

## 椿叶的化学成分研究

罗晓东, 吴少华, 马云保, 吴大刚

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

**摘要:**目的 寻找楝科中的杀虫及药用活性成分。方法 分离鉴定香椿 *Toona sinensis* 叶的乙醇提取物中的化合物。结果 从香椿叶的乙醇提取物中分离得到6个化合物, 经过波谱分析分别被鉴定为6,7,8,2'-四甲氧基-5,6'-二羟基黄酮(I), 5,7-二羟基-8-甲氧基黄酮(II), 山柰酚(III), 3-羟基-5,6-环氧-7-megastigmen-9-酮(IV), 没食子酸乙酯(V), 东莨菪素(VI)。结论 化合物IV为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 香椿叶; 楝科; 黄酮; 化学成分

**中图分类号:** R284.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-2670(2001)05-0390-02

### Studies on chemical constituents of *Toona sinensis*

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

(Key Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650201, China)

**Abstract:** **Object** To proceed our continual search of insecticides and potentially useful pharmaceuticals in plants of the Meliaceae family. **Methods** Chemical constituents in the ethanolic extract of the leaves of *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. were separated and identified. **Results** 6 compounds were isolated and identified as: 6, 7, 8, 2'-tetramethoxy-5, -6'-dihydroxy-flavone (I); 5, 7-dihydroxy-8-methoxy flavone (II); kaempferol (III); 3-hydroxy-5, 6-epoxy-7-megastigmen-9-one (IV), ethyl gallate (V) and scopolin (VI) by spectral methods. **Conclusion** Compound IV was obtained from *Toona* Roem. for the first time.

**Key words:** leaves of *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem.; Meliaceae; flavones; chemical constituents

楝科 Meliaceae 香椿属 *Toona* Roem. 植物香椿 *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. 在国内大部地区有栽种。其幼叶可食用, 含胡萝卜素、Vit B 和 Vit C。椿叶味苦、平; 具有消炎、解毒、杀虫的功效; 用于治肠炎、痢疾、漆疮、疥疮, 白秃<sup>[1]</sup>。我们现报道从椿叶的乙醇提取物中得到的6个化合物, 其中化合物IV为首次从该属植物中分离得到。

#### 1 仪器和材料

熔点用 XRC-1 显微熔点测定仪测定, 温度未经校正; IR 光谱用 Bio-Rad 135 型分光光度计测定。KBr 压片; UV 光谱使用日本岛津 UV-210A 仪以甲醇为溶剂测定; MS 用 VG Autospec-3000 质谱仪测定; NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为作内标。各种层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。香椿叶采于昆明郊区, 风干粉碎, 植物学名由中国科学院昆明植物所孟少武博士鉴定。

#### 2 提取和分离

风干粉碎的 5.0 kg 香椿叶, 以 95% 工业乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 所得浓缩提取物用氯仿萃取 3 次, 回收溶剂, 氯仿萃取物部分 (58 g) 经硅胶及反相硅胶 RP-18 反复柱层析分离得到化合物 I (8 mg), II (26 mg), III (17 mg), IV (15 mg), V (305 mg), VI (9 mg)。

#### 3 鉴定

化合物 I: 黄色粉末; mp 158 °C ~ 160 °C; 分子式: C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>; UV (MeOH) λ<sub>max</sub>: 205, 269, 5, 291.5 nm; IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 3 076, 2 982, 2 943, 2 843, 1 652, 1 604, 1 565, 1 504, 1 474, 1 372, 1 268, 1 257, 1 230, 1 113, 1 064, 1 033, 1 005, 853, 764 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>HNMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 12.62 (1H, s, 5-OH), 7.31 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-4'), 6.61 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-3'), 6.60 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.32 (1H, s, H-3), 3.99, 3.80, 3.77, 3.73 (each 3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>CNMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 182.5 (s,

收稿日期: 2000-06-15

基金项目: 云南省科委资助项目: 97B062M, 2000YP23

作者简介: 罗晓东 (1970-), 男, 云南省昆明人, 理学博士, 副研究员, 云南省中青年学术、技术带头人后备人才(二), 植物化学专业, 主要从事楝科植物药用、杀虫活性成分研究。现主持相关国家及云南省自然科学基金项目各 1 项。在 SCI 刊物上发表文章 10 余篇。E-mail: xdluo@hotmail.com

C-4), 162.4(s, C-2), 158.3(s, C-7), 156.6(s, C-5), 152.5(s, C-9), 148.5(s, C-2'), 146.2(s, C-6'), 135.8(s, C-6), 132.5(d, C-8), 111.9(d, C-3'), 111.9(s, C-1'), 108.8(d, C-5'), 106.3(s, C-10), 102.3(d, C-3), 61.7(q, OCH<sub>3</sub>), 61.4(q, OCH<sub>3</sub>), 60.6(q, OCH<sub>3</sub>), 55.9(q, OCH<sub>3</sub>); EIMS m/z: 374 [M]<sup>-</sup>(100), 359(94), 340(36), 328(25), 313(16), 301(8), 269(5), 245(4), 225(10), 211(75), 197(35), 183(65), 149(31), 127(32), 105(27), 91(36), 69(67)。依据光谱分析, 确定化合物为 6,7,8,2'-tetramethoxy-5,6'-dihydroxyflavone<sup>[2]</sup>。

化合物 I: 黄色粉末; mp 172 C~174 C; 分子式: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>; UV (MeOH) λ<sub>max</sub>: 209.5, 243.5, 276 nm; IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 3 229, 2 975, 2 945, 1 660, 1 612, 1 581, 1 562, 1 511, 1 453, 1 417, 1 357, 1 302, 1 268, 1 250, 1 209, 1 168, 1 105, 1 024, 946 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>HNMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 12.52 (s, 5-OH), 8.06(2H, brs, H-3', H-5'), 7.61(3H, brs, H-2', H-6', H-4'), 6.99(1H, s, H-6), 6.30(1H, s, H-3), 3.85(3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>CNMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 181.9(s, C-4), 163.0(s, C-5), 157.7(s, C-7), 156.1(s, C-2), 149.5(s, C-9), 131.9(d, C-4'), 130.8(s, C-8), 129.1(d, C-2', C-6'), 127.7(s, C-1'), 126.2(d, C-3', C-5'), 105.0(d, C-3), 103.7(s, C-10), 99.1(d, C-6), 60.9(q, OCH<sub>3</sub>); EIMS m/z: 284 [M]<sup>-</sup>(60), 269(100), 241(30), 167(10), 153(15), 139(60), 111(16), 77(30), 69(15)。依据光谱分析, 确定化合物为 5,7-二羟基-8-甲氧基黄酮<sup>[1]</sup>。

化合物 II: 黄色粉末; mp 262 C~264 C; 分子式: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>; UV, IR 和 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR 光谱数据与文献<sup>[4]</sup>的山柰酚光谱数据一致, 故确定化合物 II 为山柰酚。

化合物 IV: 无色粘稠状物; 分子式: C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>; IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 3 418, 1 149, 1 052, 989, 960 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 7.09(1H, d, J=15.6 Hz, H-7), 6.24(1H, d, J=15.6 Hz, H-8), 3.87(1H, m, H-3), 2.24(3H, s, H-10), 1.15(6H, s, H-11, H-12), 0.93(3H, s, H-13); <sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 197.3(s, C-9), 142.3(d, C-7), 132.7(d, C-

8), 69.5(s, C-6), 67.1(s, C-5), 64.0(d, C-3), 46.6(t, C-4), 40.6(t, C-2), 35.1(s, C-1), 29.1(q, C-12), 28.1(q, C-11), 25.0(q, C-10), 19.9(q, C-13); EIMS (m/z): 224[M]<sup>+</sup>(30), 209(5), 207(7), 191(17), 181(15), 165(18), 151(25), 137(28), 123(94), 109(60), 95(62), 81(54), 67(58), 55(100)。依据光谱分析, 确定化合物为 3α-hydroxy-5,6-epoxy-7-megastigmen-9-one<sup>[5]</sup>。

化合物 V: 无色针晶 (MeOH); mp 140 C~142 C; 分子式: C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>; IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 3 452, 3 299, 2 978, 1 708, 1 621, 1 535, 1 469, 1 449, 1 410, 1 385, 1 317, 1 257, 1 200, 1 043, 1 029, 967, 866, 763 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>HNMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 7.03(2H, s, H-2, H-6), 4.25(2H, q, J=7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.32(1H, t, J=7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>CNMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 168.5(s, COO<sup>-</sup>), 146.2(s, C-3, C-5), 139.6(s, C-4), 121.8(s, C-1), 110.0(d, C-2, C-6), 61.7(t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.6(q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); EIMS m/z: 198[M]<sup>+</sup>(90), 183(35), 170(75), 153(100), 141(20), 135(13), 125(64), 113(34), 107(36), 97(28), 79(28), 67(37), 62(8), 55(23)。依据光谱分析, 确定化合物 V 为没食子酸乙酯。

化合物 W: 无色针晶 (MeOH); 分子式: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>; TLC, IR, MS 和 NMR 数据与标准品东莨菪素一致<sup>[6]</sup>。

致谢: 本实验室仪器组测试所有光谱数据。

#### 参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1997.
- [2] Takido M, Aimi M, Takasubi S, et al. Studies on the constituents in the water extracts of crude drugs I on the root of *Scutellaria baicalensis* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1975, 95(11): 108-113.
- [3] 刘永隆, 李乃文, 宋万志, 等. 滇黄芩中黄酮类成分的研究[J]. 中草药, 1980, 11(8): 337-340.
- [4] Markham K R, Ternai B, Stanley R. Carbon-13NMR studies of flavonoids II [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389-1397.
- [5] Tan S F, Wilkins A L, Holland P T. Isolation and X-ray crystal structure of (*E*)-4-(*r*-1', *t*-2', *c*-4'-trihydroxy-2', 6', 6'-trimethyl) but-3-en-2-one, a constituent of New Zealand Thyme Honey [J]. *Aust J Chem*, 1989, 42: 1799-1804.
- [6] 陈金瑞, 王叶富, 邱林刚, 等. 藏药雪莲花的化学成分[J]. 云南植物研究, 1989, 11(3): 271-275.

《中草药》杂志被确认为允许刊载处方药广告