-OCH<sub>3</sub>), 2.04 (3H, s, H-Ac), 1.66 (3H, d,  $J=1.5$  Hz, H-18), 1.35 (3H, s, H-28), 1.34 (3H, s, H-29), 1.28 (3H, s, H-19);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100MHz) 数据见表 1。其 MS 及 NMR 数据与文献<sup>[6]</sup>报道的 nimbin 一致。

化合物 2:  $C_{28}H_{34}O_8$ , 无色针晶(丙酮), 其 NMR 数据与化合物 1 十分相似,比较可知,化合物 2 比化合物 1 少了一个乙酰基,且与文献<sup>[6]</sup>报道的 6-deacetylnimbin 一致。

化合物 3:  $C_{26}H_{32}O_6$ , 无色针晶(丙酮), ESIMS  $m/z$  463  $[M+Na]^+$ ,  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz):

表 1 化合物 1~5 <sup>13</sup>C NMR 数据  
Table 1 <sup>13</sup>C NMR data of compounds 1-5

| No. | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | No.    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1   | 201.6 | 202.2 | 213.2 | 212.2 | 158.2 | 16     | 41.5  | 41.4  | 41.3  | 41.3  | 34.3  |
| 2   | 125.9 | 126.4 | 39.9  | 39.8  | 125.4 | 17     | 49.4  | 49.6  | 49.5  | 49.4  | 51.5  |
| 3   | 147.6 | 148.1 | 119.1 | 120.0 | 204.6 | 18     | 12.8  | 12.8  | 12.8  | 12.8  | 20.6  |
| 4   | 47.9  | 47.7  | 138.6 | 136.7 | 44.1  | 19     | 16.6  | 17.1  | 21.7  | 21.6  | 19.0  |
| 5   | 41.5  | 43.6  | 47.2  | 43.0  | 46.1  | 20     | 126.8 | 126.8 | 126.7 | 126.0 | 124.5 |
| 6   | 68.6  | 66.1  | 66.3  | 69.1  | 23.7  | 21     | 139.0 | 138.9 | 138.9 | 138.8 | 139.6 |
| 7   | 84.5  | 86.9  | 86.3  | 85.1  | 74.4  | 22     | 110.4 | 110.4 | 110.3 | 110.4 | 111.0 |
| 8   | 47.0  | 47.3  | 47.2  | 47.7  | 42.7  | 23     | 143.0 | 143.0 | 143.0 | 143.0 | 142.5 |
| 9   | 38.5  | 39.0  | 37.1  | 36.9  | 38.6  | 28     | 174.6 | 175.5 |       |       | 21.3  |
| 10  | 48.0  | 47.4  | 49.4  | 49.3  | 39.9  | 29     | 17.2  | 16.4  | 14.0  | 14.2  | 27.0  |
| 11  | 34.2  | 34.3  | 33.6  | 33.5  | 16.4  | 30     | 16.7  | 17.5  | 17.4  | 17.1  | 27.3  |
| 12  | 173.6 | 173.6 | 173.6 | 173.5 | 32.9  | Ac     | 170.6 |       |       | 170.6 | 170.1 |
| 13  | 135.1 | 134.9 | 134.8 | 135.1 | 47.1  | Ac     | 21.0  |       |       | 21.1  | 21.1  |
| 14  | 146.1 | 146.7 | 147.2 | 146.3 | 158.8 | 12-OMe | 51.7  | 51.6  | 51.6  | 51.6  |       |
| 15  | 87.1  | 87.4  | 88.0  | 86.8  | 119.0 | 28-OMe | 53.1  | 53.0  |       |       |       |

$\delta_{\text{H}}$  7.32 (1H, m, H-21), 7.21 (1H, m, H-23), 6.37 (1H, m, H-22), 5.60 (1H, m, H-3), 5.46 (1H, m, H-15), 4.05 (1H, m, H-6), 4.01 (1H, m, H-7), 3.67 (1H, m, H-17), 3.59 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.91 (1H, d,  $J$ =12.5 Hz, H-5), 2.05 (3H, s, H-29), 1.70 (3H, d,  $J$ =1.4 Hz, H-18), 1.33 (3H, s, H-30), 1.06 (3H, s, H-19); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) 数据见表1。其 MS 及 NMR 数据与文献<sup>[7]</sup>报道的 6-deacetylnimbinine 一致。

化合物 4: C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>, 无色针晶(丙酮), 与化合物 3 十分相似, 比较可知, 化合物 4 比化合物 3 多了一个乙酰基, 且与文献<sup>[7]</sup>报道的 nimbinene 一致。

化合物 5: C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, 白色粉末, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):  $\delta_{\text{H}}$  7.25 (1H, m, H-23), 7.21 (1H, m, H-21), 7.15 (1H, d,  $J$ =10.2 Hz, H-1), 6.27 (1H, d,  $J$ =1.9 Hz, H-22), 5.84 (1H, d,  $J$ =10.2 Hz, H-2), 5.37 (1H, dd,  $J$ =3.2, 1.5 Hz, H-15), 5.25 (1H, m, H-7), 2.19 (1H, dd,  $J$ =13.1, 2.2 Hz, H-5), 1.95 (3H, s, H-Ac), 1.22 (3H, s, H-30), 1.19 (3H, s, H-19), 1.07 (3H x 2, s, H-28, 29), 0.78 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) 数据见表 1。其 NMR 数据与文献<sup>[8]</sup>报道的 aza-diradione 一致。

化合物 6: C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, 无色油状物, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):  $\delta_{\text{H}}$  5.75 (1H, dd,  $J$ =17.4,

10.9 Hz, H-1), 5.05 (1H, ddd,  $J$ =11.0, 10.9, 4.2 Hz, H-8), 4.91 (1H, dd,  $J$ =10.8, 0.8 Hz, H-2a), 4.88 (1H, dd,  $J$ =17.5, 0.8 Hz, H-2b), 4.84 (1H, m, H-3a), 4.59 (1H, brs, H-3b), 2.04 (3H, s, H-Ac), 1.79 (1H, dd,  $J$ =11.7, 3.0 Hz, H-11), 1.69 (3H, s, H-13), 1.18 (3H, s, H-14), 1.17 (3H, s, H-15), 1.05 (3H, s, H-12); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) 数据见表2。其 NMR 数据与文献<sup>[9]</sup>报道的 7-acetoxy-elema-1, 3-dien-8-ol 一致。

化合物 7: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, 无色油状物, ESIMS (positive)  $m/z$  259 [M+Na]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz):  $\delta_{\text{H}}$  5.34 (1H, m, H-3), 3.71 (1H, dd,  $J$ =10.2, 6.1 Hz, H-1), 1.74 (3H, m, H-14), 0.92 (3H, d,  $J$ =6.8 Hz, H-12), 0.89 (3H, d,  $J$ =6.8 Hz, H-13), 0.70 (3H, s, H-15); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz) 数据见表 2。其 MS 及 NMR 数据与文献<sup>[10]</sup>报道的 1-naphthalenone 一致。

化合物 8: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, 无色油状物, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):  $\delta_{\text{H}}$  3.59 (1H, dd,  $J$ =4.7, 11.2 Hz, H-1), 2.30 (1H, m, H-11), 1.94 (1H, m, H-7), 1.66 (3H, brs, H-14), 0.91 (3H, d,  $J$ =6.9 Hz, H-12), 0.90 (3H, s, H-15), 0.86 (3H, d,  $J$ =6.9 Hz, H-13); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) 数据见表 1。其 NMR 数据与

表 2 化合物 6~9、14~15 的 <sup>13</sup>C NMR 数据  
Table 2 <sup>13</sup>C NMR data of compounds 6–9, 14–15

| No. | 6     | 7     | 8     | 9    | 14   | 15   | No. | 6     | 14    | 15    |
|-----|-------|-------|-------|------|------|------|-----|-------|-------|-------|
| 1   | 148.2 | 74.9  | 76.7  | 45.3 | 41.2 | 44.6 | 16  |       | 222.1 | 218.4 |
| 2   | 110.8 | 31.7  | 26.6  | 80.5 | 67.0 | 72.8 | 17  |       | 66.3  | 65.2  |
| 3   | 112.7 | 121.5 | 32.1  | 48.5 | 74.4 | 72.9 | 18  |       | 13.7  | 13.6  |
| 4   | 146.2 | 131.4 | 139.1 | 37.4 | 77.8 | 77.3 | 19  |       | 15.9  | 17.5  |
| 5   | 52.0  | 61.1  | 136.4 | 51.2 | 44.6 | 50.6 | 20  |       | 18.6  | 18.1  |
| 6   | 44.7  | 210.8 | 206.8 | 21.4 | 25.8 | 26.6 | 21  |       | 13.8  | 13.7  |
| 7   | 72.8  | 57.0  | 57.4  | 33.8 | 33.7 | 32.8 | Ac  | 169.7 |       |       |
| 8   | 72.7  | 27.3  | 21.5  | 35.4 | 35.3 | 34.1 | Ac  | 21.7  |       |       |
| 9   | 29.0  | 34.5  | 36.8  | 74.7 | 56.7 | 56.8 |     |       |       |       |
| 10  | 41.0  | 45.3  | 42.9  | 27.3 | 38.2 | 35.7 |     |       |       |       |
| 11  | 52.0  | 26.3  | 25.7  | 27.9 | 21.1 | 20.5 |     |       |       |       |
| 12  | 17.4  | 18.7  | 18.1  | 36.6 | 39.1 | 38.6 |     |       |       |       |
| 13  | 24.6  | 21.7  | 21.0  | 25.8 | 43.3 | 42.2 |     |       |       |       |
| 14  | 26.1  | 9.9   | 20.6  | 31.8 | 51.6 | 50.3 |     |       |       |       |
| 15  | 28.5  | 18.7  | 18.3  | 29.5 | 39.4 | 38.2 |     |       |       |       |

文献<sup>[11]</sup>报道的 acarusnol 一致。

化合物 9: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, 白色粉末, <sup>1</sup>H NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500MHz): δ<sub>H</sub> 4.13 (1H, t, *J*=7.9 Hz, H-2), 3.56 (1H, brs, H-9), 1.19 (3H, s, H-14), 1.10 (3H, s, H-15), 0.89 (3H, s, H-13); <sup>13</sup>C NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125MHz) 数据见表 2。其 NMR 数据与文献<sup>[12]</sup>报道的 colvane-2β,9α-diol 一致。

化合物 10: C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, 白色粉末, <sup>1</sup>H NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400MHz): δ<sub>H</sub> 5.54 (1H, m, H-12), 3.51 (1H, dd, *J*=9.5, 6.3 Hz, H-3), 2.68 (1H, d, *J*=11.3 Hz, H-18), 1.67 (1H, t, *J*=8.8 Hz, H-9), 1.29 (3H, s, H-23), 1.26 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-26), 1.07 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-29), 0.99 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-30), 0.92 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100MHz) 数据见表 3。其 NMR 数据与文献<sup>[13]</sup>报道的乌苏酸(ursolic acid)一致。

化合物 11: C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, 白色粉末, <sup>1</sup>H NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400MHz): δ<sub>H</sub> 5.46 (1H, brs, H-12), 3.62 (1H, ddd, *J*=11.0, 8.2, 4.3Hz, H-2), 2.96 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-3), 1.36 (3H, s, H-23), 1.20 (3H, H-27), 1.19 (3H, s, H-26), 1.14 (3H, s, H-25), 1.10 (3H, s, H-24), 1.06 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-30); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) 数据见表 3。其 NMR 数据与文献<sup>[14]</sup>报道的马斯里酸(maslinic acid)一致。

化合物 12: C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, 白色粉末, <sup>1</sup>H NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400MHz): δ<sub>H</sub> 5.45 (1H, m, H-12), 4.10 (1H, dt, *J*=10.2, 4.3, 4.3 Hz, H-2), 3.33 (1H, d, *J*=10.2 Hz, H-3), 2.61 (1H, d, *J*=11.2 Hz, H-18), 1.27 (3H, s, H-23), 1.19 (3H, s, H-27), 1.07 (3H, s, H-26), 1.04 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, d, *J*=5.0 Hz, H-29), 0.96 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, d, *J*=5.9 Hz, H-30); <sup>13</sup>C NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100MHz) 数据见表 3。其 NMR 数据与文献<sup>[15]</sup>报道的 2α-羟基乌苏酸(2α-hydroxyoxyursolic acid)一致。

化合物 13: C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>, 白色粉末, <sup>1</sup>H NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400MHz): δ<sub>H</sub> 5.44 (1H, brs, H-12), 4.22–4.26 (1H, m, H-2), 4.21 (1H, d, H-3), 2.60 (1H, d, *J*=11.4 Hz, H-18), 1.12 (3H, s, H-27), 1.06 (3H, s, H-26), 1.05 (3H×2, s, H-24, 25), 0.94 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-29), 0.90 (3H, d, *J*=6.5 Hz, H-30); <sup>13</sup>C NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100MHz) 数据见表 3。其 NMR 数据与文献<sup>[16]</sup>报道的猕猴桃酸 B(eriantic acid B)一致。

化合物 14: C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>, 无色针晶(甲醇), <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400MHz): δ<sub>H</sub> 4.04 (1H, m, H-2), 3.83 (1H, t, *J*=2.9 Hz, H-3), 3.71 (1H, t, *J*=3.0 Hz, H-4), 1.05 (3H, t, *J*=7.5 Hz, H-21), 0.72 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100MHz) 数据见表 2。其 NMR 数据与文献<sup>[17]</sup>报

表 3 化合物 10 ~ 13 的<sup>13</sup>C NMR 数据  
Table 3 <sup>13</sup>C NMR data of compounds 10 – 13

| No. | 10    | 11    | 12    | 13    | No. | 10    | 11    | 12    | 13    |
|-----|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 1   | 39.1  | 47.8  | 48.0  | 48.1  | 16  | 24.9  | 24.0  | 24.9  | 24.9  |
| 2   | 28.2  | 68.6  | 68.6  | 68.9  | 17  | 48.1  | 46.5  | 48.1  | 48.0  |
| 3   | 78.1  | 83.9  | 83.9  | 78.3  | 18  | 53.6  | 42.0  | 53.6  | 53.6  |
| 4   | 39.4  | 39.9  | 40.1  | 43.7  | 19  | 39.5  | 46.7  | 39.5  | 39.5  |
| 5   | 55.8  | 55.9  | 56.0  | 48.1  | 20  | 39.4  | 31.0  | 39.4  | 39.4  |
| 6   | 18.8  | 18.9  | 18.9  | 18.6  | 21  | 31.1  | 34.3  | 31.1  | 30.0  |
| 7   | 33.6  | 33.2  | 33.6  | 33.2  | 22  | 37.5  | 33.3  | 37.5  | 37.5  |
| 8   | 40.0  | 39.9  | 39.9  | 40.1  | 23  | 28.9  | 29.4  | 29.4  | 66.6  |
| 9   | 48.1  | 48.2  | 48.1  | 48.0  | 24  | 15.7  | 16.9  | 17.7  | 14.4  |
| 10  | 37.3  | 38.6  | 38.5  | 38.4  | 25  | 16.6  | 17.5  | 17.5  | 17.5  |
| 11  | 23.7  | 23.7  | 23.8  | 23.9  | 26  | 17.6  | 17.7  | 17.0  | 17.6  |
| 12  | 125.7 | 122.5 | 125.6 | 125.6 | 27  | 24.0  | 26.2  | 23.9  | 23.8  |
| 13  | 139.3 | 144.9 | 139.3 | 139.3 | 28  | 180.0 | 180.2 | 179.9 | 179.9 |
| 14  | 42.5  | 42.2  | 42.6  | 42.6  | 29  | 17.5  | 33.2  | 17.5  | 17.5  |
| 15  | 28.7  | 28.3  | 28.7  | 28.7  | 30  | 21.5  | 23.8  | 21.4  | 21.4  |

道的 2 $\alpha$  3 $\alpha$  4 $\beta$ -trihydroxypregnan-16-one 一致。

化合物 15: C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> 无色针晶( 甲醇) ,<sup>1</sup>H NMR ( CD<sub>3</sub>OD , 400MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  4. 55 ( 1H , m , H-2 ) , 4. 18 ( 1H , brs , H-4 ) , 3. 85 ( 1H , t , J = 3. 4 Hz , H-3 ) , 1. 62 ( 3H , s , H-19 ) , 1. 04 ( 3H , t , J = 7. 5 Hz , H-21 ) , 0. 57 ( 3H , s , H-18) ; <sup>13</sup>C NMR ( CD<sub>3</sub>OD , 100MHz) 数据见表 2。其 NMR 数据与文献<sup>[17]</sup>报道的 2 $\beta$  3 $\beta$  4 $\beta$ -trihydroxypregnan-16-one 一致。

3 讨论

本实验从印楝的枝叶中分离得到了 15 个化合物 ,其中化合物 6 ~ 15 为首次从该植物中得到。对印楝枝叶粗提物及化合物 1 ~ 4 进行了杀虫活性的测试( 委托中国科学院动物研究所陈立课题组完成) ,以甜菜夜蛾( *Spodoptera exigua* Hiibner) 3 龄幼虫为受试昆虫 200 mg/L 喷洒施药 5 d 后测得平均校正死亡率均小于 30% ,本结果表明印楝枝叶粗提物及化合物 1 ~ 4 对甜菜夜蛾的杀虫活性不高 ,化合物 5 ~ 15 的杀虫活性尚待测试。此次化学成分研究中未分离得到印楝素 A 这一印楝中主要昆虫拒食及杀虫活性物质。较弱的杀虫活性与印楝素 A 的缺失是否直接相关 ,以及印楝素 A 缺失的原因还有待进一步的研究。

参考文献:

[ 1 ] Pandhawa N S , Parmar B S. Neem [ M] . New Delhi: India and New age International ( P )

Limited , 1996.  
[ 2 ] Biswas K , Chattopadhyay I , Banerjee R K , *et al.* Biological activities and medicinal properties of neem ( *Azadirachta indica*) [ J] . *Curr Sci* , 2002 , 82( 11) : 1336 – 1345.  
[ 3 ] Kumar M , Kobori M , Takenaka M , *et al.* Inhibition of colon cancer ( HT-29) cell proliferation by a triterpenoid isolated from *Azadirachta indica* is accompanied by cell cycle arrest and up-regulation of p21 [ J] . *Planta Med* , 2006 , 72( 10) : 917 – 923.  
[ 4 ] Thakurta P , Bhowmik P , Mukherjee S , *et al.* Antibacterial , antisecretory and antihemorrhagic activity of *Azadirachta indica* used to treat cholera and diarrhea in India [ J] . *J Ethnopharmacol* , 2007 , 111( 3) : 607 – 612.  
[ 5 ] Parida M M , Upadhyay C , Pandya G , *et al.* Inhibitory potential of neem ( *Azadirachta indica* Juss) leaves on Dengue virus type-2 replication [ J] . *J Ethnopharmacol* , 2002 , 79( 2) : 273 – 278.  
[ 6 ] Bokel M , Cramer R , Gutzeit H , *et al.* Tetranortriterpenoids related to nimbin and nimbolide from *Azadirachta indica* A. Juss ( Meliaceae) [ J] . *Tetrahedron* , 1990 , 46( 3) : 775 – 782.  
[ 7 ] Kraus W , Cramer R , Pentanortriterpenoide aus *Azadirachta indica* A. Juss ( Meliaceae) [ J] . *Chem Ber* , 1981 , 114: 2375 – 2381.  
[ 8 ] Siddiqui S , Siddiqui B S , Ghiasuddin , *et al.* Tetracyclic triterpenoids of the fruit coats of *Azadirachta indica* [ J] . *J Nat Prod* , 1991 , 54( 2) : 199 – 204.

- 408–415.
- [9] Paul C, König W A, Wu C L. Sesquiterpenoid constituents of the liverworts *Lepidozia fauriana* and *Lepidozia vitrea* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(5): 789–798.
- [10] Niwa M, Iguchi M, Yamamura S. Biogenetic model reactions of epoxygermacrones [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1976, 49(11): 3137–3144.
- [11] Nawamaki K, Kuroyanagi M. Sesquiterpenoids from *Acorus calamus* as germination inhibitors [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(6): 1175–1182.
- [12] Heymann H, Tezuka Y, Kikuchi T, et al. Constituents of *Sindora sumatrana* MIQ. I. Isolation and NMR spectral analysis of sesquiterpenes from the dried pods [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(1): 138–146.
- [13] 潘萍, 孙启时. 大叶紫珠的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(9): 565–567.
- [14] 许琼, 陈国庆, 范金胤, 等. 苘麻根化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(20): 2610–2612.
- [15] 姚志容, 李军, 周思祥, 等. 枸骨叶中的三萜类成分 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(8): 999–1001.
- [16] 梁洁, 甄汉深, 李生茂, 等. 广西产美味猕猴桃根正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(11): 1275–1277.
- [17] Ketwaru P, Klass J, Tinto W F, et al. Pregnane Steroids from *Trichilia schomburgkii* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(3): 430–431.

(责任编辑: 王豫鄂)

## 欢迎订阅 2012《分子植物育种》

《分子植物育种》是一份为转基因育种、分子标记辅助育种及常规育种服务的科学杂志,也是中国唯一的一份以育种为名的科学杂志。于2003年创刊,创刊伊始即被美国化学文摘(CA)、中国科学引文数据库、中国科技期刊全文数据库、中国引文数据库、中国科技期刊数据库、中文科技期刊数据库、中国核心期刊(遴选)数据库、中国生物学文摘和中国生物学数据库等多家中外文献数据库收录。

本刊设置固定栏目和随机栏目。固定栏目常设研究论文(An Article)和研究报告(A Letter),主要发表最新的原始研究成果。随机栏目根据稿源可能设研究评述(A Review)、研究资源(A Resource)、数据分析(Analysis)、技术主题(Technology Feature)等栏目,还可能设置刊登有关科学新闻、科学简讯、专利、短评、书评等方面的栏目。本刊在栏目设置和文体格式上参照国际著名周刊《自然》及《自然遗传学》的刊发形式。主要围绕水稻、小麦、玉米、油菜、大豆、棉麻、薯类、果树、蔬菜、花卉、茶叶、林草等方面。《分子植物育种》已经成为植物育种及相关研究领域研究成果发表和交流的最重要学术平台,代表了目前中国分子植物育种的现实情况,是了解中国分子植物育种的一个重要窗口。

欢迎订阅《分子植物育种》,双月刊单月28日出版,国内定价:¥40.00/期,¥240.00/年;国际定价:\$40.00/期,\$240.00/年。国内统一刊号:CN46-1068/S,国际标准刊号:ISSN 1672-416X,邮发代号:84-23。订户可到当地邮局订阅,或直接汇款至编辑部,免收邮费。

地址:海南省海口市海秀大道128号双岛公寓13B室,邮编:570206

联系电话:0898-68966415 传真:0898-68958180

E-mail: mpb@sophiapublisher.com 在线投稿: <http://chinese.sophiapublisher.com>