

椿皮三氯甲烷部位化学成分研究

麦景标, 冯俭*, 谢玉, 席小兰
(成都中医药大学药学院, 成都 610075)

[摘要] 目的: 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($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$)进行结构鉴定。结果: 从三氯甲烷萃取部分分离 5 个化合物。分别鉴定为: 豆甾-4-烯-3-酮(I), 豆甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮(II), 5,6,7,8-四甲氧基香豆素(III), ocotillone(IV), 20-羟基达玛-24-烯酮(V)。结论: 化合物 I, II, III 和 V 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(2011)16-0113-03

Studies on Chemical Constituents of Chloroform Portion of Cortex Ailanthi

MAI Jing-biao, FENG Jian*, XIE Yu, XI Xiao-lan
(Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610075, 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 ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). **Result:** Five compounds were isolated from the chloroform portion. They were identified as stigmasterol-4-en-3-one(I), stigmasterol-4,6,8(14),22-tetra-en-3-one(II), 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin(III), ocotillone(IV), 20-hydroxy-dammara-24-en-3-one(V). **Conclusion:** Compounds I, II, III and V were isolated from this plant for the first time.

[Key words] simaroubaceae; Cortex Ailanthi; chloroform portion; chemical constituent

椿皮为苦木科植物臭椿 *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle 的干燥根皮或干皮, 具有清热燥湿、收涩止带、止泻、止血, 用于治疗赤白带下、湿热泻痢、久泻久痢、便血、崩漏^[1]等症。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。针对上述状况, 本实验对椿皮三氯甲烷部位的

化学成分进行了系统的分离研究, 以寻找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); 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 *A. altissima* 的干燥干皮。

[收稿日期] 20110301(003)

[第一作者] 麦景标, 在读硕士, 从事药物化学研究, Tel: 15882006744

[通讯作者] * 冯俭, 主任药师, 从事中药新药开发和有效成分筛选的研究, E-mail: maijingbiao168@163.com

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。Fr4 经硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得到 Fr4-1 ~ Fr4-2 共 2 个组分; Fr4-1 经反相硅胶柱色谱, 以甲醇-水梯度洗脱, 60% 甲醇洗脱部分经制备薄层色谱, 以三氯甲烷-乙酸乙酯 (100:1) 为展开剂, 得到化合物 I (173 mg)。Fr5 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-乙酸乙酯梯度洗脱, 得到 Fr5-1 ~ Fr5-4 共 4 个组分; Fr5-4 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, 70% 甲醇洗脱部分经制备薄层色谱, 以石油醚-乙酸乙酯-异丙醇 (5:1:0.9) 为展开剂, 得到化合物 II (10 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; Fr8-2 经硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得到 Fr8-2-1 ~ Fr8-2-2 共 2 个组分, Fr8-2-1 经制备薄层色谱, 以三氯甲烷-乙酸乙酯-异丙醇 (20:3:1) 为展开剂, 得到化合物 III (132 mg); Fr8-2-2 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 (2:1) 重结晶, 得到化合物 IV (73 mg); Fr8-3 浓缩, 析出得结晶, 分别以甲醇、石油醚重结晶, 得到化合物 V (29 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I $C_{29}H_{48}O$, 白色固体。 ^1H-NMR ($CDCl_3$, 500 Hz) δ : 5.71 (1H, s, H-4), 1.20 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.88 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-29), 0.85 (3H, d, $J = 8.0$ Hz, H-26), 0.83 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.74 (3H, s, H-18); $^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$, 125 Hz) δ : 35.6 (C-1), 33.8 (C-2), 199.6 (C-3), 123.7 (C-4), 171.7 (C-5), 32.9 (C-6), 32.0 (C-7), 35.5 (C-8), 53.7 (C-9), 38.5 (C-10), 21.0 (C-11), 39.5 (C-12), 42.3 (C-13), 55.8 (C-14), 24.1 (C-15), 28.2 (C-16), 55.9 (C-17), 11.9 (C-18), 17.3 (C-19), 36.0 (C-20), 18.6 (C-21), 33.9 (C-22), 25.9 (C-23), 45.7 (C-24), 29.0 (C-

25), 19.8 (C-26), 18.9 (C-27), 22.9 (C-28), 11.9 (C-29)。上述 NMR 数据与文献[4]报道一致, 确证该化合物为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 II 黄白色油状物。 ^1H-NMR ($CDCl_3$, 500 Hz) δ : 0.82 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 0.85 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 0.94 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 0.94 (3H, s, CH_3), 1.00 (3H, s, CH_3), 1.05 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 5.20 (2H, m, H-22, 23), 5.73 (1H, s, H-4), 6.01 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-6), 6.60 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-7); $^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$, 125 Hz) δ : 34.0 (C-1), 34.0 (C-2), 199.5 (C-3), 122.9 (C-4), 164.4 (C-5), 124.4 (C-6), 134.0 (C-7), 124.3 (C-8), 42.8 (C-9), 43.9 (C-10), 18.9 (C-11), 29.6 (C-12), 36.7 (C-13), 156.1 (C-14), 27.7 (C-15), 35.5 (C-16), 55.6 (C-17), 21.1 (C-18), 19.9 (C-19), 39.3 (C-20), 17.6 (C-21), 132.4 (C-22), 134.9 (C-23), 44.2 (C-24), 18.9 (C-25), 33.0 (C-26), 19.6 (C-27), 25.3 (C-28), 16.6 (C-29)。上述 NMR 数据与文献[5]报道一致, 确证该化合物为豆甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮。

化合物 III $C_{13}H_{14}O_6$, 淡黄色油状物。 ^1H-NMR ($CDCl_3$, 500 Hz) δ : 6.30 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-3), 7.93 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 3.89, 3.96, 3.96, 4.03 (3H each, s, $4 \times OCH_3$); $^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$, 125 Hz) δ : 160.3 (C-2), 114.0 (C-3), 138.7 (C-4), 142.3 (C-5), 136.8 (C-6), 144.1 (C-7), 145.0 (C-8), 109.4 (C-4a), 150.6 (C-8a), 61.4, 61.7, 61.8, 62.0 ($4 \times OCH_3$)。上述 NMR 数据与文献[6]报道一致, 确证该化合物为 5,6,7,8-四甲氧基香豆素。

化合物 IV $C_{30}H_{50}O_3$, 白色片状晶体。 ^1H-NMR ($CDCl_3$, 500 Hz) δ : 3.73 (1H, m, H-24), 2.45 (2H, m, H-2), 0.87 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-28), 1.02 (3H, s, H-30), 1.04 (3H, s, H-29), 1.07 (3H, s, H-19), 1.11 (3H, s, H-21), 1.20 (3H, s, H-26), 1.24 (3H, s, H-27); $^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$, 125 Hz) δ : 39.8 (C-1), 34.0 (C-2), 218.2 (C-3), 47.3 (C-4), 55.2 (C-5), 19.5 (C-6), 34.5 (C-7), 40.2 (C-8), 50.0 (C-9), 36.8 (C-10), 22.0 (C-11), 27.3 (C-12), 43.0 (C-13), 49.9 (C-14), 31.3 (C-15), 25.6 (C-16), 49.3 (C-17), 15.0 (C-18), 16.0 (C-19), 86.3 (C-20), 23.5 (C-21), 35.5 (C-22), 26.0 (C-23), 83.2 (C-24), 71.4 (C-25), 27.4 (C-26), 24.2 (C-

27), 26.6 (C-28), 20.9 (C-29), 16.3 (C-30)。上述 NMR 数据与文献[7]报道一致,确证该化合物为 ocotillone。

化合物 V 白色针晶。¹H-NMR (CDCl₃, 500 Hz) δ : 5.12 (1H, m, H-24), 0.89, 0.95, 1.00, 1.04, 1.08, 1.15, 1.63, 1.69 (3H each, s, 8 × CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 Hz) δ : 39.8 (C-1), 34.0 (C-2), 218.2 (C-3), 47.4 (C-4), 55.2 (C-5), 19.6 (C-6), 34.4 (C-7), 40.2 (C-8), 49.9 (C-9), 36.7 (C-10), 21.9 (C-11), 27.4 (C-12), 42.3 (C-13), 50.2 (C-14), 31.1 (C-15), 24.7 (C-16), 49.7 (C-17), 16.0 (C-18), 15.1 (C-19), 75.3 (C-20), 25.7 (C-21), 40.3 (C-22), 22.5 (C-23), 124.6 (C-24), 131.6 (C-25), 25.4 (C-26), 17.7 (C-7), 26.6 (C-28), 20.9 (C-29), 16.3 (C-30)。上述 NMR 数据与文献[8]报道一致,确证该化合物为 20-羟基达玛-24-烯酮。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010:332.
- [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] 尚小雅,王若兰,尹素琴,等. 紫红曲代谢产物中的甾体成分[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(14):1810.
- [5] 熊英,邓可众,高文远,等. 中药猫爪草化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(8):909.
- [6] 漆淑华,吴大刚,罗晓东. 桂林乌柏中的香豆素和鞣花酸类化合物[J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(4):297.
- [7] 李昌松,余红伟,李国友,等. 密花檉木根的化学成分[J]. 中国天然药物, 2010, 8(4):270.
- [8] 张前军,杨小生,朱海洋,等. 连钱草中三萜类化学成分[J]. 中草药, 2006, 37(12):1780.

[责任编辑 邹晓翠]

《中国中药杂志》2012 年征订启事

《中国中药杂志》系中国科协主管,中国药学会主办,中国中医科学院中药研究所承办的综合性中药学术期刊。创刊于 1955 年 7 月,是创刊最早、发行量最大的中药学术刊物。《中国中药杂志》全面反映我国中医科研最高学术水平,主要报道该领域新成果、新技术、新方法与新思路,内容包括栽培、资源与鉴定、炮制、药剂、化学、药理、不良反应、临床等。设有专论、综述、研究论文、研究报告、临床、学术探讨、药事管理、经验交流、信息等栏目。主要读者对象为医药领域各级管理部门、研究所、大专院校、企业以及医院等从事医药科研、管理、生产、医院制剂及临床研究等方面的专业人员。

《中国中药杂志》现为半月刊,128 页,2012 年定价每期 30 元,全年 24 期定价为 720 元。国内刊号 11-2272/R,国际刊号 1101-5302。

本刊现已全面实现网络编辑办公,如欲投稿或联系本刊、获取本刊各种信息动态请登录中国中药杂志网站 www.ejcm.com.cn 或 www.中国中药杂志.com。

联系电话:稿件查询 010-64045830 转 602;主任电话 010-64058556;资源与栽培栏编辑:010-64048925;制剂栏编辑:010-64040392;化学栏编辑:010-64040113;药理栏编辑:010-84022522;临床栏编辑:010-64059766;电子杂志制作发行及网上维护:010-64030625。