

常绿臭椿的酚类成分研究

梅文莉^{1,2}, 戴好富^{1*}, 吴大刚²

(1. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所热带作物生物技术国家重点实验室, 海口 571101;

2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204)

摘要: 从常绿臭椿 (*Ailanthus fordii* Nootboom) 枝条乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分离得到了 5 个酚类成分和胡萝卜苷。经波谱分析确定其结构分别为: 槲皮苷 (1), 杨梅苷 (2), 阿福豆苷 (3), (+)- 没食子儿茶素 (4), 3- 氯 -4- 羟基 - 苯甲酸 (5), 胡萝卜苷 (6)。其中化合物 1-5 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 苦木科; 常绿臭椿; 化学成分; 酚类

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2006)05-0413-04

Phenolic Constituents from *Ailanthus fordii* Nootboom

MEI Wen-li^{1,2}, DAI Hao-fu^{1*}, WU Da-gang²

(1. State Key Laboratory of Tropical Crops Biotechnology, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: Five phenolic compounds, quercitrin (1), myricitrin (2), afzelin (3), (+)-gallocatechin (4), and 3-chloro-4-hydroxybenzoic acid (5), together with daucosterol (6), were isolated from ethyl acetate fraction of ethanol extract of *Ailanthus fordii* twigs. Their structures were elucidated by spectroscopic evidence (IR, NMR, MS, etc) and comparison of their spectral data with those of the literatures. Compounds 1-5 were isolated from this genus for the first time.

Key words: Simaroubaceae; *Ailanthus fordii*; Chemical constituents; Phenols

常绿臭椿 (*Ailanthus fordii*) 为苦木科 (Simaroubaceae) 臭椿属植物, 为一稀有种, 常绿小乔木, 分布于我国云南的西双版纳, 生长在丘陵地带及林荫干燥处^[1]。臭椿属植物的化学成分前人已大量报道, 化合物类型主要有甾醇、三萜、四降三萜、二萜和生物碱等。其苦味质多为四环三萜内酯和五环三萜内酯, 亦为苦木科植物的特征性成分, 这类成分具有一定的生理活性, 如: 解热、驱虫、抗疟、治阿米巴痢疾和杀虫作用^[2-3]。但常绿臭椿的化学成分尚未见报道, 为了寻找其中的生理活性成分, 我们对常绿臭椿枝条进行了植物化学分析, 从

它的乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分离鉴定了 5 个酚类化合物和胡萝卜苷, 5 个酚类化合物分别为: 槲皮苷(1), 杨梅苷(2), 阿福豆苷(3), (+)- 没食子儿茶素(4), 3- 氯 -4- 羟基 - 苯甲酸(5)。本文报道其分离方法和结构鉴定结果。

1 材料和方法

1.1 材料

常绿臭椿 (*Ailanthus fordii*) 枝条于 2000 年采自云南西双版纳, 由中国科学院西双版纳热带植物园王洪高级实验师鉴定, 凭证标本现存于中国科学

收稿日期: 2006-04-13 接受日期: 2006-06-28

基金项目: 中国热带农业科学院科技基金项目 (RKY0619) 资助

* 通讯作者 Corresponding author

院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。柱层析硅胶(200–300目)和薄层层析硅胶板为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品。

1.2 仪器

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定(温度未校正); IR 用 Bio-Rad FTS-135 红外光谱仪测定, KBr 压片; MS 谱在 Autospec-300 质谱仪上测定; NMR 用 Bruker AM-400 型超导核磁仪测定, 以 TMS 为内标。

1.3 提取和分离

常绿臭椿枝条晒干后加工成粗粉(8.0 kg)。用重蒸 95% 工业乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇至无醇味。将乙醇提取物分散于水中成悬浊液, 依次用氯仿、乙酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次。将乙酸乙酯萃取液减压浓缩得浸膏(40.0 g), 而后进行硅胶柱层析, 以氯仿-丙酮梯度洗脱得到 6 个部分。将第 I 部分(1.2 g)进行 Sephadex LH-20 柱层析, 以 95% 的乙醇洗脱得到 3 个部分(I-1–3)。I-1 部分析出白色固体粉末, 经甲醇洗纯后得到化合物 6。I-2 部分(0.4 g)经硅胶柱层析, 以氯仿-丙酮(7:1)为洗脱液, 得到化合物 5(32.0 mg)。第 II 部分(14.3 g)先经 Sephadex LH-20(95%乙醇洗脱)柱层析分成 4 个部分(II-1–4)。II-1 部分(3.3 g)经硅胶柱层析(以氯仿-甲醇(9:1)为洗脱液), 再经 Sephadex LH-20(95%乙醇洗脱)柱层析纯化得到化合物 1(56.0 mg), 2(48.0 mg)和 3(54.0 mg)。II-2 部分(2.5 g)经 Sephadex LH-20 柱层析, 以 95% 的乙醇洗脱得到化合物 4(44.0 mg)。

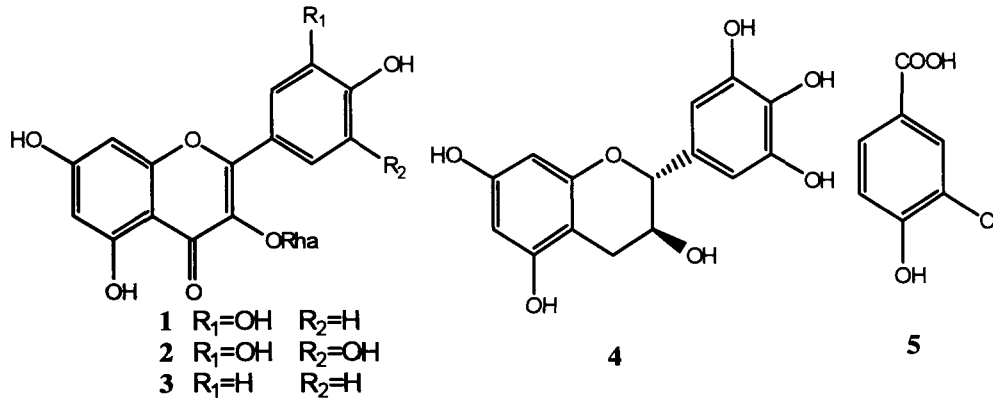
1.4 结构鉴定

槲皮苷(槲皮素 3-O- α -L-鼠李糖苷)(1), 黄色针晶(甲醇), $[\alpha]_D^{25} = -150.0^\circ$ ($c=0.5$, 甲醇), mp 179–181°C; UV λ_{\max} (MeOH): 207, 255, 351 nm, IR (KBr) ν_{\max} : 3289, 1657, 1606, 1574, 1501, 1455, 1381, 1360, 1303, 1272, 1250, 1202, 1168, 1110, 1071, 1006, 998, 964, 918, 882; FAB⁻MS m/z : 447 [M-H]⁻, 301 [M-rha-H]⁻; ¹H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 7.28 (1H, s, H-2'), 7.23 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, s, H-6), 6.19 (1H, s, H-8), 5.24 (1H, s, H-1''), 3.96

(1H, br s, H-2''), 3.39 (1H, br s, H-3''), 3.16 (2H, m, H-4'', 5''), 0.79 (3H, d, $J=5.6$ Hz, H-6''); ¹³C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ 156.8 (s, C-2), 134.6 (s, C-3), 178.1 (s, C-4), 161.6 (s, C-5), 99.1 (d, C-6), 164.5 (s, C-7), 94.0 (d, C-8), 157.6 (s, C-9), 104.5 (s, C-10), 121.1 (s, C-1'), 116.0 (d, C-2'), 145.5 (s, C-3'), 148.8 (s, C-4'), 115.8 (d, C-5'), 121.5 (d, C-6'), 102.2 (d, C-1''), 70.9 (d, C-2''), 70.8 (d, C-3''), 71.6 (d, C-4''), 70.4 (d, C-5''), 17.8 (q, C-6'')。光谱数据和文献[4]报道一致。

杨梅苷(杨梅素 3-O- α -L-鼠李糖苷)(2), 黄色针晶(甲醇), mp 191–193°C; UV λ_{\max} (MeOH): 210, 261, 357 nm, IR (KBr) ν_{\max} : 3391, 1657, 1609, 1502, 1452, 1352, 1301, 1202, 1164, 1090, 1057, 1022, 958, 915, 835, 812; FAB⁻MS m/z : 463 [M-H]⁻, 317 [M-rha-H]⁻; ¹H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 6.87 (2H, s, H-2', 6'), 6.36 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J=1.1$ Hz, H-8), 5.18 (1H, s, H-1''), 3.97 (1H, br s, H-2''), 3.41 (1H, m, H-3''), 3.15 (2H, m, H-4'', 5''), 0.81 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6''); ¹³C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ 157.6 (s, C-2), 134.4 (s, C-3), 177.8 (s, C-4), 161.4 (s, C-5), 98.8 (d, C-6), 164.3 (s, C-7), 93.6 (d, C-8), 156.5 (s, C-9), 104.1 (s, C-10), 119.8 (s, C-1'), 108.1 (d, C-2'), 145.8 (s, C-3'), 136.6 (s, C-4'), 145.8 (s, C-5'), 108.1 (d, C-6'), 102.0 (d, C-1''), 70.6 (d, C-2''), 70.5 (d, C-3''), 71.4 (d, C-4''), 70.1 (d, C-5''), 17.5 (q, C-6'')。光谱数据和文献[4]报道一致。

阿福豆苷(山奈酚 3-O- α -L-鼠李糖苷)(3), 黄色针晶(甲醇), mp 172–175°C; FAB⁻MS m/z : 431 [M-H]⁻, 285 [M-rha-H]⁻; ¹H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 12.62 (1H, s, H-5), 7.74 (2H, dd, $J=2.8, 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, dd, $J=2.8, 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.28 (1H, s, H-1''), 3.96 (1H, br s, H-2''), 3.33 (1H, m, H-3''), 3.09 (2H, m, H-4'', 5''), 0.77 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6''); ¹³C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ 156.5 (s, C-2), 134.2 (s, C-3), 177.7 (s, C-4), 161.3 (s, C-5), 98.7 (d, C-6), 164.2 (s, C-7), 93.7 (d, C-8), 157.2 (s, C-9), 104.1 (s, C-10), 120.5 (s, C-1'), 130.5 (d, C-2''), 115.4 (d, C-3''), 160.0 (s, C-4''), 115.4 (d, C-5''), 130.5 (d, C-6''), 101.8 (d, C-1''), 70.6 (d, C-2''),



70.3 (d, C-3''), 71.1 (d, C-4''), 70.0 (d, C-5''), 17.4 (q, C-6''). 光谱数据和文献[5]报道一致。

(+)- 没食子儿茶素 (4), 黄色针晶 (甲醇), $[\alpha]_{20}^{D} = +16.1^{\circ}$ ($c = 0.5$, 丙酮), mp 186–188°C, EI-MS m/z (%): 306 [M]⁺ (23), 168 (31), 153 (6), 139 (100), 123 (4), 110 (6), 91 (4), 81 (6), 69 (10), 55 (14); ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 6.41 (2H, s, H-2', 6'), 5.93 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.87 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 4.54 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.80 (1H, dd, $J = 5.3, 16.2$ Hz, H-4a), 2.51 (1H, dd, $J = 7.7, 16.1$ Hz, H-4b); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz): δ 82.8 (d, C-2), 68.7 (d, C-3), 28.0 (t, C-4), 157.5 (s, C-5), 95.6 (d, C-6), 157.7 (s, C-7), 96.4 (d, C-8), 156.8 (s, C-9), 100.8 (s, C-10), 131.6 (s, C-1'), 107.3 (d, C-2'), 146.8 (s, C-3'), 134.0 (s, C-4'), 146.8 (d, C-5'), 107.3 (d, C-6''). 光谱数据和文献[6]报道一致。

3-氯-4-羟基-苯甲酸 (5), 浅黄色结晶 (甲醇), mp 174–176°C, EI-MS m/z (%): 174 [M + 2]⁺ (53), 172 [M]⁺ (85), 157 (64), 155 (100), 149 (30), 127 (45), 99 (51), 91 (32), 73 (43), 63 (64), 62 (45), 61 (33), 53 (42); ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 7.93 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2), 7.78 (1H, dd, $J = 2.2, 8.4$ Hz, H-6), 6.93 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz): δ 121.7 (s, C-1), 131.0 (d, C-2), 124.1 (s, C-3), 158.8 (s, C-4), 117.1 (d, C-5), 132.9 (d, C-6), 168.7 (s, CO)。光谱数据和文献[7]报道一致。

胡萝卜苷 (6), 白色粉末 (氯仿-甲醇), mp 292–294°C, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。与对照品胡萝卜苷进行 TLC 对照, 在三种溶剂系统下 R_f 值均一致, 且混合熔点不下降, 确

定为胡萝卜苷。

2 结果和讨论

对常绿臭椿枝条乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分经硅胶和 Sephadex LH 20 柱层析分离得到了 5 个酚性成分 (1–5) 和胡萝卜苷 (6), 通过对光谱 (IR、EI-MS、NMR 等) 数据的分析以及与文献数据对照, 5 个酚类化合物分别鉴定为: 槲皮苷 (1), 杨梅苷 (2), 阿福豆苷 (3), (+)- 没食子儿茶素 (4), 3-氯-4-羟基-苯甲酸 (5)。5 个酚类化合物均为首次从该属植物中分离得到。

前人对本属植物的研究主要集中在提取物的低极性部分, 所分离的化合物主要为甾醇、三萜、四降三萜、二萜和生物碱。本研究尝试对前人较少涉及的乙醇提取物的中等极性部分进行分析, 因此分离鉴定的酚类化合物均为首次在本属植物中发现, 其中 3-氯-4-羟基-苯甲酸是一个较为少见的卤素取代的化合物, Swarts 于 1996 年首次报道从真菌烟管菌属 *Bjerkandera* sp. BOS55 的发酵液中分离得到该化合物^[7], 其生理活性尚未见报道, 有待于进一步研究。据文献报道, 其他各化合物均有不同的生理活性, 槲皮苷具有强的清除自由基和抗氧化活性能力^[8]; 杨梅苷表现为较强的抑制醛糖还原酶的活性^[9]; 山奈酚 3-O- α -L-鼠李糖苷能抑制黄嘌呤氧化酶活性^[10]; (+)- 没食子儿茶素在绿茶和香蕉等植物中均有分布, 具有抗炎、抗突变和抗氧化活性^[11]。研究表明, 常绿臭椿的乙酸乙酯部分的主要化学成分为具有清除自由基、抗氧化等活性的酚类成分, 其药用价值还有待于进一步研究探讨。

致谢 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物

资源国家重点实验室仪器组测试所有光谱数据。

参考文献

- [1] Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences(中国科学院昆明植物研究所). Index Florae Yunnansis [M]. Kunming: The People's Publishing House in Yunnan, 1984. 822-823.(in Chinese)
- [2] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China(国家中医药管理局). China Herbal [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1991.(in Chinese)
- [3] Qi S H(漆淑华), Wu D G(吴大刚), Ma Y B(马云保), et al. Chemical constituents of *Ailanthus triphysa* [J]. Chin Trad Herb Drugs (中草药), 2003, 34(7):590-592.(in Chinese)
- [4] Markham K R, Ternai B, Stanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-3 naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. Tetrahedron, 1978, 34:1389-1397.
- [5] Cai Y, Evans F J, Roberts M F, et al. Polyphenolic compounds from *Croton lechleri* [J]. Phytochemistry, 1991, 30(6):2033-2040.
- [6] Yamasaki K, Kaneda M, Tanaka O. Carbon-13 NMR spectral assignments of paeoniflorin homologues with the aid of spin-lattice relaxation time [J]. Tetrahed Lett, 1976, 44:3965-3968.
- [7] Swarts H J, Verhagen F J, Field J A, et al. Novel chlorometabolites produced by *Bjerkandera* species [J]. Phytochemistry, 1996, 42(6):1699-1701.
- [8] Yamazaki E, Inagaki M, Kurita O, et al. Antioxidant activity of Japanese pepper (*Zanthoxylum piperitum* DC.) fruit [J]. Phytochemistry, 1994, 36(4):1027-1029.
- [9] Chaudhry P S, Cabrera J, Juliani H R, et al. Inhibition of human lens aldose reductase by flavonoids, sulindac and indomethacin [J]. Biochem Pharm, 1983, 32 (1):1995-1998.
- [10] Schmeda-Hirschmann G, Theoduloz C, Franco L, et al. Preliminary pharmacological studies on *Eugenia uniflora* leaves: Xanthine oxidase inhibitory activity [J]. J Ethnopharm, 1987, 21 (2):183-186.
- [11] Nardi G M, Felippi R, Dalbo S, et al. Anti-inflammatory and antioxidant effects of *Croton celtidifolius* bark [J]. Phytomedicine, 2003, 10(2-3):176-184.