

椿皮正丁醇部位化学成分研究

莫小宇¹, 麦景标^{2*}

(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:研究椿皮中正丁醇部位的化学成分。方法:采用硅胶柱色谱、HP-20 和 Sephadex LH-20 等分离手段对正丁醇萃取部分进行分离纯化,通过波谱数据分析(¹H-NMR, ¹³C-NMR)进行结构鉴定。结果:从正丁醇萃取部分分离 5 个化合物。分别鉴定为白桦醇(1),熊果醇(2),白桦酸(3),红花菜豆酸(4),1-*O*-(6-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl- β -*D*-glucopyranosyl)-4-allylbenzene (5)。结论:化合物 1~4 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 苦木科; 椿皮; 正丁醇部位; 化学成分

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)20-0133-03

Studies on Chemical Constituents of Butanol Portion of *Ailanthus altissima*

MO Xiao-yu¹, MAI Jing-biao^{2*}

(1. Chenxing Hai Hospital, Zhongshan 528415, China;

2. Guangdong Sancai Shiqi Pharmaceutical Co., Ltd, Zhongshan 528415, China)

[Abstract] Objective: To study the chemical constituents of the butanol portion of *Ailanthus altissima*. Method: The butanol portion was isolated and purified by silica gel column chromatography, HP-20 and Sephadex LH-20. Their chemical structures were elucidated by spectral data (¹H-NMR, ¹³C-NMR). Result: Five compounds were isolated from the butanol portion. They were identified as betulin (1), uvaol (2), betulinic acid (3), phaseic acid (4), 1-*O*-(6-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl- β -*D*-glucopyranosyl)-4-allylbenzene (5). Conclusion: Compounds 1-4 were isolated from this plant for the first time.

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

椿皮系苦木科臭椿属植物,为多年生落叶乔木,生于向阳山坡或灌丛中,分布于我国北部、东部及西南部。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^[1]。现代药理研究表明,其醇提取物和氯仿提取物均有明显的抗肿瘤活性。

目前,国内外虽然对椿皮抗肿瘤成分进行了一定研究^[2-3],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。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,寻找具有低毒高效的抗肿瘤活性成分,为开发新型

的抗肿瘤药物提供一定的理论依据,同时对椿皮的利用和开发提供参考。

1 材料

Bruker AM-400 MHz 及 DRX-500 MHz 核磁共振仪(TMS 作为内标),XRC-2 型显微熔点仪(温度计未校正,广州大学科仪厂);BL-330H 型电子天平, Sephadex LH-20 (40 ~ 70 μ m, 瑞典 Amersham Biosciences 公司);HP-20 大孔树脂(日本 Daiso Co. 公司);硅胶 G (200 ~ 300 目)、硅胶 H (10 ~ 40 μ m)、硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工有限公司生产, RP-18 反相硅胶(40 ~ 63 μ m, 日本 Daiso Co. 公司),制备型 GF₂₅₄ 薄层板(自制,厚度约 1.0 ~ 1.5 mm),所用试剂均为分析纯,10% H₂SO₄ 乙醇溶液为显色剂。

椿皮购于广州中医药大学中药材有限公司,经广州中医药大学鉴定教研室卢开明教授鉴定为苦木科植物臭椿 *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle 的干

[收稿日期] 20120428(009)
[第一作者] 莫小宇,妇产科医师,从事妇科肿瘤研究
[通讯作者] * 麦景标,药师,从事有效成分筛选的研究, E-mail: maijingbiao168@163.com

燥干皮。

2 提取与分离

干燥的椿皮 8 kg, 粉碎, 80% 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 1.45 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 45 g、氯仿部分 130 g、乙酸乙酯部分 120 g、正丁醇部分 180 g。

正丁醇萃取物经 HP-20(大孔树脂)柱色谱, 以甲醇-水梯度洗脱, 得到 Fr1 ~ Fr4 共 4 个组分。Fr1 部分经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇(50:1, 20:1, 10:1, 5:1, 3:1)梯度洗脱, 经薄层鉴别, 合并相同部分, 三氯甲烷-甲醇重结晶, 得到化合物 **1** (20 mg)。Fr2 部分经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇(97:3, 95:5, 9:1, 8:2, 7:3, 5:5)梯度洗脱, 经薄层鉴别, 合并相同部分, 三氯甲烷-甲醇重结晶, 得到化合物 **2** (7 mg)。Fr3 部分经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇(97:3, 95:5, 9:1, 8:2, 7:3, 5:5)梯度洗脱, 经薄层鉴别, 合并相同部分, 三氯甲烷-甲醇重结晶, 分别得到化合物 **3** (4 mg), 化合物 **4** (6 mg)。Fr4 部分经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇(90:10, 85:15, 9:1, 8:2, 7:3, 5:5)梯度洗脱, 经薄层鉴别, 合并相同部分, 三氯甲烷-甲醇重结晶, 得到化合物 **5** (12 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末, mp 262 ~ 263 °C, $C_{30}H_{50}O_2$, ESI-MS m/z : 456.2 $[M + N_a]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 1.65, 0.92 (H-1), 1.58 (H-2), 3.18 (H-3), 0.68 (H-5), 1.55, 1.38 (H-6), 1.42 (H-7), 1.28 (H-9), 1.42, 1.22 (H-11), 1.65, 1.03 (H-12), 1.65 (H-13), 1.68, 1.04 (H-15), 1.92, 1.22 (H-16), 1.58 (H-18), 2.38 (H-19), 1.95, 1.42 (H-21), 1.87, 1.02 (H-22), 0.98 (H-23), 0.76 (H-24), 0.85 (H-25), 1.02 (H-26), 0.98 (H-27), 3.80, 3.35 (H-28), 4.68, 4.58 (H-29), 1.66 (H-30)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 38.8 (C-1), 27.5 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.2 (C-5), 18.5 (C-6), 34.2 (C-7), 40.9 (C-8), 50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 20.8 (C-11), 25.2 (C-12), 37.2 (C-13), 42.8 (C-14), 27.0 (C-15), 29.2 (C-16), 47.7 (C-17), 48.8 (C-18), 47.7 (C-19), 150.6 (C-20), 29.7 (C-21), 33.8 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.0 (C-25), 15.9 (C-26), 14.8 (C-27), 60.6 (C-28),

109.8 (C-29), 19.1 (C-30)。上述 NMR 数据与文献[4]报道一致, 确证该化合物为白桦醇。

化合物 **2** 白色粉末, mp 229 ~ 231 °C, $C_{30}H_{50}O_2$, ESI-MS m/z : 465.3 $[M + N_a]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 5.15 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-12), 3.54 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-28), 3.22 (2H, m), 1.11, 1.00, 0.98, 0.95, 0.81 (each 3H, s, $5 \times CH_3$), 0.95 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-30), 0.80 (3H, d, $J = 5$ Hz, H-29)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 38.8 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 35.3 (C-7), 39.5 (C-8), 47.6 (C-9), 38.0 (C-10), 26.0 (C-11), 25.1 (C-12), 138.7 (C-13), 42.1 (C-14), 29.7 (C-15), 23.5 (C-16), 36.8 (C-17), 54.0 (C-18), 39.4 (C-19), 40.0 (C-20), 32.8 (C-21), 30.7 (C-22), 28.7 (C-23), 15.8 (C-24), 15.7 (C-25), 17.5 (C-26), 23.3 (C-27), 70.0 (C-28), 16.9 (C-29), 21.5 (C-30)。上述 NMR 数据与文献[5]报道一致, 确证该化合物为熊果醇。

化合物 **3** 白色粉末, mp 284 ~ 286 °C, $C_{30}H_{48}O_3$, ESI-MS m/z : 455.3 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ_H : 0.97, 1.65 (H-1), 1.82 (H-2), 3.45 (H-3), 0.78 (H-5), 1.50, 1.37 (H-6), 1.51, 1.37 (H-7), 1.35 (H-9), 1.38, 1.19 (H-11), 1.19, 1.91 (H-12), 2.72 (H-13), 1.19, 1.82 (H-15), 1.52, 2.62 (H-16), 1.75 (H-18), 3.45 (H-19), 1.51, 2.22 (H-21), 1.52, 2.22 (H-22), 4.92, 4.75 (H-29), 1.19, 0.99, 0.78, 1.02, 1.03, 1.75 (each 3H, s, $6 \times CH_3$)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ_C : 40.5 (C-1), 29.5 (C-2), 79.3 (C-3), 40.6 (C-4), 57.3 (C-5), 20.0 (C-6), 36.0 (C-7), 42.5 (C-8), 52.2 (C-9), 38.6 (C-10), 22.5 (C-11), 27.4 (C-12), 39.8 (C-13), 44.0 (C-14), 31.5 (C-15), 34.0 (C-16), 57.8 (C-17), 51.0 (C-18), 49.0 (C-19), 152.5 (C-20), 32.5 (C-21), 38.8 (C-22), 29.9 (C-23), 17.8 (C-24), 17.7 (C-25), 17.7 (C-26), 16.0 (C-27), 180.2 (C-28), 111.2 (C-29), 20.8 (C-30)。上述 NMR 数据与文献[6]报道一致, 确证该化合物为白桦酸。

化合物 **4** 白色粉末, mp 264 ~ 266 °C, $C_{15}H_{20}O_5$, ESI-MS m/z : 279.1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H : 1.02 (3H, s, H-9'), 1.22

(3H, s, H-7'), 2.08 (3H, d, $J = 1$ Hz, H-6), 2.38 (1H, dd, $J = 18, 2.5$ Hz, H-5'pro-R), 2.48 (1H, dd, $J = 17.5, 2.5$ Hz, H-3'pro-S), 2.70 (1H, dd, $J = 18, 2.5$ Hz, H-5'pro-S), 2.82 (1H, d, $J = 18$ Hz, H-3'pro-R), 3.65 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-8'pro-S), 3.95 (1H, dd, $J = 8, 2.5$ Hz, H-8'pro-R), 5.78 (1H, brs, H-2), 6.45 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-5), 8.11 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-4). ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 170.1 (C-1), 120.2 (C-2), 151.5 (C-3), 133.2 (C-4), 133.8 (C-5), 21.5 (C-6), 83.3 (C-1'), 88.0 (C-2'), 54.5 (C-3'), 211.1 (C-4'), 53.5 (C-5'), 49.8 (C-6'), 19.9 (C-7'), 78.9 (C-8'), 16.0 (C-9')。上述 NMR 数据与文献[7]报道一致,确证该化合物为红花菜豆酸。

化合物 5 白色粉末, mp 239 ~ 241 °C, $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$, ESI-MS m/z : 465.2 $[\text{M} + \text{N}_a]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 1.21 (3H, d, $J = 6$ Hz, H-6''), 3.33 (3H, m, H-3', H-4, H-4''), 3.36 (2H, m, H-7), 3.48 (1H, m, H-2'), 3.55 (1H, m, H-5'), 3.64 (1H, dd, $J = 11, 6.5$ Hz, H-6' α), 3.68 (1H, dd, $J = 6, 3$ Hz, H-5''), 3.73 (1H, dd, $J = 9.5, 3.5$ Hz, H-3''), 3.86 (1H, m, H-2''), 4.02 (1H, dd, $J = 11, 1.5$ Hz, H-6' β), 4.75 (1H, d, $J = 1$ Hz, H-1''), 4.83 (1H, d, H-1'), 5.03 (1H, m, H-9 α), 5.05 (1H, m, H-9 β), 5.95 (1H, m, H-8), 7.02 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 7.13 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 157.5 (C-1), 117.9 (C-2), 130.5 (C-3),

135.5 (C-4), 130.5 (C-5), 40.3 (C-7), 139.0 (C-8), 115.8 (C-9), 102.5 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.5 (C-4'), 76.6 (C-5'), 67.8 (C-6'), 102.2 (C-1''), 72.5 (C-2''), 72.1 (C-3''), 74.1 (C-4''), 69.8 (C-5''), 17.8 (C-6'')。上述 NMR 数据与文献[8]数据一致,报道一致,确证该化合物为 1-*O*-(6-*O*- α -*L*-Rhamnopyranosyl- β -*D*-glucopyranosyl)-4-allylbenzene。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S].2010:332.
- [2] G Casinovi C, Ceccherelli P, Fardella G, et al. Isolation and structure of a quassinoid from *Ailanthus glandulosa* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22: 2871.
- [3] 吕金顺,黄鹏,熊波,等.椿皮中一种抗癌成分的提取与结构鉴定[J].甘肃农业大学学报,2001,36:400.
- [4] 尚明英,蔡少青,李军,等.中药胡芦巴三萜类成分研究[J].中草药,1998,29(10): 655.
- [5] 徐秀芝,田暄.提宗龙胆化学成分的研究[J].中国中药杂志,2000,4(25):225.
- [6] 尚明英,蔡少青,李军,等.中药胡芦巴三萜类成分研究[J].中草药,1998,29(10): 655.
- [7] Hirai N, Kondo S, Ohigashi H. Deuterium-labeled phaseic acid and dihydrophaseic acids for internal standards [J]. *Bios Biotech Biochem*, 2003, 67(11): 2408.
- [8] Ly T N, Yamauchi R, Shimoyamada M, et al. Isolation and structural elucidation of some glycosides from the rhizomes of smaller galanga (*Alpinia officinarum* Hance) [J]. *J Agr Food Chem*, 2002, 50(17): 4919.

[责任编辑 邹晓翠]