

## 白背叶楸木中的有机酸衍生物及甾醇类化学成分

钱海珊<sup>1</sup>, 普津姣<sup>2</sup>, 王娟<sup>1</sup>, 李红芳<sup>1</sup>, 陈帅<sup>1</sup>, 李绍花<sup>1</sup>, 李宝晶<sup>1, 3\*</sup>, 何红平<sup>1, 3\*</sup>

(1. 云南中医药大学中药学院, 云南 昆明 650500; 2. 西双版纳傣族自治州傣医医院, 云南 西双版纳 666100;

3. 云南中医药大学云南省南药可持续利用研究重点实验室, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 目的 对白背叶楸木(*Aralia chinensis* L. var. *nuda* Nakai)乙酸乙酯部位有机酸衍生物及甾醇类化学成分进行研究。方法 利用硅胶、反相 RP-18、凝胶 Sephadex LH-20、HPLC 等色谱方法进行分离纯化,并运用 MS、NMR 等波谱方法鉴定化合物的结构。结果 从白背叶楸木的乙酸乙酯部位中分离鉴定了 14 个有机酸衍生物及甾醇类化合物,分别鉴定为十五烷醇(pentadecanol, **1**)、三十四烷醇(tetratriacontanol, **2**)、十五烷酸(pentadecanoic acid, **3**)、十七烷酸(heptadecanoic acid, **4**)、二十烷酸(arachidic acid, **5**)、balansenate I (**6**)、壬二酸二甲酯(methyl azelate, **7**)、 $\alpha$ -亚麻酸甲酯(methyl linolenate, **8**)、二十八烷醇(octacosanol, **9**)、十六烷酸(palmitic acid, **10**)、豆甾醇(sitosterol, **11**)、 $\alpha$ -菠甾醇-3-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷( $\alpha$ -spinasterol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, **12**)、豆甾醇-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷(3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl-stigmasterol, **13**)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, **14**)。结论 化合物 **1~8**、**11~14** 均为首次从该植物中分离得到,其中,化合物 **1~8**、**11~13** 为首次从楸木属植物中分离得到,化合物 **1~7**、**12~13** 为首次从五加科植物中分离得到。

**关键词:** 白背叶楸木;有机酸及其衍生物;甾醇;化学成分

中图分类号: R284

文献标志码: A

文章编号: 1000-2723(2023)03-0090-05

DOI: 10.19288/j.cnki.issn.1000-2723.2023.03.016

## Organic Acids and Sterols from *Aralia chinensis* L. var. *nuda* Nakai

QIAN Haishan<sup>1</sup>, PU Jinjiao<sup>2</sup>, WANG Juan<sup>1</sup>, LI Hongfang<sup>1</sup>, CHEN Shuai<sup>1</sup>,

LI Shaohua<sup>1</sup>, LI Baojing<sup>1, 3</sup>, HE Hongping<sup>1, 3</sup>

(1. College of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China;

2. Dai Medical Hospital in Dai Autonomous Prefecture of Xishuangbanna, Xishuangbanna 666100, China;

3. Yunnan Key Laboratory of Southern Medicinal Utilization, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the chemical constituents of the ethyl acetate extract of *Aralia chinensis* L. var. *nuda* Nakai. **Methods** The ethyl acetate extract of *A. chinensis* L. var. *nuda* Nakai was isolated and purified by silica gel, RP-18, Sephadex LH-20, HPLC and other chromatographic methods, and then the structures were identified by MS, NMR and other spectroscopic methods. **Results** Fourteen compounds were isolated, and their structures were identified as pentadecanol (**1**), tetratriacontanol (**2**), pentadecanoic acid (**3**), heptadecanoic acid (**4**), arachidic acid (**5**), balansenate I (**6**), methyl azelate (**7**), methyl linolenate (**8**), octacosanol (**9**), palmitic acid (**10**), sitosterol (**11**),  $\alpha$ -spinasterol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (**12**), 3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl-stigmasterol (**13**),  $\beta$ -sitosterol (**14**). **Conclusion** Compounds **1~8**, **1~14** are separated from *Aralia chinensis* L. var. *nuda* Nakai for the first time. Among them, compounds **1~8**, **11~13** were first isolated from the genus *Aralia*, and compounds **1~7**, **12~13** were first separated from the family Araliaceae.

**KEY WORDS:** *Aralia chinensis* L. var. *nuda* Nakai; organic acids and its derivatives; sterols; chemical constituents

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(81860760,82260832);云南省中医联合专项(202101AZ070001-159,202001AZ070001-044);云南省重大科技专项(202002AA100007);云南省科技人才和平台计划(202105AG070012)

**作者简介:** 钱海珊(1997-),女,在读硕士研究生,E-mail: 1025079855@qq.com

\* **通信作者:** 何红平(1972-),男,博士,研究员,博士生导师,研究方向:中药物质基础及其活性研究,E-mail: 95431111@qq.com;李宝晶(1988-),女,博士,副教授,研究方向:中药民族药药效物质基础研究,E-mail: libaojingcpu@163.com

白背叶楸木 (*Aralia chinensis* L. var. *nuda* Nakai) 傈僳语称为“里俄籽”, 为五加科楸木属药食两用植物, 味甘、微苦, 性平, 归肝、胃、肾经, 具有活血化瘀、祛风利湿之功, 用于治疗风热咳嗽、痢疾、黄疸、风湿痹痛等<sup>[1]</sup>。楸木属多分布于亚洲, 少数分布于北美洲。我国楸木属植物资源较为丰富, 有 29 种, 尤以云南和四川的种类最多, 约占全国种类总数的三分之二<sup>[2]</sup>。楸木属植物的化学成分主要为三萜皂苷、三萜、二萜、黄酮、有机酸及其衍生物等<sup>[3]</sup>, 并显示良好的抗炎、降血糖、抗氧化、抗肿瘤、心肌保护以及中枢抑制等作用<sup>[4-8]</sup>。近年来, 白背叶楸木在怒江傈僳族地区推广种植, 但其化学成分研究较少, 课题组前期对白背叶楸木化学成分进行了初步探索<sup>[9-10]</sup>, 为了进一步研究开发具有民族特色的药用资源白背叶楸木, 我们对其乙酸乙酯部位中有机酸衍生物及甾醇类化学成分进行研究, 从中分离并鉴定了 14 个有机酸衍生物及甾醇类化合物。

### 1 仪器与材料

Bruker Avance 400 和 600 MHz 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Agilent 1260 infinity 液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); IKA 旋转蒸发器 (艾卡 (广州) 仪器设备有限公司); 薄层硅胶 G254 和柱色谱硅胶 (100~200 目、200~300 目) (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (美国 GE 公司); RP-C18 色谱填料 (美国 EMD Millipore 公司); 石油醚、丙酮、乙酸乙酯、甲醇、三氯甲烷、乙酸 (分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司)。

小鼠单核巨噬细胞 RAW264.7 (中科院上海细胞库); DMEM 培养基、胎牛血清购自 BI 公司; 脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS)、二甲亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO)、Griess 试剂、N-单甲基-L-精氨酸单乙酸酯 (NG-monomethyl-L-arginine acetate, L-NMMA)、MTS 试剂均购自美国 Sigma 公司; NO 检测试剂盒 (032519190612, 碧云天生物技术有限公司); 细胞 CO<sub>2</sub> 培养箱、超净工作台 (赛默飞世尔科技有限公司)。

白背叶楸木样品于 2019 年 4 月采集于云南省怒江傈僳族自治州泸水县鲁掌镇, 由怒江泸水县河新楸木种植农民专业合作社种植提供, 凭证标本 (201904SM) 存放于云南中医药大学云南省高校中药民族药质量标准研究重点实验室。由云南中医药大学

中药学院李艳平教授鉴定为白背叶楸木 *A. chinensis* L. var. *nuda* Nakai 的干燥芽苞部位。

### 2 提取与分离

将 20 kg 白背叶楸木芽苞粉碎, 70% 乙醇浸提 3 次, 合并滤液后减压干燥得到 4.7 kg 提取物浸膏, 用水混悬后依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 浓缩干燥后得到乙酸乙酯部位 600 g。乙酸乙酯部位经 100~200 目硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮 (100:1, v/v) 梯度洗脱, TLC 检测, 合并后得到 10 个流分 Fr.A~J。

流分 A (31.0 g) 经 200~300 目硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯 (1:0, v/v) 梯度洗脱, TLC 检测合并得到 5 个流分 Fr.A1~A5。Fr.A1 经 RP-C18 反相色谱柱甲醇-水 (8:2, v/v) 洗脱后重结晶得到化合物 **1** (22.8 mg), **2** (6.5 mg), **9** (6.0 mg), **11** (68.5 mg)。Fr.A2 经 RP-18 反相色谱柱甲醇-水 (1:9, v/v) 梯度洗脱后重结晶得到化合物 **3** (4.4 mg), **4** (13.9 mg), **5** (110.0 mg), **10** (19.6 mg), **12** (34.3 mg)。Fr.A3 经硅胶柱层析, 以石油醚洗脱得到化合物 **8** (11.1 mg)。Fr.A4 经 RP-C18 反相色谱柱甲醇-水 (9:1, v/v) 洗脱后得到化合物 **6** (9.9 mg)。

流分 D (89.8 g) 经 200~300 目硅胶柱层析, 以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, TLC 检测合并得到 5 个流分 Fr.D1~D5。Fr.D1 经硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯 (600:1, v/v) 洗脱得到化合物 **7** (4.0 mg)。Fr.D2 经硅胶柱层析, 以二氯甲烷-甲醇 (18:1, v/v) 洗脱得到化合物 **13** (22.9 mg) 和 **14** (20.8 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O, ESI-MS *m/z*: 227 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.64 (2H, t, *J*=6.6 Hz, H-1), 1.56 (2H, m, H-2), 1.26~1.34 (24H, m, H-3~14), 0.88 (3H, t, *J*=6.8 Hz, H-15); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 63.2 (C-1), 33.0 (C-2), 32.1 (C-3), 29.9 (C-4), 29.9 (C-5), 29.9 (C-6), 29.9 (C-7), 29.8 (C-8), 29.8 (C-9), 29.8 (C-10), 29.6 (C-11), 29.5 (C-12), 25.9 (C-13), 22.8 (C-14), 14.3 (C-15)。上述数据与文献报道<sup>[11]</sup>一致, 因此鉴定化合物 **1** 为十五烷醇。

化合物 **2**: 白色片状结晶, C<sub>34</sub>H<sub>70</sub>O, ESI-MS *m/z*: 493 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.64 (2H, t, *J*=6.6 Hz, H-1), 2.33 (1H, t, *J*=7.5 Hz, -OH), 1.56 (2H, m, H-2), 1.18~1.42 (62H, m, H-3~33), 0.87 (3H, t, *J*=6.8 Hz, H-34); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 63.3

(C-1), 33.0(C-2), 32.2(C-3), 29.3~29.9(C-4~30), 26.0(C-31), 24.9(C-32), 22.9(C-33), 14.3(C-34)。上述数据与文献报道<sup>[12]</sup>一致, 因此鉴定化合物 **2** 为三十四烷醇。

化合物 **3**: 白色粉末,  $C_{15}H_{30}O_2$ , ESI-MS  $m/z$ : 241  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 2.34 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.20~1.35 (22H, m, H-4~12), 0.88 (3H, t,  $J=6.9$  Hz, H-15);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 179.9 (C-1), 34.1 (C-2), 32.1 (C-3), 29.2~29.9 (C-4~12), 24.8 (C-13), 22.9 (C-14), 14.3 (C-15)。上述数据与文献报道<sup>[13]</sup>一致, 因此鉴定化合物 **3** 为十五烷酸。

化合物 **4**: 白色粉末,  $C_{17}H_{34}O_2$ , ESI-MS  $m/z$ : 269  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 2.34 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2), 1.64 (2H, q,  $J=7.5$  Hz, H-3), 1.16~1.45 (26H, m, H-4~14), 0.88 (3H, t,  $J=6.6$  Hz, H-17);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 180.8 (C-1), 34.3 (C-2), 32.1 (C-3), 29.2~29.9 (C-4~14), 24.8 (C-15), 22.9 (C-16), 14.3 (C-17)。上述数据与文献报道<sup>[14]</sup>一致, 因此鉴定化合物 **4** 为十七烷酸。

化合物 **5**: 白色片状结晶,  $C_{20}H_{40}O_2$ , ESI-MS  $m/z$ : 311  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 2.35 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2), 1.64 (2H, m, H-3), 1.20~1.34 (32H, m, H-4~19), 0.88 (3H, t,  $J=6.9$  Hz, H-20);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 179.8 (C-1), 34.1 (C-2), 32.1 (C-3), 29.2~29.9 (C-4~17), 24.8 (C-18), 22.9 (C-19), 14.3 (C-20)。上述数据与文献报道<sup>[15]</sup>一致, 因此鉴定化合物 **5** 为二十烷酸。

化合物 **6**: 无色油状物,  $C_{32}H_{62}O_2$ , ESI-MS  $m/z$ : 477  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.33 (1H, tq,  $J=7.1, 1.3$  Hz, H-2'), 4.59 (1H, d,  $J=7.1$  Hz, H-1'), 2.27 (2H, t,  $J=7.1$  Hz, H-2), 2.00 (2H, t,  $J=7.1$  Hz, H-4'), 1.62 (2H, t,  $J=7.1$  Hz, H-7), 1.50 (1H, m, H-11), 1.41 (2H, m, H-9), 1.38 (2H, m, H-6, H-8), 1.28 (2H, m, H-3), 1.25~1.26 (20H, m, H-5'~14'), 1.22 (2H, m, H-4), 1.15 (2H, m, H-5), 1.08 (2H, m, H-10), 0.88 (3H, d,  $J=6.4$  Hz,  $CH_3-6$ ), 0.86 (6H, d,  $J=6.8$  Hz,  $CH_3-11 \times 2$ ), 0.86 (3H, t,  $J=6.8$  Hz, H-16'), 0.84 (3H, d,  $J=6.8$  Hz,  $CH_3-8$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 174.1 (C-1), 142.8 (C-3'), 118.3 (C-2'), 61.4 (C-1'), 40.0 (C-4'), 39.5 (C-15'), 37.6 (C-9), 37.5 (C-14'), 37.5

(C-13'), 36.8 (C-10), 34.6 (C-2), 33.0 (C-8), 32.8 (C-6), 32.1 (C-4), 29.9 (C-12'), 29.8 (C-11'), 29.8 (C-10'), 29.6 (C-9'), 29.5 (C-8'), 29.4 (C-7'), 29.3 (C-6'), 28.1 (C-11), 25.2 (C-7), 25.0 (C-3), 24.6 (C-5'), 22.9 (C-6), 22.8 (C-5), 19.9 (C-11), 19.9 (C-12), 16.5 (C-3'), 14.3 (C-8)。上述数据与文献报道<sup>[16]</sup>一致, 因此鉴定化合物 **6** 为 balansenate I。

化合物 **7**: 无色油状物,  $C_{11}H_{20}O_4$ , ESI-MS  $m/z$ : 215  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 3.65 (6H, s,  $-OCH_3 \times 2$ ), 2.32 (4H, t,  $J=7.4$  Hz, H-2, H-8), 1.60 (4H, p,  $J=7.3$  Hz, H-3, H-7), 1.32 (6H, q,  $J=4.0$  Hz, H-4~6);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 176.0 (C-1, C-9), 52.0 ( $-OCH_3 \times 2$ ), 34.7 (C-2, C-8), 30.0 (C-4~6), 26.0 (C-3, C-7)。上述数据与文献报道<sup>[17]</sup>一致, 因此鉴定化合物 **7** 为壬二酸二甲酯。

化合物 **8**: 黄色油状物,  $C_{19}H_{32}O_2$ , ESI-MS  $m/z$ : 291  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.28~5.43 (6H, m, H-9~10, H-12~13, H-15~16), 3.66 (3H, s,  $OCH_3$ ), 0.97 (3H, t,  $J=7.5$  Hz, H-18);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 174.5 (C-1), 132.1 (C-16), 130.4 (C-9), 128.4 (C-12), 128.4 (C-13), 127.9 (C-10), 127.3 (C-15), 51.6 ( $-OCH_3$ ), 34.3 (C-2), 29.9 (C-7), 29.3 (C-6), 29.3 (C-5), 29.2 (C-4), 27.4 (C-8), 25.8 (C-11), 25.7 (C-14), 25.1 (C-3), 20.7 (C-17), 14.4 (C-18)。上述数据与文献报道<sup>[18]</sup>一致, 因此鉴定化合物 **8** 为  $\alpha$ -亚麻酸甲酯。

化合物 **9**: 白色鳞片状结晶,  $C_{28}H_{58}O$ , ESI-MS  $m/z$ : 409  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.52 (2H, t,  $J=6.8$  Hz, H-1), 1.47 (2H, p,  $J=6.8$  Hz, H-2), 1.10~1.37 (50H, m, H-3~27), 0.81 (3H, t,  $J=6.8$  Hz, H-28);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 62.6 (C-1), 32.6 (C-2), 31.9 (C-26), 25.8 (C-3), 29.4~29.7 (C-3~25), 22.7 (C-27), 14.1 (C-28)。上述数据与文献报道<sup>[19]</sup>一致, 因此鉴定化合物 **9** 为二十八烷醇。

化合物 **10**: 白色粉末,  $C_{16}H_{32}O_2$ , ESI-MS  $m/z$ : 255  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 2.34 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2), 1.62 (2H, p,  $J=7.5$  Hz, H-3), 0.87 (3H, t,  $J=6.9$  Hz, H-16);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 180.4 (C-1), 34.2 (C-2), 32.1 (C-3), 29.9 (C-4), 29.8 (C-5~9), 29.6 (C-10), 29.5 (C-11), 29.4 (C-12), 29.2 (C-13), 24.8 (C-14), 22.9 (C-15), 14.3 (C-16)。上述

数据与文献报道<sup>[20]</sup>一致,因此鉴定化合物 **10** 为十六烷酸。

化合物 **11**: 白色针晶,  $C_{29}H_{48}O$ , ESI-MS  $m/z$ : 411  $[M-H]^-$ 。  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.34 (1H, d,  $J=5.4$  Hz, H-6), 5.14 (1H, dd,  $J=15.2, 8.7$  Hz, H-22), 5.01 (1H, dd,  $J=15.2, 8.7$  Hz, H-23), 0.97 (3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-21), 0.87 (3H, t,  $J=7.0$  Hz, H-29), 0.84 (3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-26), 0.81 (3H, d,  $J=4.4$  Hz, H-27), 0.80 (3H, s, H-19), 0.69 (3H, s, H-18);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 140.8 (C-5), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.9 (C-14), 56.0 (C-17), 51.3 (C-24), 50.2 (C-9), 42.3 (C-13), 42.2 (C-4), 40.5 (C-20), 39.7 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 32.0 (C-25), 31.9 (C-7, C-8), 31.6 (C-2), 28.9 (C-16), 25.4 (C-28), 24.4 (C-15), 21.2 (C-21), 21.1 (C-11, C-26), 19.4 (C-19), 19.0 (C-27), 12.3 (C-29), 12.1 (C-18)。上述数据与文献报道<sup>[21]</sup>一致,因此鉴定化合物 **11** 为甾醇。

化合物 **12**: 白色鳞片状结晶,  $C_{35}H_{58}O_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 573  $[M-H]^-$ 。  $^1H$  NMR (400 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 5.16 (1H, dd,  $J=15.4, 8.4$  Hz, H-23), 5.11 (1H, s, H-7), 5.01 (1H, dd,  $J=15.4, 8.4$  Hz, H-22), 4.93 (1H, d,  $J=8.6$  Hz, H-1'), 4.45 (2H, m, H-3', H-4'), 4.20 (1H, d,  $J=7.7$  Hz, H-2'), 4.13 (1H, m, H-5'), 3.63 (1H, d,  $J=11.6$  Hz, H-6'), 3.16 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, d,  $J=8.5$  Hz, 21- $CH_3$ ), 0.90 (3H, d,  $J=6.6$  Hz, 29- $CH_3$ ), 0.82 (3H, d,  $J=6.8$  Hz, 26- $CH_3$ ), 0.80 (3H, d,  $J=6.8$  Hz, 27- $CH_3$ ), 0.73 (3H, s, 19- $CH_3$ ), 0.50 (3H, s, 18- $CH_3$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 139.0 (C-8), 138.3 (C-22), 130.0 (C-23), 117.1 (C-7), 101.4 (C-1'), 79.5 (C-3), 76.8 (C-5'), 76.6 (C-3'), 76.1 (C-2'), 73.3 (C-4'), 62.5 (C-6'), 56.1 (C-17), 54.8 (C-14), 50.5 (C-24), 49.5 (C-9), 45.0 (C-13), 41.7 (C-5), 38.2 (C-12), 37.3 (C-1), 36.7 (C-20), 36.7 (C-4), 36.1 (C-10), 33.7 (C-25), 31.2 (C-20), 29.1 (C-2), 29.1 (C-6), 28.5 (C-16), 26.4 (C-28), 23.8 (C-15), 22.4 (C-11), 21.0 (C-26), 20.8 (C-21), 19.8 (C-27), 12.7 (C-19), 12.0 (C-29), 11.7 (C-18)。上述数据与文献报道<sup>[22]</sup>一致,因此鉴定化合物 **12** 为  $\alpha$ -甾醇-3-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 白色粉末,  $C_{35}H_{58}O_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 573  $[M-H]^-$ 。  $^1H$  NMR (400 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 5.29 (1H, s,

H-6), 4.87 (1H, d,  $J=4.5$  Hz, H-23), 4.85 (1H, d,  $J=4.5$  Hz, H-22), 4.19 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, H-1), 3.61 (1H, m, H-3), 0.97 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, d,  $J=6.3$  Hz, H-21), 0.79 (6H, d,  $J=6.7$  Hz, H-26, H-27), 0.63 (3H, t,  $J=8.2$  Hz, H-29);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 140.5 (C-5), 138.1 (C-22), 128.9 (C-23), 121.2 (C-6), 100.9 (C-1'), 77.0 (C-3), 76.8 (C-3'), 73.5 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.1 (C-6'), 56.3 (C-14), 56.2 (C-17), 55.4 (C-5'), 50.7 (C-9), 49.7 (C-24), 45.2 (C-13), 41.8 (C-20), 41.8 (C-12), 38.4 (C-4), 36.9 (C-1), 36.3 (C-10), 33.9 (C-25), 31.4 (C-7), 31.4 (C-8), 29.3 (C-2), 29.3 (C-16), 25.0 (C-28), 24.9 (C-15), 22.7 (C-11), 21.2 (C-21), 21.0 (C-27), 21.0 (C-19), 19.8 (C-26), 12.0 (C-18), 11.8 (C-29)。上述数据与文献报道<sup>[23]</sup>一致,因此鉴定化合物 **13** 为甾醇-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末,  $C_{29}H_{50}O$ , ESI-MS  $m/z$ : 413  $[M-H]^-$ 。  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.35 (1H, m, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 2.27 (1H, m, H-25), 2.19 (2H, m, H-4), 1.71 (1H, m, H-17), 1.25 (1H, m, H-14), 1.24 (1H, m, H-9), 1.21 (1H, m, H-8), 1.12 (1H, m, H-24), 0.99 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d,  $J=6.8$  Hz, H-21), 0.82 (3H, d,  $J=6.9$  Hz, H-26), 0.80 (3H, d,  $J=6.9$  Hz, H-27), 0.67 (3H, s, H-18);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 141.1 (C-5), 122.1 (C-6), 72.1 (C-3), 57.2 (C-17), 56.4 (C-14), 51.6 (C-9), 46.1 (C-24), 42.7 (C-13), 42.6 (C-4), 40.1 (C-12), 37.6 (C-1), 36.9 (C-10), 36.5 (C-20), 34.3 (C-22), 32.3 (C-8), 32.2 (C-7), 32.0 (C-2), 29.4 (C-2), 28.6 (C-25), 28.6 (C-16), 24.7 (C-23), 23.4 (C-15), 21.4 (C-28), 20.2 (C-18), 19.8 (C-11), 19.4 (C-26), 19.3 (C-19), 19.2 (C-27), 12.4 (C-21), 12.2 (C-29)。上述数据与文献报道<sup>[24]</sup>一致,因此鉴定化合物 **14** 为  $\beta$ -甾醇。

#### 4 抗炎活性筛选

一氧化氮(nitric oxide, NO)具有广泛而重要的生物学调控功能, 当免疫细胞受 LPS 等炎症介质刺激时诱导型 NO 合成酶被激活, 从而合成大量的 NO, 进而诱导炎症损伤。因此, 抑制 NO 生成是抗炎活性的直接指标。

RAW264.7 细胞使用 DMEM 完全培养基, 置于 37  $^{\circ}C$ 、5%  $CO_2$  培养箱中培养。取对数生长期的细胞



接种至 96 孔板( $1 \times 10^5$  个/孔),设置正常对照组、模型组(LPS)、阳性对照组(L-NMMA)、单体化合物组。加入 LPS( $1 \mu\text{g/mL}$ )对细胞进行刺激,同时加入阳性药或待测单体化合物( $50 \mu\text{M}$ ),培养 24 h,收集细胞上清液,使用 NO 检测试剂盒,在 570 nm 下测定吸光值。以 MTS 测定细胞存活率,排除化合物对细胞毒的影响。

结果显示,在  $50 \mu\text{M}$  浓度下,阳性药 L-NMMA 的 NO 生成抑制率为  $(52.01 \pm 1.96)\%$ ,化合物 **8**、**12** 的 NO 生成抑制率分别为  $(87.46 \pm 2.00)\%$ 、 $(1.32 \pm 1.30)\%$ 。

## 5 结果与讨论

本研究从白背叶楸木乙酸乙酯部位中分离纯化得到 14 个化合物,化合物 **1~8**、**11~14** 均为首次从该植物中分离得到,其中,化合物 **1~8**、**11~13** 为首次从楸木属植物中分离得到,化合物 **2~7**、**12~13** 为首次从五加科植物中分离得到。体外抗炎活性筛选发现,化合物 **8** 在  $50 \mu\text{M}$  浓度下的 NO 生成抑制率为  $(87.46 \pm 2.00)\%$ ,抗炎效果优于阳性对照 L-NMMA,但其具体机制还需要进一步探索。文章进一步丰富了白背叶楸木的化学成分,可为后期抗炎药物的开发提供基础。

## 参考文献:

- [1] 陈红波,李铭,段安. 傣族药食两用植物的调查研究[J]. 云南中医中药杂志,2013,34(2):73-75.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1978:15-54.
- [3] 金攀,向阳,曾卫,等. 棘茎楸木抗风湿性疾病的研究进展[J]. 风湿病与关节炎,2015,4(10):53-56.
- [4] 周重楚,孙晓波,刘威,等. 龙牙楸木总甙的抗炎作用[J]. 中国药理学与毒理学杂志,1991,5(1):30-33.
- [5] 徐岩,鲁绍华,雷影,等. 龙牙楸木果实水煎液对小鼠降血糖作用的实验研究[J]. 吉林农业,2018,12(23):70-71.
- [6] ZHANG Y,MA Z,HU C,et al. Cytotoxic triterpene saponins from the leaves of *Aralia elata*[J]. Fitoterapia,2012(4):83.
- [7] WANG R Y,YANG M H,WANG M,et al. Total saponins of *Aralia elata*(Miq) Seem alleviate calcium homeostasis imbalance and endoplasmic reticulum stress-related apoptosis induced by myocardial ischemia/reperfusion injury [J]. Cell Physiol Biochem,2018,50(1):121-124.
- [8] 王桂芝,周重楚. 长白楸木醇提物的药理研究 II. 对中枢神经系统的影响[J]. 中草药,1986,17(1):25-27.
- [9] 尹芃程,王亭,钱海珊,等. 白背叶楸木化学成分研究[J]. 中成药,2022,44(11):3522-3525.
- [10] 尹芃程,王志尧,王亭,等. 白背叶楸木各部位挥发油成分及抗氧化活性研究[J]. 中国食品添加剂,2022,33(8):170-179.
- [11] 舒朋华,唐荣平,李军萍,等. 禹白附化学成分研究[J]. 时珍国医国药,2019,30(5):1058-1060.
- [12] CHUNG I M,HAHN S J,AHMAD A. Confirmation of potential herbicidal agents in hulls of rice,*Oryza sativa* [J]. J Chem Ecol,2005,31(6):1339-1352.
- [13] 龚小妹,王硕,周小雷,等. 西瓜藤的化学成分研究(II) [J]. 中药材,2013,36(10):1614-1616.
- [14] 龚邦,战凯璇,周雨华,等. 沙蓬地上部分化学成分的分离与鉴定(I) [J]. 中国现代中药,2012,14(10):7-11.
- [15] 申向荣,张德志. 枳椇子石油醚部位的化学成分研究[J]. 广东药学院学报,2006,22(6):594-595.
- [16] TSAI Y H,CHEN I S,TSAI I L. New long-chain esters and adenine analogs from the leaves of formosan *Bridelia balansae*[J]. Helv Chim Acta,2003,86(7):2452-2457.
- [17] BRUNOW G,STICK R V,SYRJANEN K,et al. A synthesis of(Z)-octadec-9-enedioic acid[J]. Aust J Chem,1995,48:1893-1897.
- [18] 叶江海,李继新,徐君,等. 黔产细锥香茶菜中化学成分的研究[J]. 中草药,2018,49(13):2972-2977.
- [19] 李作平,张嫚丽,刘伟娜,等. 合欢花化学成分的研究(II) [J]. 天然产物研究与开发,2005,29(5):56-58.
- [20] 刘桂艳,马双成,郑健,等. 深绿山龙眼种子化学成分研究(I) [J]. 中草药,2005(6):814-817.
- [21] 张倩. 芭蕉根、芭蕉花和南湖菱活性成分研究[D]. 开封:河南大学,2011.
- [22] 宋延秋,张厚. 铁脚草的化学成分研究[J]. 中医学报,2014,29(5):698-701.
- [23] 车勇,李松涛,张永清. 酸枣根的化学成分研究(英文) [J]. 林产化学与工业,2012,32(4):83-86.
- [24] 蔡瑾,王林祥,张子怡,等. 1 株药用红树内生真菌 *Talaromyces flavus* TGGP34 次级代谢产物及其活性研究 [J]. 中国海洋药物,2021,40(6):37-43.

(收稿日期:2023-01-12)