

# 臭椿皮乙酸乙酯部位化学成分研究

莫小宇<sup>1</sup>, 麦景标<sup>2\*</sup>

(1. 中山市陈星海医院, 广东 中山 528415; 2. 广东三才石岐制药有限公司, 广东 中山 528415)

**[摘要]** 目的: 研究臭椿皮中乙酸乙酯部位的化学成分。方法: 采用硅胶和 Sephadex LH-20 等柱色谱对乙酸乙酯萃取部分进行分离, 通过波谱数据分析进行结构鉴定。结果: 从乙酸乙酯部位分离 6 个化合物, 分别鉴定为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(1), 延胡索乙素(2), 马兜铃酸内酰胺 A II(3), 槲皮素(4), 阿魏酸(5), 齐墩果酸(6)。结论: 化合物 1~4, 6 为首次从该植物中分离得到。

**[关键词]** 苦木科; 臭椿皮; 乙酸乙酯部位; 化学成分

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)16-0136-03

**[doi]** 10.11653/syjf2013160136

## Chemical Constituents of Ethyl Acetate Extract from *Ailanthus altissima*

MO Xiao-yu<sup>1</sup>, MAI Jing-biao<sup>2\*</sup>

(1. CHEN Xinghai Hospital Guangdong Zhongshan, Zhongshan 528415, China;  
2. Guangdong Sancai the Shiqi Pharmaceutical Co. Ltd., Zhongshan 528415, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of the ethyl acetate extract from *Ailanthus*

**[收稿日期]** 20120509(015)

**[第一作者]** 莫小宇, 医师, 从事女性生殖器官肿瘤的中医药防治研究

**[通讯作者]** \* 麦景标, 药师, 从事有效成分筛选研究, E-mail: maijingbiao168@163.com

### [参考文献]

[1] 蒋英, 李秉滔. 中国植物志. 第 30 卷. 第 2 册[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 164.

[2] 周立东, 余竞光, 郭伽, 等. 喹果皂帽花的 A 环具醛基黄酮类化合物和氧化阿朴啡类生物碱[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(1): 39.

[3] 邵帅, 严铭铭, 毕胜男, 等. 小飞蓬挥发性化学成分的 GC-MS 研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(8): 116

[4] 孙宗喜, 吕晓慧, 徐桂花, 等. 甘肃产柴胡挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(9): 75

[5] 孙慧玲, 王俊霞, 顾雪竹, 等. 山胡椒叶及果实挥发性成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(7): 94.

[6] 施巧琴, 吴松刚. 工业微生物育种学[M]. 2 版. 北京: 科学技术出版社, 2003: 69.

[7] Zheng Q H, Jiang P, Zhou X L, et al. Analysis of active ingredients of geranium oil extracted from fresh leaves of

*Pelargonium graveolens* L for relieving cough [J]. Biom Chem Eng, 2011, 45(1): 37.

[8] Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays [J]. J Immunol Methods, 1983, 65: 55.

[9] Zheng G Q, Kenney P M, Lam L K T. Sesquiterpenes from clove (*Eugenia caryophyllata*) as potential anticarcinogenic agents [J]. J Nat Prod, 1992, 55(7): 999.

[10] Legault J, Pichette A. Potentiating effect of  $\beta$ -caryophyllene on anticancer activity of  $\alpha$ -humulene, isocaryophyllene and paclitaxel[J]. J Pharm Pharmacol, 2007, 59(12): 1643.

[11] Ulubelen A, Topcu G, Eris C, et al. Terpenoids from *Salvia sclarea*[J]. Phytochemistry, 1994, 36(4): 971.

[12] Del V Pacciaroni A, Mongelli E, Espinar L A, et al. Bioactive constituents of *Conyza albida* [J]. Planta Med, 2000, 66(8): 720.

[责任编辑 邹晓翠]

*altissima*. **Method:** The ethyl acetate extract was isolated by silica gel, and Sephadex LH-20 column chromatography. Their chemical structures were elucidated by spectral data. **Result:** Six compounds were isolated from the ethyl acetate extract. They were identified as isovanillic acid (**1**), tetrahydropalmatine (**2**), aristololactam A II (**3**), quercetin (**4**), ferulic acid (**5**), oleanolic acid (**6**). **Conclusion:** Compounds **1**, **2**, **3**, **4** and **6** were isolated from this plant for the first time.

[**Key words**] Simaroubaceae; *Ailanthus altissima*; ethyl acetate portion; chemical constituent

臭椿皮系苦木科臭椿属植物,为多年生落叶乔木,生于向阳山坡或灌木丛中,分布于我国北部、东部及西南部。臭椿皮以干燥根皮或干皮入药,味苦、涩,性寒,具有清热燥湿,收涩止带,止泻,止血的功效,主治赤白带下,湿热泻痢,久泻久痢,便血,崩漏等症<sup>[1]</sup>。现代药理学研究表明,其醇提取物和氯仿提取物均有明显的抗肿瘤活性。

目前,国内外虽然对臭椿皮抗肿瘤成分进行了一定研究<sup>[2-3]</sup>,成分多为苦木苦味素类化合物,但由于该类化合物毒性大,应用非常受限。因此,本实验的主要目的是用植物化学的手段研究其内在的化学成分,对其化学成分进行了系统的分离与鉴定。

## 1 材料

Bruker AM-400 MHz 及 DRX-500 MHz 核磁共振仪(TMS)作为内标,XRC-1 型显微熔点仪(温度计未校正,四川大学科仪厂,BL-320H 型电子天平,Sephadex LH-20 (40 ~ 70  $\mu\text{m}$ , 瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司),硅胶 G(200 ~ 300 目),硅胶 H(10 ~ 40  $\mu\text{m}$ ),硅胶 GF254(青岛海洋化工有限公司),RP-18 反相硅胶(40 ~ 65  $\mu\text{m}$ ,日本 Daiso 公司),制备型 GF254 薄层板自制,厚度 1.0 ~ 1.5 mm;所用试剂均为分析纯 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  乙醇溶液为显色剂。

2011 年 6 月 8 日,臭椿皮购于四川天然中药材有限公司,产地为云南,经成都中医药大学鉴定教研室卢先明教授鉴定为苦木科植物臭椿 *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle 的干燥干皮。

## 2 提取与分离

干燥的椿皮 10 kg,粉碎,75% 乙醇加热回流提取 3 次,每次 2 h,合并滤液,减压浓缩,得到乙醇浸膏 1.81 kg,加水混悬,依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次,减压浓缩各萃取液,得到石油醚部分 55 g、三氯甲烷 150 g、乙酸乙酯部分 160 g、正丁醇部分 210 g。乙酸乙酯萃取物采用硅胶柱色谱,用石油醚-丙酮(15:1,10:1,8:1,6:1,4:1,3:1,2:1,1:1)进行梯度洗脱。经薄层鉴别,合并相同部分得到 Fr. 1 ~ Fr. 5 共 5 个部分。Fr. 1

部分经硅胶柱色谱,用三氯甲烷-乙酸乙酯(15:1,10:1,8:1,6:1,4:1)进行梯度洗脱后再过 SephadexLH-20 凝胶柱,用三氯甲烷-甲醇(7:3)洗脱,分别得到化合物 **1**(44 mg),**2**(25 mg)。Fr. 2 部分经硅胶柱色谱,用三氯甲烷-乙酸乙酯(20:1,15:1,10:1,8:1,6:1)进行梯度洗脱后再过 SephadexLH-20 凝胶柱,用三氯甲烷-甲醇(7:3)洗脱,最后过硅胶柱,石油醚-乙酸乙酯(5:1)洗脱,分别得到化合物 **3**(15 mg),化合物 **4**(10 mg)。Fr. 3 部分过 MCI 柱,用 70% 丙酮洗脱后,经硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇(20:1,15:1,10:1,8:1,6:1)进行梯度洗脱,得到 Fr. 3. 1,Fr. 3. 2,Fr. 3. 3,Fr. 3. 4 其 4 个部分,依次过 SephadexLH-20 凝胶柱,三氯甲烷-甲醇(6:4)洗脱,分别得到化合物 **5**(18 mg),化合物 **6**(17 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末,mp 211 ~ 213  $^{\circ}\text{C}$ ,EI-MS  $m/z$ :168 [ $\text{M}^+$ ],153 [ $\text{M}-\text{CH}_3$ ] $^+$ ,151 [ $\text{M}-\text{OH}$ ] $^+$ ,123 [ $\text{M}-\text{COOH}$ ] $^+$ ,108,107,79,65,51,39。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, MeOD)  $\delta_{\text{H}}$ :7.75 (2H, m, H-2, H-6),7.03 (d,  $J = 8.7$  Hz, H-5),4.09 (3H, s, MeO-3); $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, MeOD)  $\delta_{\text{C}}$ :170.2 (COOH),123.5 (C-1),114.1 (C-2),149.1 (C-3),153.0 (C-4),116.0 (C-5),125.5 (C-6),56.8 (MeO-3)。以上数据与文献[3]报道的 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸基本一致。

化合物 **2** 白色固体,mp 221 ~ 223  $^{\circ}\text{C}$ ,EI-MS  $m/z$  357 [ $\text{M}^+$ ] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ :6.60 (1H, s, H-1),6.73 (1H, s, H-4),6.78 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-10),6.88 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-11),3.86,3.86,3.87,3.88 (各 3H, s,  $-\text{OCH}_3 \times 4$ ); $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ :111.4 (C-1),147.0 (C-2),147.1 (C-3),108.9 (C-4),129.5 (C-4a),58.9 (C-5),51.3 (C-7),29.2 (C-8),126.5 (C-8a),36.2 (C-9),128.5 (C-9a),123.6 (C-10),110.5 (C-11),144.8 (C-12),149.8 (C-13),128.3 (C-13a),53.8 (C-4),55.5,

55.9, 55.6, 59.5 (-OCH<sub>3</sub> × 4)。以上数据与报道的延胡索乙素<sup>[4]</sup>基本一致。

化合物3 黄色针晶, mp 245 ~ 246 °C, EI-MS  $m/z$ : 265 [M]<sup>+</sup>, 250 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 222 [M-CH<sub>3</sub>-CO]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub>: 9.11 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, 5-H), 7.95 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, 8-H), 7.63 (1H, s, 2-H), 7.59 (2H, dd, *J* = 8.4 Hz, 1.8 Hz, 6,7-H), 7.10 (1H, s, 9-H), 4.04 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub>: 168.5 (-CONH-), 152.0 (3-C), 148.8 (4-C), 135.4 (10-C), 134.8 (8a-C), 128.8 (8-C), 127.2 (7-C), 126.8 (5-C), 126.0 (1-C), 125.2 (6-C), 122.2 (4b-C), 121.8 (4a-C), 120.4 (10a-C), 113.5 (2-C), 103.8 (9-C), 59.5 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[5]报道的马兜铃酸内酰胺 A II 基本一致。

化合物4 黄色针状结晶, mp 315 ~ 316 °C, ESI-MS  $m/z$ : 325 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ<sub>H</sub>: 7.72 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.61 (1H, dd, *J* = 2.1, 8.5 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6) ; <sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ<sub>C</sub>: 177.7 (C-4), 165.9 (C-7), 162.9 (C-9), 158.5 (C-5), 149.0 (C-4'), 148.3 (C-2), 146.5 (C-3'), 137.4 (C-3), 124.5 (C-1'), 122.1 (C-6'), 116.5 (C-5'), 116.4 (C-2'), 104.8 (C-10), 99.6 (C-6), 94.7 (C-8)。以上数据与文献[6]报道的槲皮素基本一致。

化合物5 淡黄色针状结晶(甲醇), mp 171 ~ 172 °C, ESI-MS  $m/z$  217 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, MeOD) δ<sub>H</sub>: 7.58 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.15 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.04 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.30 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, MeOD) δ<sub>C</sub>: 128.0 (C-1), 112.0 (C-2), 150.8 (C-3), 149.6 (C-4), 116.2 (C-5), 116.8 (C-6), 147.2 (C-7), 124.4 (C-8), 171.3 (C-9), 56.7 (-OCH<sub>3</sub>)。以上

数据与文献[7]报道的阿魏酸基本一致。

化合物6 白色簇晶(三氯甲烷), mp 266 ~ 268 °C, EI-MS  $m/z$ : 457 [M + H]<sup>+</sup>, 456 [M]。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 0.75 (s, 3H, H-26), 0.76 (s, 3H, H-23), 0.90 (3H, s, H-30), 0.91 (s, 3H, H-29), 0.91 (s, 3H, H-30), 0.98 (s, 3H, H-25), 1.14 (s, 3H, H-27), 5.28 (brs, 1H, *J* = 3.3 Hz, H-12), 3.25 (dd, 1H, H-3), 2.80 (dd, 1H, H-18) ; <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>: 15.4 (25-CH<sub>3</sub>), 15.5 (24-CH<sub>3</sub>), 17.0 (26-CH<sub>3</sub>), 18.3 (6-CH<sub>2</sub>), 23.2 (30-CH<sub>3</sub>), 23.4 (11-CH<sub>2</sub>), 23.6 (16-CH<sub>2</sub>), 25.8 (27-CH<sub>3</sub>), 27.2 (2-CH<sub>2</sub>), 27.5 (15-CH<sub>2</sub>), 28.0 (23-CH<sub>3</sub>), 30.6 (20-C), 32.5 (7-CH<sub>2</sub>), 32.6 (7-CH<sub>2</sub>), 33.0 (29-CH<sub>3</sub>), 33.9 (21-CH<sub>2</sub>), 37.6 (10-C), 38.5 (1-CH<sub>2</sub>), 38.7 (4-C), 39.3 (8-C), 41.0 (18-CH), 41.6 (14-C), 45.8 (19-CH<sub>2</sub>), 46.5 (17-C), 47.6 (9-CH), 55.1 (5-CH), 79.0 (3-CH), 122.5 (12-CH), 143.6 (13-C), 182.5 (28-COOH)。以上数据与文献[8]报道的齐墩果酸的基本一致。

#### [参考文献]

- [1] 麦景标, 冯俭, 谢玉, 等. 椿皮三氯甲烷部位化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(16): 113.
- [2] 郭继龙, 王世军. 椿皮抑制 S<sub>180</sub> 肉瘤血管生成机制的实验研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2008, 14(8): 48.
- [3] 谭俊杰, 蒋山好, 朱大元. 天山梭子芹化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 267.
- [4] 吕子明, 孙武兴, 段绪红, 等. 延胡索化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(2): 235.
- [5] 许琼明. 瘤果紫玉盘和阜康阿魏化学成分的研究[D]. 北京: 中国医学科学院中国协和医科大学, 2005.
- [6] 刘晶芝, 王莉. 白花蛇舌草化学成分研究[J]. 河北医科大学学报, 2007, 28(3): 188.
- [7] 陈亮, 王磊, 张庆文, 等. 黄连非生物碱类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(9): 1241.
- [8] 梁成钦, 周先丽, 王峥, 等. 鹊肾树叶化学成分研究[J]. 中成药, 2010, 35(5): 281.

[责任编辑 邹晓翠]