

鸭脚木化学成分研究

陶曙红¹, 曾凡林^{1,2}, 陈艳芬¹, 沈志滨^{1*}

1. 广东药学院中药学院, 广东 广州 510006

2. 广东省食品药品职业技术学校, 广东 广州 510663

摘要: 目的 研究鸭脚木 *Schefflera octophylla* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 和半制备 HPLC 等柱色谱分离手段进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定其结构。结果 从鸭脚木中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 2 α ,3 β ,23 α -三羟基乌索-12-烯-28-酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖酯(1)、3 α -羟基乌索-12-烯-23,28-二酸-28-*O*- α -L-鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯(2)、积雪草苷(3)、葵醇(4)、十八烷醇(5)、二十四烷酸(6)、二十八烷酸(7)、十六烷酸(8)、异香草醛(9)、香草醛(10)、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮(11)。结论 化合物 1 为首次从鹅掌柴属植物中分离得到, 4~11 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 鹅掌柴属; 鸭脚木; 2 α ,3 β ,23 α -三羟基乌索-12-烯-28-酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖酯; 葵醇; 异香草醛

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)21-3151-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.21.004

Chemical constituents from roots of *Schefflera octophylla*

TAO Shu-hong¹, ZENG Fan-lin^{1,2}, CHEN Yan-fen¹, SHEN Zhi-bin¹

1. School of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou, 510006, China

2. Guangdong Food and Drug Vocational-Technical School, Guangzhou, 510663, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Schefflera octophylla*. **Methods** The constituents were isolated and purified by repeated column chromatography on silica, Sephadex LH-20 gel, and HPLC. Their structures were elucidated by spectral analysis. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as 2 α ,3 β ,23 α -trihydroxy-urs-12-ene-28-oic acid-28-*O*- β -D-glucopyranoside (1), 3 α -hydroxy-urs-12-ene-23,28-dioic acid 28-*O*- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (2), asiaticoside (3), decanol (4), octadecanol (5), lignoceric acid (6), octacosanoic acid (7), hexadecanoic acid (8), isovanillin (9), vanillin (10), and 2-hydroxy-4-(octyloxy) benzophenone (11). **Conclusion** Compound 1 is isolated from the plants of *Schefflera* J. R. G. Forst. for the first time and compounds 4—11 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Schefflera* J. R. G. Forst.; *Schefflera octophylla* (Lour.) Harms; 2 α ,3 β ,23 α -trihydroxy-urs-12-ene-28-oic acid-28-*O*- β -D-glucopyranoside; decanol; isovanillin

鸭脚木为五加科(Araliaceae)鹅掌柴属 *Schefflera* J. R. G. Forst. 植物鸭脚木 *Schefflera octophylla* (Lour.) Harms, 该植物根皮及树皮可入药, 其味苦, 性平, 祛风除湿、活血止痛, 主治风湿痹痛、跌打骨折、外伤出血, 我国民间多用于治疗风湿骨痛、跌打肿痛、驳骨止血、咽喉肿痛等^[1]。五环三萜及其苷类为鹅掌柴属植物主要成分类型^[2], 已从中分离得到 40 多个三萜类化合物^[3-9]。本课题组前期对鸭脚木抗炎镇痛活性的研究结果显示其乙醇提取物

的氯仿和水不溶解部分为其活性部位, 同时, 氯仿部位还显示具有抗类风湿关节炎作用。因此, 本实验对氯仿和水不溶解部分进行了化学成分研究, 以揭示其药效物质基础, 从中分离得到 11 个化合物, 其中 3 个三萜类化合物、5 个脂肪族化合物及 3 个芳香化合物。通过理化性质和波谱学数据分析鉴定为 2 α ,3 β ,23 α -三羟基乌索-12-烯-28-酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖酯(2 α ,3 β ,23 α -trihydroxy-urs-12-ene-28-oic acid-28-*O*- β -D-glucopyranoside, 1)、3 α -羟基乌索-

收稿日期: 2015-07-27

基金项目: 广州市科技厅资助项目(12A062131631)

*通信作者 沈志滨, 女, 博士, 教授, 研究方向为中药新药研发和质量控制。Tel: 13724866019 E-mail: szb8113@126.com

12-烯-23,28-二酸-28-*O*- α -*L*-鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖酯 [3 α -hydroxy-urs-12-ene-23,28-dioic acid 28-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside, 2]、积雪草苷(asiaticoside, 3)、癸醇(decanol, 4)、十八烷醇(octadecanol, 5)、二十四烷酸(lignoceric acid, 6)、二十八烷酸(octacosanoic acid, 7)、十六烷酸(hexadecanoic acid, 8)、异香草醛(isovanillin, 9)、香草醛(vanillin, 10)、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮[2-hydroxy-4-(octyloxy) benzophenone, 11]。其中, 化合物1为首次从鹅掌柴属植物中分离得到, 4~11为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-500 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker); JEOLJMS-700 型质谱仪(日本 JEOL); X-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正); 半制备型液相色谱仪 322 型(Gilson); 柱色谱及薄层色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech); 其他试剂均为分析纯。

药材购自广州清平药材市场, 经广东药学院中药学院刘基柱副教授鉴定为五加科鹅掌柴属植物鸭脚木 *Schefflera octophylla* (Lour.) Harms, 标本(TCMS002)存放于广东药学院中药学院 435 室。

2 提取与分离

取鸭脚木药材 23 kg, 粉碎, 加 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 滤过, 减压回收溶剂, 得乙醇提取物 920 g。取乙醇提取物 730 g, 将其用水分散, 并依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到氯仿部位 365 g 和水不溶解部分 150 g。

氯仿部位经硅胶柱色谱分离, 依次用石油醚-醋酸乙酯(100:0 $\rightarrow$ 7:3)、氯仿-甲醇(9:1 $\rightarrow$ 7:3)梯度洗脱, 得到 4 个流分(Fr. A~D)。Fr. A、B、C 3 个流分经反复硅胶柱分离, Fr. A 以石油醚-醋酸乙酯(100:0 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 将收集到的第 2 个组分再经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(99:1 $\rightarrow$ 7:3)梯度洗脱, 得到化合物 6 (90 mg); Fr. B 经石油醚-醋酸乙酯(95:5 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱得到 2 个组分, 其中一个组分再用石油醚-醋酸乙酯(95:5 $\rightarrow$ 7:3)梯度洗脱, 得到化合物 4 (13 mg) 和 7 (12 mg); Fr. C 经石油醚-醋酸乙酯(9:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱得到 3 个组分, 组分 2 经石油醚-醋酸乙酯(9:1 $\rightarrow$ 7:3)梯度洗脱, 得化合物 5 (30 mg)、11 (14 mg)、

8 (19 mg); 组分 3 经石油醚-醋酸乙酯(9:1 $\rightarrow$ 7:3)梯度洗脱, 得化合物 9 (18 mg)、10 (15 mg)。

水不溶解部分用硅胶柱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱(95:5 $\rightarrow$ 1:1), 得到 3 个流分(Fr. E~G)。Fr. F 和 Fr. G 先经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱, 氯仿-甲醇(1:1)洗脱, 最后经 HPLC 分离(甲醇-水 7:3), 得到化合物 1 (5 mg)、2 (10 mg) 和 3 (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.87 (3H, *J* = 6.2 Hz, H-30), 0.91 (3H, *d*, *J* = 6.5 Hz, H-29), 1.07 (3H, *s*, H-27), 1.09 (3H, *s*, H-26), 1.10 (3H, *s*, H-24), 1.20 (3H, *s*, H-25), 6.29 (1H, *d*, *J* = 8.0 Hz, Glc-H-1'); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) 数据见表 1。根据波谱数据并与文献对照^[10], 鉴定化合物 1 为 2 α ,3 β ,23 α -三羟基乌索-12-烯-28-酸-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖酯。

化合物 2: 无色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 0.81 (3H, *d*, *J* = 6.4 Hz, H-30), 0.85 (3H, *d*, *J* = 6.6 Hz, H-29), 0.94 (3H, *s*, H-27), 1.02 (3H, *s*, H-26), 1.06 (3H, *s*, H-24), 1.22 (3H, *s*, H-25), 1.70 (3H, *d*, *J* = 6.0 Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。根据波谱数据并与文献对照^[9], 鉴定化合物 2 为 3 α -羟基乌索-12-烯-23,28-二酸-28-*O*- α -*L*-鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖酯。

化合物 3: 无色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.87 (3H, *d*, *J* = 6.3 Hz, H-30), 0.89 (3H, *d*, *J* = 6.0 Hz, H-29), 1.06 (3H, *s*, H-27), 1.07 (3H, *s*, H-26), 1.11 (3H, *s*, H-24), 1.18 (3H, *s*, H-25), 1.69 (3H, *d*, *J* = 6.5 Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) 数据见表 1。根据波谱数据并与文献对照^[9], 鉴定化合物 3 为积雪草苷。

化合物 4: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.88 (3H, *t*, *J* = 6.5 Hz, H-10), 1.25 (14H, *brs*, 7 $\times$ CH₂), 1.55 (2H, *m*, H-2), 3.64 (2H, *t*, *J* = 7.0 Hz, H-1); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 63.3 (C-1), 33.0 (C-2), 25.9 (C-3), 29.0~32.1 (C-4~8), 22.9 (C-9), 14.3 (C-10)。¹³C-NMR 谱数据与文献报道一致^[11-12], 故鉴定化合物 4 为葵醇。

化合物 5: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.88 (3H, *t*, *J* = 6.5 Hz, H-18), 1.25 (30H, *brs*, 15 $\times$ CH₂), 1.55 (2H, *m*, H-2), 3.64 (2H, *t*, *J* = 6.5

表1 化合物1~3的碳谱数据 (125 MHz)
Table 1 ^{13}C -NMR (125 MHz) data of compounds 1—3

碳位	1 ^a	2 ^b	3 ^a	碳位	1 ^a	2 ^b	3 ^a	碳位	1 ^a	2 ^b	3 ^a
1	45.3	31.6	47.8	16	22.1	24.1	24.4	Glc-1'	94.0	94.0	95.4
2	67.2	27.6	68.7	17	46.3	48.4	48.2	2'	72.4	72.0	73.8
3	77.2	73.5	78.5	18	51.6	52.3	53.0	3'	76.5	75.1	77.7
4	40.5	50.8	43.4	19	37.6	39.6	39.1	4'	69.5	70.6	70.8
5	46.1	43.5	48.2	20	37.4	38.5	38.9	5'	77.5	75.1	77.0
6	16.8	20.5	18.3	21	29.0	29.9	30.6	6'	60.6	69.4	69.2
7	31.3	32.4	32.9	22	34.7	36.0	36.6	Glc-1''		102.6	104.8
8	38.3	40.7	40.0	23	64.8	178.7	66.3	2''		73.5	75.2
9	46.3	48.2	47.9	24	12.6	19.8	14.2	3''		75.1	78.0
10	36.7	38.2	38.1	25	15.9	14.7	17.4	4''		77.7	78.6
11	21.9	23.6	23.6	26	15.7	16.1	17.6	5''		76.2	76.3
12	124.4	125.3	125.8	27	22.0	22.3	23.6	6''		60.1	61.1
13	136.8	137.5	138.3	28	174.5	176.2	176.1	Rha-1'''		101.1	102.5
14	41.9	41.7	42.3	29	16.1	16.1	17.1	2'''		71.9	72.4
15	26.6	29.8	28.5	30	19.5	20.8	21.0	3'''		71.9	72.6
								4'''		73.5	73.6
								5'''		68.8	70.1
								6'''		18.5	18.3

^a在 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 中测试, ^b在 CD_3OD 中测试

^adetermined in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, ^bdetermined in CD_3OD

Hz, H-1); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 62.6 (C-1), 32.4 (C-2), 25.3 (C-3), 28.9~31.5 (C-4~16), 22.3 (C-17), 13.7 (C-18)。 ^{13}C -NMR 数据与文献报道一致^[11-12], 故鉴定化合物 **5** 为十八烷醇。

化合物 **6**: 白色粉末。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-24), 1.25 (40 H, m, $20 \times \text{CH}_2$), 1.63 (2H, m, H-3), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 180.0 (C-1), 34.0 (C-2), 24.7 (C-3), 29.1~31.6 (C-4~22), 22.7 (C-23), 14.1 (C-24)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为二十四烷酸。

化合物 **7**: 白色粉末。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (3H, t, $J = 8.0$ Hz, H-28), 1.25 (48H, brs, $24 \times \text{CH}_2$), 1.63 (2H, m, H-3), 2.34 (2H, t, $J = 9.0$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.7 (C-1), 33.7 (C-2), 24.7 (C-3), 28.3~31.9 (C-4~26), 22.7 (C-27), 14.1 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为二十八烷酸。

化合物 **8**: 白色粉末。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-16), 1.25 (24H,

m, $12 \times \text{CH}_2$), 1.62 (2H, m, H-3), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 180.0 (C-1), 33.7 (C-2), 24.3 (C-3), 28.6~31.5 (C-4~14), 22.3 (C-15), 13.8 (C-16)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为十六烷酸。

化合物 **9**: 无色针晶(氯仿-甲醇)。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.97 (1H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.19 (1H, s, $-\text{OH}$), 7.04 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-5), 7.42 (2H, m, H-2, 6), 9.83 (1H, s, $-\text{CHO}$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 191.1 ($-\text{CHO}$), 130.1 (C-1), 108.9 (C-2), 147.3 (C-3), 151.9 (C-4), 114.6 (C-5), 127.8 (C-6), 56.4 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[15-16], 鉴定化合物 **9** 鉴定为异香草醛。

化合物 **10**: 无色针晶(氯仿-甲醇)。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.97 (1H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.32 (1H, s, $-\text{OH}$), 7.04 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.43 (2H, m, H-2, 6), 9.83 (1H, s, $-\text{CHO}$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 191.1 ($-\text{CHO}$), 130.1 (C-1), 109.0 (C-2), 147.4 (C-3), 151.9 (C-4), 114.6 (C-5), 127.8 (C-6), 56.3 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[17], 鉴定

化合物 **10** 为香草醛。

化合物 **11**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.89 (3H, t, *J* = 8.5 Hz, H-8''), 1.31 (10H, m, 5×CH₂), 1.80 (2H, m, H-2''), 4.01 (2H, t, *J* = 8.0 Hz, H-1''), 6.39 (1H, dd, *J* = 3.0, 11.0 Hz, H-5'), 6.50 (2H, d, *J* = 3.0 Hz, H-3'), 7.49 (3H, m, H-3, 5, 6'), 7.53 (1H, m, H-4), 7.62 (2H, m, H-2, 6), 12.67 (1H, s, -OH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 138.5 (C-1), 129.0 (C-2, 6), 128.4 (C-3, 5), 131.6 (C-4), 200.1 (C-7), 113.1 (C-1'), 166.4 (C-2'), 101.7 (C-3'), 166.0 (C-4'), 108.0 (C-5'), 135.4 (C-6'), 68.7 (C-1''), 32.0 (C-2''), 26.1~29.4 (C-3''~6''), 22.8 (C-7''), 14.3 (C-8'')。以上数据与文献报道^[18]及 SDBS 数据库^[19]对照, 化合物 **11** 鉴定为 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮。

参考文献

- [1] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001.
- [2] 郭夫江, 李援朝. 鹅掌柴属植物化学研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(5): 873-877.
- [3] Kitajima J, Tanaka Y. Two new triterpenoid glycosides from the leaves of *Schefflera octophylla* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(10): 2727-2730.
- [4] Kitajima J, Shindo M, Tanaka Y. Two new triterpenoid sulfates from the leaves of *Schefflera octophylla* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(3): 714-716.
- [5] Sung T V, Steglich W, Adam G. Triterpene glycosides from *Schefflera octophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(7): 2349-2356.
- [6] Sung T V, Adam G. A sulphated triterpenoid saponin from *Schefflera octophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(8): 2717-2720.
- [7] Sung T V, Adam G. An acetylated bidesmosidic saponin from *Schefflera Octophylla* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(4): 503-505.
- [8] Sung T V, Lavaud C, Porzel A, et al. Triterpenoids and their glycosides from the bark of *Schefflera octophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(1): 227-231.
- [9] Maeda C, Ohtani K, Kasai R, et al. Oleanane and ursane glycosides from *Schefflera octophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(4): 1131-1137.
- [10] 刘 瑜, 赵余庆. 积雪草化学成分的研究 [J]. 中国现代中药, 2008, 10(3): 7-9.
- [11] Bascetta E, Gunstone F. ¹³C chemical shift of long-chain epoxides, alcohols and hydroperoxides [J]. *Chem Physics Lipids*, 1985, 36(3): 253-261.
- [12] 余梅燕. 八宝景天叶的化学成分及生物活性研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2013.
- [13] 张 锐, 熊绍光, 刘建群, 等. 竹根的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2011, 22(4): 793-794.
- [14] Yang N Y, Wang L Y, Zhang Y W. Immunological activities of components from leaves of *Liriodendron chinensis* [J]. *Chin Herb Med*, 2015, 7(3): 279-282.
- [15] 华燕青, 李广泽, 陈安良. 藁本中杀虫活性成分的分离与鉴定 [J]. 西北农林科技大学学报, 2004, 32(增刊): 54-56.
- [16] 王 峰, 方振峰. 安息香化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(17): 89-92.
- [17] 阮 鸣, 孔令义, 罗建光. 冠心宁注射液的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(13): 1838-1844.
- [18] 范 平, 董庆鑫, 李鸿图, 等. UV-531 的改进合成法 [J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 1995, 22(3): 7-10.
- [19] Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) [DB/OL]. http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi. 2015-01-06.