

大叶山楝的化学成分研究^{*}

王小英^{1,2}, 苑春茂², 唐贵华², 郝小江², 赵 庆^{1△}, 何红平^{2△}

(1. 云南中医学院中药学院, 云南昆明 650500; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650201)

[摘 要] 目的: 对大叶山楝 (*Aphanamixis grandifolia*) 的枝叶部分进行化学成分研究。方法: 对大叶山楝枝叶的 95% 乙醇提取物分别经石油醚和乙酸乙酯萃取。乙酸乙酯部分反复利用正相硅胶、反相 RP-18、凝胶 Sephadex LH-20 等色谱方法进行分离纯化, 并运用 MS 和 NMR 来鉴定化合物的结构。结果: 从大叶山楝中分离鉴定了 6 个化合物, 分别为: aromadendrane-4 β , 10 β -diol (I), spathulenol (II), eudesm-4 (15)-ene-1 β , 6 α -diol (III), 3 α -cinnamoyloxykaur-16-en-19-oic acid (IV), phillygenin (V), 3-methoxybenzoic-4-hydroxy acid (VI)。结论: 6 个化合物均为从该属植物中首次分离得到。

[关键词] 楝科; 大叶山楝; 化学成分

中图分类号: R282.6 文献标志码: A 文章编号: 1000-2723(2012)04-0034-03

大叶山楝^[1] (*Aphanamixis grandifolia*) 为楝科 (Meliaceae) 山楝属 (*Aphanamixis*) 植物, 主要分布于广东、广西、云南等省的低海拔至中海拔山地沟谷密林或疏林中。大叶山楝也是一种传统的中药, 始收载于《新华本草纲要》。中医认为, 大叶山楝味辛、性温, 归肝肾二经, 主要用于治疗风寒痹痛, 四肢麻木, 拘挛及屈伸不利等。此外, 据文献报道, 大叶山楝中主要含有倍半萜、二萜、三萜等萜类成分和甾体等^[2-4], 目前国内外对大叶山楝的化学成分研究较少, 其结构的多样性及活性的广泛性对认识该属植物活性物质具有重要意义, 推动着我们对其次级代谢产物进行深入的研究。本文报道从大叶山楝中分离得到 6 个化合物 (I-VI), 包括倍半萜、二萜和木脂素等成分, 均为首次从该植物中分离得到。

1 实验仪器与材料

DRX-500 或 Avance III-600 核磁共振仪 (测定¹H 和¹³C NMR 谱), 以 TMS 作为内标; 液相-离子阱色谱质谱联用仪 Bruker HCT/Esquire (ESI 质谱); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司产品); 硅胶和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 反相材

料 Lichroprep RP-18 gel (德国 Merck 公司); 5% H₂SO₄ 乙醇溶液 (显色剂)。大叶山楝于 2011 年 8 月采自云南省西双版纳, 经中国科学院昆明植物所陈渝鉴定为楝科山楝属大叶山楝 (*Aphanamixis grandifolia* Blume)。

2 提取与分离

大叶山楝枝叶 9.0kg 晒干粉碎, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 浓缩所得的浸膏 300g。上述所得浸膏用蒸馏水溶解后再分别经石油醚和乙酸乙酯各萃取 3 次, 得到石油醚部分和乙酸乙酯部分。其中乙酸乙酯部分 (80g) 经硅胶、反相 RP-18 及 HPLC 等的反复分离纯化, 最终得到化合物 I (2.3mg)、II (3.8mg)、III (3.8mg)、IV (5.1mg)、V (7.9mg)、VI (3.7mg)。

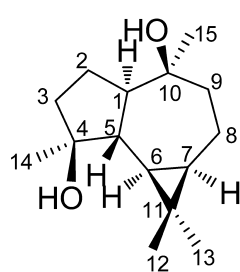
3 结构鉴定

分离得到的 6 个化合物经波谱测试分析, 分别鉴定为 aromadendrane-4 β , 10 β -diol (I), spathulenol (II), eudesm-4 (15)-ene-1 β , 6 α -diol (III), 3 α -cinnamoyloxykaur-16-en-19-oic acid (IV), phillygenin (V), 3-methoxybenzoic-4-hydroxy acid (VI)。其结构如下:

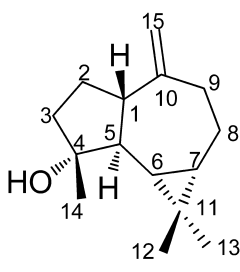
* 基金项目: 国家自然科学基金 (NO: 81060262), 云南省中青年学术技术带头人后备人才项目 (NO: 2010CI047)

收稿日期: 2012-06-11 修回日期: 2012-07-15

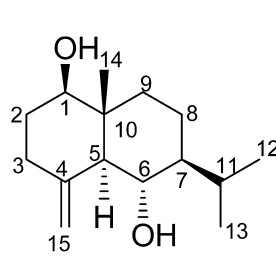
作者简介: 王小英 (1987~), 女, 河南安阳人, 硕士研究生, 主要从事植物化学成分及生物活性的研究。△通讯作者: 赵庆, E-mail: qingzhaokm2008@126.com; 何红平, E-mail: hehongping@mail.kib.ac.cn



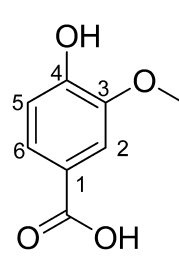
I



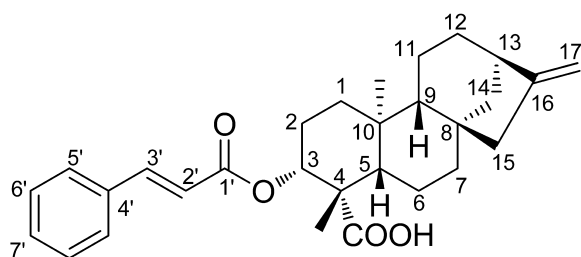
II



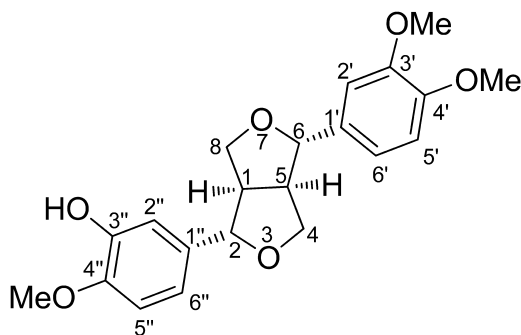
III



VI



IV



V

化合物 I: 无色油状物, ESI-MS m/z : 238, 结合核磁共振波谱数据, 确定其分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 ^1H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 1.50 ~ 1.85 (9H, m, H-1, H-2, H-3, H-8 and H-9), 1.23 (3H, s, H-14), 1.18 (1H, dd, $J=10.7$ Hz, H-5), 1.15 (3H, s, Me-15), 1.01 (6H, s, Me-12 and Me-13); $^{13}C-NMR$ (150 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 80.6 (C-4), 75.3 (C-10), 56.5 (C-1), 48.6 (C-5), 44.6 (C-9), 41.3 (C-3), 28.9 (C-12), 28.4 (C-6), 26.8 (C-7), 24.7 (C-14), 24.0 (C-2), 20.5 (C-15), 20.4 (C-8), 19.8 (C-11), 16.7 (C-13)。以上数据与文献 [5] 中化合物的数据基本一致, 因此确定该化合物为 aromadendrane-4 β , 10 β -diol。

化合物 II: 无色油状物, ESI-MS m/z : 220, 结合核磁共振波谱数据, 确定其分子式为 $C_{15}H_{24}O$ 。 ^1H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 4.66, 4.69 (2H, d, $J=14.0$ Hz, H-15), 1.28 (3H, s, Me-14), 1.05 (3H, s, Me-12), 1.00 ~ 1.03 (3H, m, H-13); $^{13}C-NMR$ (125 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 153.4 (C-10), 106.2 (C-15), 80.9 (C-

-4), 54.4 (C-5), 53.4 (C-1), 41.8 (C-3), 38.9 (C-9), 30.0 (C-6), 28.6 (C-12), 27.5 (C-7), 26.7 (C-2), 26.0 (C-14), 24.8 (C-8), 20.2 (C-11), 16.3 (C-13)。该化合物的氢谱和碳谱数据与文献 [6] 中报道的数据基本一致, 由此该化合物确定为 spathulenol。

化合物 III: 无色油状物, ESI-MS m/z : 238, 结合核磁共振波谱数据, 确定其分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 ^1H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 5.00 (1H, s, H-15a), 4.72 (1H, s, H-15b), 3.69 (1H, t, $J=9.9$ Hz, H-6), 3.40 (1H, dd, $J=11.6$ and 4.7 Hz, H-1), 1.72 (1H, d, $J=9.9$ Hz, H-5), 0.93 (3H, d, $J=7.0$ Hz, Me-12), 0.84 (3H, d, $J=7.0$ Hz, Me-13), 0.68 (3H, s, Me-14); $^{13}C-NMR$ (150 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 146.4 (C-4), 108.0 (C-15), 79.2 (C-1), 67.2 (C-6), 56.0 (C-5), 49.4 (C-7), 41.9 (C-10), 36.4 (C-9), 35.3 (C-3), 32.0 (C-2), 26.1 (C-11), 21.3 (C-12), 18.2 (C-8), 16.3 (C-13), 11.8 (C-14)。以上数据与文献 [7] 报道的数据一致, 因此该化

合物为桉烷类倍半萜, 即 eudesm-4 (15) - ene-1 β , 6 α -diol。

化合物 IV: 无色油状物, ESI-MS m/z : 448, 结合核磁共振波谱数据, 确定其分子式为 $C_{29}H_{36}O_4$ 。 1H -NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ_H : 7.62 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-3'), 7.45 (2H, m, H-5' and H-9'), 7.30~7.36 (3H, m, H-6', H-7' and H-8'), 6.39 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-2'), 4.64 (1H, dd, $J=12.0$ and 4.2 Hz, H-3), 1.27 (3H, s, Me-18), 1.03 (3H, s, Me-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 180.1 (C-19), 167.0 (C-1'), 155.6 (C-16), 145.3 (C-3'), 134.6 (C-4'), 130.5 (C-7'), 129.1 (C-6'), 128.4 (C-5'), 118.5 (C-2'), 103.5 (C-17), 79.1 (C-3), 56.6 (C-5), 55.3 (C-9), 48.9 (C-15), 48.2 (C-4), 44.1 (C-8), 44.0 (C-13), 41.2 (C-7), 39.7 (C-14), 39.6 (C-10), 39.0 (C-1), 33.2 (C-12), 24.4 (C-2), 24.0 (C-18), 21.8 (C-6), 18.7 (C-11), 15.6 (C-20)。以上数据与文献 [8] 报道化合物数据基本一致, 由此确定该化合物为二萜化合物, 即 3 α -cimnamoxykaur-16-en-19-oic acid。

化合物 V: 白色粉末物, ESI-MS m/z : 372, 结合核磁共振波谱数据, 确定其分子式为 $C_{21}H_{24}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 6.77~6.96 (5H, m, H-2', H-2'', H-5', H-6' and H-6''), 5.39 (1H, s, OH-3''), 5.23 (2H, d, $J=3.5$ Hz, H-2 and H-6), 3.66~3.87 (13H, m, H-4, H-8, OCH_3 -3', OCH_3 -4' and OCH_3 -4''), 2.16 (2H, s, H-1 and H-5)。综上与文献 [9] 中化合物的数据相似, 因此确定该化合物为木脂素, 即为 phillygenin。

化合物 VI: 无色油状物, ESI-MS m/z : 168, 结合核磁共振波谱数据, 确定其分子式为 $C_8H_8O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.53~7.55 (2H, m, H-2 and H-6), 6.82 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 3.88 (3H, s, OCH_3)。上述数据与文献 [10] 中化合物的数据一致, 因此确定该化合物为 3-methoxybenzoic-4-hydroxy acid。

4 结果与讨论

综上, 我们从大叶山楝中总共分离得到 6 个化合物, 均为从该属植物中首次分离得到。其中 I, II, III 为倍半萜, IV 为二萜, V 为木脂素, VI 为酚类化合物。实验结果丰富了大叶山楝中化合物的类型, 这也为进一步深入地研究大叶山楝的药理活性成分奠定了基础。

[参考文献]

- [1] 中科院中国植物志编辑委员会. 中国植物志第四十三卷第三分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 34-68.
- [2] Liu, Q. A.; Chen, C. J.; Shi, X. A.; et al. Chemical Constituents from *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2010, 58 (11): 1431-1435.
- [3] Zhang, Y.; Wang, J. S.; Wei, D. D.; et al. Cytotoxic tirucallane C_{26} triterpenoids from the stem barks of *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71 (17-18): 2199-2204.
- [4] Zhang, Y.; Wang, J. S.; Luo, J.; et al. Novel Nortriterpenoids from *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2011, 59 (2): 282-286.
- [5] Wu, T. S.; Chan, Y. Y.; Leu, Y. L. The constituents of the root and stem of *Aristolochia heterophylla* Hemsl [J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2000, 48 (3): 357-361.
- [6] Sun, Z. H.; Zhang, S.; Shi, J.; et al. Sesquiterpenes from *Caragana intermedia* [J]. *Youji Huaxue*, 2004, 24: 806-810.
- [7] Zhang, H. J.; Tan, G. T.; Santarsiero, B. D.; et al. New sesquiterpenes from *Litsea verticillata* [J]. *Journal of Natural Products*, 2003, 66 (5): 609-615.
- [8] Vieira, H. S.; Takahashi, J. A.; Boaventura, M. A. D. Constituents from aerial parts of *Wedelia paludosa* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72 (7): 854-856.
- [9] Latip, J.; Hartley, T. G.; Waterman, P. G. Lignans and coumarins metabolites from *Melicope hayesii* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51 (1): 107-110.
- [10] Li, Y. L.; Su, M. X.; Cen, Y. Z.; et al. Study on the chemical constituents of *Ardisia chinensis* [J]. *Zhong Yao Cai*, 2006, 29: 331-333.

(编辑: 迟 越)

(英文摘要见第 43 页)