

香椿子的化学成分研究*

侯丽^{1,2}, 付艳辉², 唐贵华², 郝小江², 赵庆^{1△}, 何红平^{2△}

(1. 云南中医学院中药学院, 云南昆明 650500; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650204)

[摘要] 目的: 研究香椿子 (*Toona sinensis* var. *schensiana*) 的化学成分, 寻找具有杀虫及药用的活性成分。方法: 利用硅胶、RP-18、凝胶 Sephadex LH-20、HPLC 等色谱方法对香椿子 95% 乙醇提取部分进行分离纯化, 运用 MS 和 NMR 来鉴定化合物的结构。结果: 从香椿子中分离鉴定了 6 个化合物, 分别为: 3, 5-二羟基苯乙醚 (I), 山萘酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷 (II), (2E, 6E, 10E)-3, 7, 11, 15-tetramethylhexadeca-2, 6, 10-triene-1, 14, 15-triol (III), eudesm-4(15)-ene-1 β , 6 α -diol (IV), ficusquignans A (V), ficusquignans B (VI)。结论: 化合物 III, IV, V, VI 为首次从该种植物中分离得到。

[关键词] 楝科; 香椿; 化学成分

中图分类号: R284 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2723(2011)06-0021-04

香椿子为楝科 (Meliaceae) 香椿属 (*Toona*) 香椿 (*T. sinensis* var. *schensiana*) 的果实。香椿在我国广泛分布, 是著名的药食同源植物, 其根皮、树皮、芽、叶、果实均可作为中药, 始收载于《唐本草》。中医认为, 香椿味苦涩、性温, 有祛风利湿、止血止痛的功能; 椿白皮主治痢疾、肠炎、泌尿道感染、便血、白带、风湿腰腿痛; 香椿叶及嫩枝主治痢疾; 香椿子主治胃和十二指肠溃疡、慢性胃炎等^[1]。目前国内外对香椿的化学成分研究主要集中在叶和树皮上, 对香椿子的研究较少, 研究结果表明其叶和树皮主要含有黄酮、萜类、蒽醌、皂甙、鞣质、生物碱等重要药用成分; 香椿子内含有醛、酮、萜类、皂甙、甾体和挥发油等, 香椿的化学成分多样, 活性广泛^[2-5]。本论文开展了香椿子的化学成分研究, 以期寻找具有杀虫及药用活性成分。现报导从香椿子中分离得到 6 个化合物, 其中化合物 III, IV, V, VI 为首次从香椿中分离得到。

1 实验仪器与材料

¹H 和 ¹³C NMR 谱用 Bruker AM-400 或 DRX-500 或 Avance III-600 核磁共振仪测定, 以 TMS

作为内标; ESI 质谱由液相色谱-离子阱质谱联用仪 Bruker HCT/Esquire 测定。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 柱层析用硅胶和薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品; 反相材料 Lichroprep RP-18 gel 为德国 Merck 公司产品; 显色剂为 5% H₂SO₄ 乙醇溶液。香椿子于 2010 年 10 月采自陕西省蓝田县, 经中国科学院昆明植物所陈渝鉴定为楝科香椿属香椿 (*T. sinensis* var. *schensiana*)。

2 提取与分离

样品 4.5kg 晒干粉碎, 用 95% 工业乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 所得浓缩提取物经石油醚和乙酸乙酯分别萃取 3 次, 回收溶剂得到两部分萃取物。其中乙酸乙酯部分 (160g) 经硅胶、RP-18 反复柱层析及 HPLC 分离得到化合物 I (20g)、II (30mg)、III (10mg)、IV (5mg)、V (3.8mg) 和 VI (21mg)。

3 结构鉴定

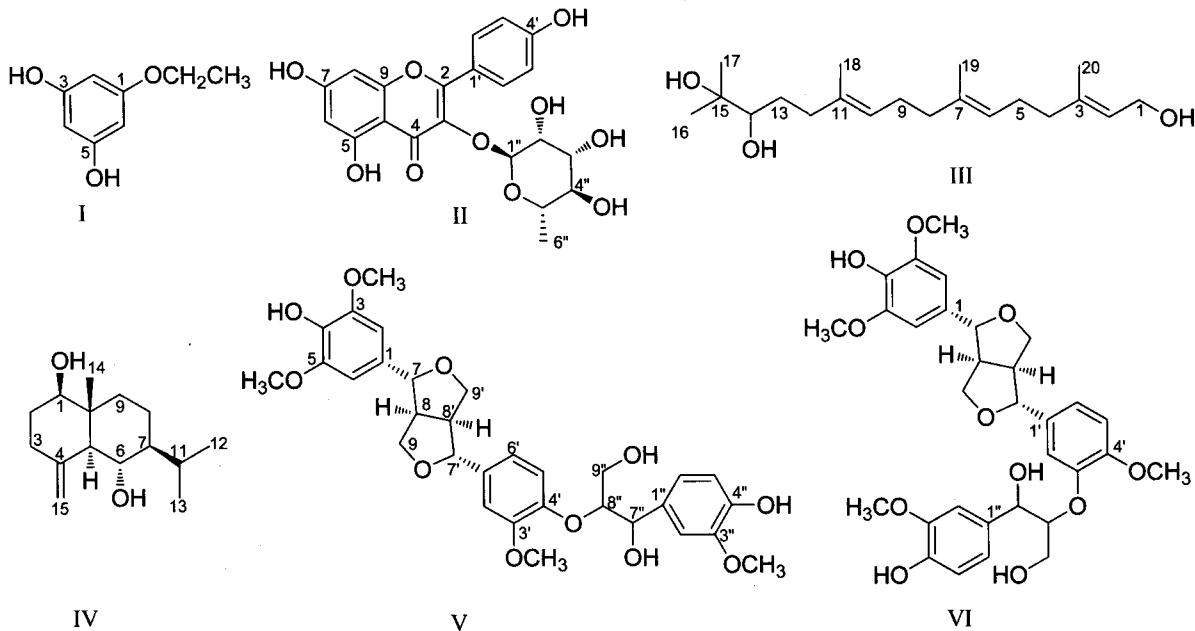
分离得到的化合物经波谱测试分析, 分别鉴定为 3, 5-二羟基苯乙醚 (I), 山萘酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷 (II), (2E, 6E, 10E)-3, 7, 11, 15-tetramethylhexadeca-2, 6, 10-triene-1, 14, 15

* 基金项目: 国家级自然科学基金 (NO: 81060262), 云南省中青年学术技术带头人后备人才项目 (NO: 2010CI047)

收稿日期: 2011-07-01 修回日期: 2011-09-20

作者简介: 侯丽 (1987~), 女, 湖北蕲春人, 硕士研究生, 主要从事植物化学成分及生物活性研究。△ 通讯作者: 赵庆, E-mail: qingzhaokm2008@126.com; 何红平, E-mail: hehongping@mail.kib.ac.cn

- triol (III), eudesm - 4 (15) - ene - 1 β , 6 α - diol (VI), 结构如下:
(IV), ficusesquilighans A (V), ficusesquilighans B



化合物 I：白色粉末， $^1\text{H} - \text{NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7. 89 (1H, s, H - 4), 7. 03 (2H, s, H - 2 and H - 6), 4. 26 (2H, q, $J = 7. 1\text{Hz}$, H - 1'), 1. 33 (3H, t, $J = 7. 1\text{Hz}$, H - 2')。根据氢谱数据，与文献 [6] 对照确定该化合物为 3, 5 - 二羟基苯乙醚，由于提取过程中用的溶剂是乙醇，该化合物有可能是人工产物。

化合物 II：深黄色粉末，TLC 板上显黄色。ESI - MS m/z : 433 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 455 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, 结合 NMR 数据，确定其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H} - \text{NMR}$ (500MHz, $\text{CDCl}_3 - \text{CD}_3\text{OD}$) δ_{H} : 7. 56 (2H, d, $J = 8. 3\text{Hz}$, H - 2' and H - 6'), 6. 78 (2H, d, $J = 8. 3\text{Hz}$, H - 3' and H - 5'), 6. 21 (1H, s, H - 8), 6. 09 (1H, s, H - 6), 5. 24 (1H, s, H - 1'), 0. 75 (3H, d, $J = 6. 0\text{Hz}$, H - 6'); $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ (125MHz, $\text{CDCl}_3 - \text{CD}_3\text{OD}$) δ_{C} : 178. 0 (C - 4), 163. 9 (C - 7), 160. 7 (C - 5), 159. 6 (C - 4'), 158. 0 (C - 9), 156. 9 (C - 2), 134. 5 (C - 3), 130. 5 (C - 2', C - 6'), 121. 1 (C - 1'), 115. 3 (C - 3', C - 5'), 104. 9 (C - 10), 101. 4 (C - 1'), 98. 9 (C - 6), 94. 0 (C - 8), 71. 8 (C - 4'), 70. 8 (C - 3'), 70. 2 (C - 2'), 70. 1 (C - 5'), 16. 6 (C - 6')。以上数据与文献报道 [7] 一致，确定该化合物为山萘酚 - 3 - O - α - L - 吡喃鼠李糖苷 (kaempferol - 3 - O

- α - L - rhamnopyranoside)。
化合物 III：粘稠的液体，ESI - MS m/z : 347 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ ，结合 NMR，确定其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H} - \text{NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ_{H} : 5. 39 (1H, t, $J = 6. 6\text{Hz}$, H - 2), 5. 16 (1H, t, $J = 6. 2\text{Hz}$, H - 6), 5. 09 (1H, t, $J = 6. 2\text{Hz}$, H - 10), 4. 14 (2H, d, $J = 6. 8\text{Hz}$, H - 1), 3. 33 (1H, dd, $J = 6. 8$ and $5. 2\text{Hz}$, H - 14), 1. 66 (3H, s, H - 20), 1. 60 (3H, s, H - 19), 1. 58 (3H, s, H - 18), 1. 18 (3H, s, H - 17), 1. 13 (3H, s, H - 16); $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ (100MHz, CDCl_3) δ_{C} : 139. 4 (C - 3), 135. 1 (C - 11), 134. 8 (C - 7), 124. 8 (C - 2), 124. 0 (C - 6), 123. 4 (C - 10), 78. 2 (C - 14), 73. 0 (C - 15), 59. 3 (C - 1), 39. 5 (C - 4), 39. 4 (C - 8), 36. 8 (C - 12), 29. 6 (C - 13), 26. 3 (C - 16), 26. 2 (C - 5), 26. 1 (C - 9), 23. 1 (C - 17), 16. 2 (C - 18), 15. 9 (C - 20, and C - 19)。以上数据与文献 [8] 对照，该化合物与参考文献骨架一样，不同在于 15, 16 位双键发生加成反应，1 位甲基羟基化，由此确定该化合物为 (2E, 6E, 10E) - 3, 7, 11, 15 - tetramethylhexadeca - 2, 6, 10 - triene - 1, 14, 15 - triol。
化合物 IV：无色油状。ESI - MS m/z : 238 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ ，结合 NMR，确定其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H} - \text{NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ_{H} : 5. 03 (1H, s, H - 15),

4.75 (1H, s, H-15), 3.72 (1H, dd, $J = 9.9$ and 9.8 Hz , H-6), 3.43 (1H, dd, $J = 11.5$ and 4.6 Hz , H-1), 2.33 (1H, m, H-3), 2.25 (1H, m, H-11), 2.07 (1H, dt, $J = 13.3$ and 5.1 Hz , H-3), 1.93 (1H, m, H-9), 1.87 (1H, m, H-2), 1.75 (1H, d, $J = 9.9\text{ Hz}$, H-5), 1.30 (1H, m, H-7), 1.92 (1H, m, H-9), 1.17 (1H, m, H-9), 1.55 (1H, m, H-8), 0.95 (3H, d, $J = 7.0\text{ Hz}$, H-12), 1.53 (1H, m, H-8), 1.21 (1H, m, H-8), 0.87 (3H, d, $J = 7.0\text{ Hz}$, H-13), 0.71 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3) δ_{C} : 146.4 (C-4), 108.0 (C-15), 79.2 (C-1), 67.2 (C-6), 56.0 (C-5), 49.4 (C-7), 41.9 (C-10), 36.4 (C-9), 35.3 (C-3), 32.0 (C-2), 26.1 (C-11), 21.3 (C-12), 18.2 (C-8), 16.3 (C-13), 11.8 (C-14)。以上数据与文献报道 [9] 一致, 确定该化合物 eudesm-4(15)-ene-1 β ,6 α -diol。

化合物 V: 无色油状。ESI-MS m/z : 607 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) δ_{H} : 6.95 (1H, d, $J = 1.9\text{ Hz}$, H-2''), 6.91 (1H, d, $J = 8.2\text{ Hz}$, H-5''), 6.74 (1H, dd, $J = 8.2$ and 1.9 Hz , H-6''), 6.63 (2H, s, H-2 and H-6), 4.99 (1H, d, $J = 3.3\text{ Hz}$, H-7''), 4.78 (1H, d, $J = 4.8\text{ Hz}$, H-7'), 4.75 (1H, d, $J = 5.1\text{ Hz}$, H-7), 4.30 (2H, m, H-9a and H-9'b), 4.11 (2H, m, H-9a and H-9'b), 3.92 (2(OCH₃)), 3.91 (OCH₃), 3.89 (OCH₃), 3.13 (2H, m, H-8 and H-8'); ^{13}C -NMR (100MHz, CDCl_3) δ_{C} : 153.4 (C-3 and C-5), 146.7 (C-3''), 146.6 (C-3'), 145.3 (C-4''), 144.8 (C-4'), 137.8 (C-1), 134.1 (C-4), 132.6 (C-1'), 131.2 (C-1''), 118.9 (C-6''), 118.7 (C-6'), 114.3 (C-5''), 114.1 (C-5'), 108.6 (C-2''), 108.2 (C-2'), 102.7 (C-2 and C-6), 87.0 (C-8''), 86.0 (C-7), 85.7 (C-7'), 72.4 (C-7''), 72.1 (C-9), 71.5 (C-9'), 60.5 (C-9''), 56.2 (2(OCH₃)), 55.9 (2(OCH₃)), 54.5 (C-8), 54.0 (C-8')。以上数据与文献报道 [10] 一致, 确定该化合物为 ficusesquillignans A。

化合物 VI: 无色油状。ESI-MS m/z : 607 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, 结合 NMR, 确定其分子式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) δ_{H} : 6.97 (1H, d, $J = 1.8\text{ Hz}$, H-2''), 6.87 (1H, d, $J = 8.1\text{ Hz}$, H-5''),

6.83 (1H, dd, $J = 8.1$ and 1.8 Hz , H-6''), 6.62 (2H, s, H-2 and H-6), 5.03 (1H, d, $J = 8.8\text{ Hz}$, H-7''), 4.76 (1H, d, $J = 5.3\text{ Hz}$, H-7'), 4.75 (1H, d, $J = 6.5\text{ Hz}$, H-7), 4.30 (2H, m, H-9a and H-9'b), 3.92 (2(OCH₃)), 3.91 (OCH₃), 3.90 (2H, m, H-9a and H-9'b), 3.89 (OCH₃), 3.10 (2H, m, H-8 and H-8'); ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ_{C} : 153.1 (C-3 and C-5), 146.7 (C-3''), 146.4 (C-4'), 145.3 (C-4''), 145.3 (C-3'), 137.9 (C-1), 134.6 (C-4), 132.6 (C-1'), 131.8 (C-1''), 120.3 (C-6''), 118.9 (C-6'), 114.3 (C-5'), 114.2 (C-5''), 109.6 (C-2''), 108.5 (C-2'), 102.6 (C-6 and C-2), 89.1 (C-8''), 85.9 (C-7'), 85.8 (C-7), 74.1 (C-7''), 72.1 (C-9'), 71.5 (C-9), 60.5 (C-9''), 56.2 (2(OCH₃)), 55.9 (2(OCH₃)), 54.5 (C-8'), 54.0 (C-8)。以上数据与文献报道 [10] 一致, 确定该化合物为 ficusesquillignans B。

4 结果与讨论

从香椿中分离得到 6 个化合物, 其中化合物 III, IV, V, VI 为首次从该种植物中分离得到。其中 II 为黄酮苷, III, IV 为萜类, V, VI 为木脂素, 实验结果丰富了香椿中化合物的类型, 为进一步研究香椿的药理活性成分奠定了一定的基础。

[参考文献]

- [1] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 (下册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978: 467.
- [2] 陈铁山, 罗忠萍. 香椿化学成分的初步研究 [J]. 陕西林业科技, 2000, (2): 1-2, 20.
- [3] 王茂丽, 涂炳坤, 何丹. 香椿的化学成分研究进展 [J]. 湖北林业科技, 2006, (140): 38-40.
- [4] 陈玉丽, 阮志鹏. 香椿的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 长治医学院院报, 2008, 4 (22): 315-317.
- [5] 邢莎莎, 陈超. 香椿化学成分及研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38 (17): 8978-8979, 8981.
- [6] Robertson, A.; Subramaniam, T. S., Constituents of *Zanthoxylum americanum* (Mill). Part III. The constitution of xanthoxyletin [J]. *Journal of the Chemical Society* 1937, 286-292.
- [7] 范积平, 张贞良. 皱叶酸模化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32 (12): 1836-1840.
- [8] Luo, X. - D.; Wu, S. - H.; Ma, Y. B.; Wu, D. - G., Limonoids and phytol derivatives from *Cedrela sinensis* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71 (5): 492-496.

(下转第 27 页)

HPLC Determination of Bulleyaconitine A in *Aconitum georgei*

GONG Yun - Qi, ZHANG Wei, ZHU Ze

(Kunming Pharmaceutical (Group) Co., Ltd., Kunming Yunnan 650021, China)

[**ABSTRACT**] Objective: To provide the scientific evidence of the utilization and development of *Aconitum georgei*, a method of the determination of bulleyaconitine A content in *Aconitum georgei* by HPLC was developed. Methods: The content of bulleyaconitine A in *Aconitum georgei* was determined by HPLC. Conclusion: The method was rapid, simple, sensitive, and accurate.

[**KEY WORDS**] HPLC; *aconitum georgei*; bulleyaconitine A

(上接第23页)

[9] Brown, G. D.; Liang, G. - Y.; Sy, L. - K., Terpenoids from the seeds of *Artemisia annua* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64 (1): 303 - 323.

[10] Li, Y. - C.; Kuo, Y. - H., Four new compounds,

ficusal, ficesquilignan A, B, and ficosolide diacetate from the heartwood of *Ficus microcarpa* [J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2000, 48 (12): 1862 - 1865.

(编辑: 岳胜难)

Studies on Chemical Constituents of the Fruits of *Toona sinensis* var. *schensiana*

HOU Li^{1,2}, FU Yan - hui², TANG Gui - hua²,

HAO Xiao - jiang², ZHAO Qing¹, HE Hong - ping²

(1. Faculty of Pharmacy, Yunnan University of TCM, Kunming Yunnan 650500, China;

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

[**ABSTRACT**] Objective: To seek for insecticidal and officinal agents from the fruits of *Toona sinensis* var. *schensiana*. Methods: The fruits of *T. sinensis* were extracted with 95% ethanol and separated by silica gel, RP - 18, Sephadex LH - 20 and HPLC. These compounds were elucidated by extensive spectroscopic analysis (MS, NMR, and so on). Results: Six compounds, [3,5 - dihydroxy - phenyl ether (I), kaempferol - 3 - O - α - l - rhamnopyranoside (II), (2E,6E,10E) - 3,7,11,15 - tetramethylhexadeca - 2,6,10 - triene - 1,14,15 - triol (III), eudesm - 4(15) - ene - 1 β ,6 α - diol (IV), ficesquilignans A (V) and ficesquilignans B (VI)] were isolated and identified. Conclusions: Compounds III, IV, V, and VI were isolated from the plant for the first time.

[**KEY WORDS**] seliaceae; *toona sinensis* var *schensiana*; chemical constituents