

椿皮三氯甲烷部位化学成分研究(I)

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:进一步研究椿皮中三氯甲烷部位的化学成分。方法:采用硅胶柱色谱、HP-20 和 Sephadex LH-20 等分离手段对三氯甲烷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:从三氯甲烷萃取部分分离6个化合物。分别鉴定为白桦酸(1), α -香树脂醇(2),6 α -Hydroxylup-20(29)-en-3-on-28-oic acid(3),2 α ,3 β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid(4), β -谷甾醇(5),熊果酸(6)。结论:化合物1,2,3,4,6为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 苦木科; 椿皮; 三氯甲烷部位; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)21-0103-03

Studies on Chemical Constituents of Chloroform Portion of *Ailanthus altissima* (I)

MO Xiao-yu¹, MAI Jing-biao^{2*}

(1. Chenxinghai Hospital of Zhongshan, Zhongshan 528415, China;
2. Guangdong Sancai Shiqi Pharmaceutical Co., Ltd, Zhongshan 528415, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the chloroform portion of *Ailanthus altissima*. **Method:** The chloroform portion were 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:**

[收稿日期] 20120514(010)

[第一作者] 莫小宇, 妇产科医师, 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, 从事有效成分筛选的研究, E-mail: maijingbiao168@163.com

为流动相, 色谱峰型好, 分离效果较好, 符合含量测定的要求。

[参考文献]

- [1] Liang Xin-miao, Jin Yu, Wang Yan-ping, et al. Qualitative and quantitative analysis in quality control of traditional Chinese medicines[J]. Chromatography A, 2009, 1216(11): 2033.
- [2] Yong Jiang, Bruno David, Pengfei Tu, et al. Recent analytical approaches in quality control of traditional Chinese medicines A review [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 657(1): 9.
- [3] Li S. P., Zhao J., Yang B. Strategies for quality control of Chinese medicines [J]. J Pharm Biomed Anal, 2011, 55(4): 802.
- [4] 中国药典. 一部[S]. 2010: VIB.

- [5] 姜超, 孟宪生, 包永睿, 等. 基于药效物质基础的肉桂和赤石脂相畏研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(12): 99.
- [6] 王连芝, 蒋维谦. HPLC法测定桂枝中桂皮醛和肉桂酸的含量[J]. 中医药信息杂志, 2009, 26(4): 19.
- [7] 马蓉蓉, 唐意红, 孙兆林, 等. RP-HPLC测定不同产地肉桂中桂皮醛和肉桂酸的含量[J]. 中国现代中药, 2008, 10(4): 9.
- [8] 刘光斌, 毛和平, 姜芳宁, 等. HPLC同时测定和胃散中橙皮苷和桂皮醛的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(14): 87.
- [9] 郑小平, 孙小容. HPLC法测定独活寄生颗粒中蛇床子素[J]. 中草药, 2005, 36(6): 859.
- [10] 仇雅静, 陈晓鹏. HPLC法测定康乐洗液中蛇床子素的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15(11): 19.

[责任编辑 顾雪竹]

Six compounds were isolated from the chloroform portion. They were identified as betulinic acid (**1**), α -amyrin (**2**), 6α -hydroxylup-20 (29) -en-3-on-28-oic acid (**3**), 2α , 3β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (**4**), β -sitosterol (**5**), ursolic acid (**6**). **Conclusion:** Compounds **1**, **2**, **3**, **4** and **6** were isolated from this plant for the first time.

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

椿皮为苦木科植物臭椿的干燥根皮或干皮,具有清热燥湿、收涩止带、止泻、止血作用,用于治疗赤白带下,湿热泻痢,久泻久痢,便血,崩漏^[1]。

沈建国等^[2-3]研究表明椿皮提取物具有较好的抗烟草花叶病毒作用,且其乙醇提取物中三氯甲烷部位抗烟草花叶病毒效果最好,并对三氯甲烷部位进行了提取和分离,但仅分离出 4 个化合物,且化合物在活体条件下对烟草花叶病毒系统侵染的防治作用不明显,因此椿皮的抗烟草花叶病毒的活性成分还需进一步的筛选与研究。本实验继续对椿皮三氯甲烷部位的化学成分进行了比较系统的分离研究,以找到椿皮抗烟草花叶病毒的活性成分,从而阐明椿皮抗烟草花叶病毒的物质基础,为开发新型生物农药提供参考。

1 材料

Bruker AM-400 MHz 及 DRX-500 MHz 核磁共振仪(TMS 作为内标),XRC-1 型显微熔点仪(温度计未校正),四川大学科仪厂生产;BL-320H 型电子天平;Sephadex LH-20 (40 ~ 70 μm),瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司生产;HP-20,日本 Daiso 公司生产;硅胶 G (200 ~ 300 目),硅胶 H (10 ~ 40 μm),硅胶 GF254 均为青岛海洋化工有限公司生产;RP-18 反相硅胶(40 ~ 65 μm),日本 Daiso 公司生产;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% H_2SO_4 乙醇溶液为显色剂。

椿皮购于四川天然中药材有限公司,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、三氯甲烷部分 150 g、乙酸乙酯部分 160 g、正丁醇部分 210 g。三氯甲烷部分经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得到 Fr1 ~

Fr9 共 9 个组分。Fr6 经硅胶柱色谱,以三氯甲烷-乙酸乙酯梯度洗脱,得到 Fr6-1 ~ Fr6-6 共 6 个组分;Fr6-4 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇洗脱,再经反相硅胶柱色谱,以甲醇-水梯度洗脱,80% 甲醇洗脱部分经制备薄层色谱,以石油醚-乙酸乙酯-异丙醇(8:1:1)为展开剂,分别得到化合物 1(52 mg)和化合物 2(60 mg)。Fr7 经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得到 Fr7-1 ~ Fr7-5 共 5 个组分;Fr7-3 经反相硅胶柱色谱,以甲醇-水梯度洗脱,50% 甲醇洗脱部分经制备薄层色谱,以三氯甲烷-乙酸乙酯(80:1)为展开剂,分别得到化合物化合物 3(32 mg)和化合物 4(173 mg)。Fr8 经 HP-20 (大孔树脂)柱色谱,以甲醇-水梯度洗脱,得到 Fr8-1 ~ Fr8-4 共 4 个组分;Fr8-3 经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得到 Fr8-3-1 ~ Fr8-3-4 共 4 个组分,Fr8-3-2 经制备薄层色谱,以三氯甲烷-乙酸乙酯-异丙醇(10:5:1)为展开剂,得到化合物 5(32 mg);Fr8-4-2 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇洗脱,浓缩,析出结晶,再以石油醚-乙酸乙酯(8:1)重结晶,得到化合物 6(73 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末,mp 284 ~ 286 $^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 455.3 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ_{H} : 0.97, 1.66 (H-1), 1.82 (H-2), 3.45 (H-3), 0.79 (H-5), 1.50, 1.37 (H-6), 1.51, 1.37 (H-7), 1.36 (H-9), 1.38, 1.19 (H-11), 1.19, 1.91 (H-12), 2.72 (H-13), 1.19, 1.82 (H-15), 1.53, 2.62 (H-16), 1.76 (H-18), 3.45 (H-19), 1.52, 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, $6 \times \text{CH}_3$)。¹³C-NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ_{C} : 40.5 (C-1), 29.5 (C-2), 79.4 (C-3), 40.6 (C-4), 57.4 (C-5), 20.0 (C-6), 36.0 (C-7), 42.5 (C-8), 52.3 (C-9), 38.5 (C-10), 22.5 (C-11), 27.4 (C-12), 39.8 (C-13), 44.1 (C-14), 31.5 (C-15), 34.1 (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), 17.6 (C-26), 16.0 (C-27), 180.2 (C-28), 111.3 (C-29), 20.9 (C-30)。上述 NMR 数据与文献[4]报道一致,确证该化合物为白桦酸。

化合物 2 白色粉末, mp 229 ~ 231 °C, EI-MS m/z : 426 [M]⁺, C₃₀H₅₀O。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ_H: 5.22 (1H, t, H-12), 3.48 (1H, q, J_{2α, 3α} = 15, J_{3α, 2β} = 5 Hz, H-3α), 1.33, 1.28, 1.18, 1.08, 1.05, 0.92 (each 3H, 6 × CH₃), 0.99 (6H, s, 2 × CH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ_C: 38.8 (C-1), 27.5 (C-2), 77.5 (C-3), 386 (C-4), 55.0 (C-5), 18.2 (C-6), 32.5 (C-7), 39.6 (C-8), 47.5 (C-9), 36.5 (C-10), 23.0 (C-11), 124.3 (C-12), 139.3 (C-13), 41.5 (C-14), 28.2 (C-15), 26.2 (C-16), 33.2 (C-17), 58.5 (C-18), 39.2 (C-19), 39.0 (C-20), 30.8 (C-21), 41.2 (C-22), 28.2 (C-23), 15.2 (C-24), 15.8 (C-25), 16.5 (C-26), 22.8 (C-27), 27.5 (C-28), 17.0 (C-29), 20.8 (C-30)。上述 NMR 数据与文献[5]报道一致,确证该化合物为 α-香树脂醇。

化合物 3 白色粉末, mp 284 ~ 286 °C, ESI-MS m/z : 469 [M-H]⁻, C₃₀H₄₆O₄。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ_H: 4.98 (1H, s, H-29), 4.80 (1H, s, H-29), 4.14 (1H, m, H-6), 3.52 (1H, m, H-19), 1.81, 0.75 (each 3H, s, 2 × CH₃), 1.66, 1.11 (each 6H, s, 4 × CH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ_C: 39.8 (C-1), 33.3 (C-2), 218.5 (C-3), 47.5 (C-4), 58.5 (C-5), 66.6 (C-6), 44.6 (C-7), 41.5 (C-8), 49.1 (C-9), 38.0 (C-10), 21.8 (C-11), 25.8 (C-12), 38.2 (C-13), 42.6 (C-14), 30.1 (C-15), 32.5 (C-16), 56.5 (C-17), 49.5 (C-18), 47.5 (C-19), 151.0 (C-20), 30.8 (C-21), 37.3 (C-22), 31.8 (C-23), 19.8 (C-24), 17.7 (C-25), 16.5 (C-26), 14.6 (C-27), 178.8 (C-28), 109.9 (C-29), 19.5 (C-30)。上述 NMR 数据与文献[6]报道一致,确证该化合物为 6α-Hydroxylup-20(29)-en-3-on-28-oic acid。

化合物 4 白色粉末, mp 264 ~ 266 °C, ESI-MS m/z : 473 [M + H]⁺, C₃₀H₄₈O₄。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ_H: 5.45 (1H, t, H-12), 4.09 (1H, dt, H-2β), 3.39 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3a), 2.60 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-18), 1.25, 1.19, 1.06, 1.04, 0.95 (each 3H, s, H-23, 27, 26, 24, 25), 0.98 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-30), 0.93 (3H, d,

J = 6.5 Hz, H-29)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ_C: 48.5 (C-1), 68.8 (C-2), 84.2 (C-3), 40.5 (C-4), 56.4 (C-5), 19.2 (C-6), 33.8 (C-7), 40.2 (C-8), 48.5 (C-9), 38.8 (C-10), 24.1 (C-11), 125.8 (C-12), 139.8 (C-13), 42.8 (C-14), 25.3 (C-15), 31.5 (C-16), 48.4 (C-17), 53.6 (C-18), 39.8 (C-19), 39.8 (C-20), 29.8 (C-21), 37.8 (C-22), 29.1 (C-23), 18.1 (C-24), 17.5 (C-25), 17.8 (C-26), 24.5 (C-27), 180.2 (C-28), 21.9 (C-29), 17.9 (C-30)。上述 NMR 数据与文献[7]报道一致,确证该化合物为 2α, 3β-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid。

化合物 5 C₂₉H₅₀O, 无色针晶。5% 硫酸香草醛乙醇溶液显色,呈紫红色。TLC 检测与 β-谷甾醇标准品一致,且混合熔点不下降,故确证该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 6 C₃₀H₄₈O₃, 白色粉末。5% 硫酸香草醛乙醇溶液显色,呈紫红色。TLC 检测与熊果酸标准品一致,且混合熔点不下降,故确证该化合物为熊果酸。

[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] 沈建国,张正坤. 臭椿抗烟草花叶病毒活性物质的提取及其初步分离[J]. 中国生物防治, 2007, 23(4): 348.
- [3] 沈建国,张正坤,吴祖建,等. 臭椿和鸦胆子抗烟草花叶病毒作用的研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(1): 27.
- [4] 吴东玲,张晓琦,黄晓君,等. 广东桑根皮的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(15): 1978.
- [5] Da Paz Lima M, De Campos Braga P A, Macedo M L, et al. Phytochemistry of *Trattinnickia burserifolia*, *T. rhoifolia*, and *Dacryodes hopkinsii*: Chemosystematic implications [J]. J Brazilian Chem Society, 2004, 15(3): 385.
- [6] Fukuda Y, Sakai K, Matsunaga S, et al. Cancer chemopreventive effect of orally administrated lupane-type triterpenoid on ultraviolet light B induced photocarcinogenesis of hairless mouse [J]. Cancer Letters, 2006, 240(1): 94.
- [7] Cheng J J, Zhang L J, Cheng H L, et al. Cytotoxic hexacyclic triterpene acids from *Euscaphis japonica* [J]. J Nat Prod, 2010, 73(10): 1655.

[责任编辑 邹晓翠]