

变叶树参根醋酸乙酯部位化学成分研究

李陆军¹, 宋 杰^{2*}, 冯丽彬¹

1. 黑龙江中医药大学附属第一医院, 黑龙江 哈尔滨 150040

2. 北京协和制药二厂, 北京 102600

摘 要: 目的 研究五加科树参属植物变叶树参 *Dendropanax proteus* 根醋酸乙酯部位的化学成分。方法 利用硅胶和 Sephadex LH-20 等色谱技术进行分离纯化, 根据 NMR、MS 等波谱数据和理化性质鉴定化合物结构。结果 从变叶树参根 95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分离鉴定了 6 个化合物, 分别为 3,5-二甲氧基-4-羟基反式桂皮醛 (1)、3-甲氧基-4-羟基反式桂皮醛 (2)、香草酸 (3)、香草醛 (4)、壬二酸 (5) 和 β -谷甾醇 (6)。结论 化合物 1~5 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 变叶树参; 3,5-二甲氧基-4-羟基反式桂皮醛; 3-甲氧基-4-羟基反式桂皮醛; 香草醛; 香草酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2013)02-0144-03

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2013.02.010

Chemical constituents in ethyl acetate fraction from roots of *Dendropanax proteus*

LI Lu-jun¹, SONG Jie², FENG Li-bin¹

1. The First Affiliated Hospital of Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China

2. Beijing Union Second Pharmaceutical Factory, Beijing 102600, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Dendropanax proteus*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were identified on the basis of spectroscopic data, such as NMR, MS, and physicochemical properties. **Results** Six compounds were isolated from the ethyl acetate fraction in 95% EtOH extract of *D. proteus* and identified as 3,5-dimethoxy-4-hydroxy-(*E*)-cinnamaldehyde (1), 3-methoxy-4-hydroxy-(*E*)-cinnamaldehyde (2), vanillic acid (3), vanillin (4), 1,9-nonanedioic acid (5), and β -sitosterol (6). **Conclusion** Compounds 1—5 are isolated from the plants of this genus for the first time.

Key words: *Dendropanax proteus* (Champ.) Benth.; 3,5-dimethoxy-4-hydroxy-(*E*)-cinnamaldehyde; 3-methoxy-4-hydroxy-(*E*)-cinnamaldehyde; vanillin; vanillic acid

变叶树参 *Dendropanax proteus* (Champ.) Benth. 为五加科树参属植物, 主要分布于福建、江西、湖南、广东、广西等地, 生于海拔 400~600 m 的山谷溪边较阴湿密林中, 其特点是叶二型或多型, 叶形变异较大, 其根作半枫荷入药, 为常用民间草药, 又名三层楼, 具有祛风除湿、活血通络功效, 用于风湿痹痛、手足酸麻无力、跌打损伤^[1]。树参属植物由于是人参、三七、刺五加等名贵中药的近缘植物, 引起人们的极大研究兴趣, 目前从该属植物中分离鉴定的化学成分主要为多炔类、萜类、皂苷及挥发油等^[2]。为阐明其药效物质基础, 合理开发和利用该植物资源, 本研究对采自广西的变叶树参根的化学成分进行了研究。从其 95%乙醇提取物的醋

酸乙酯萃取部位分离鉴定了 6 个化合物, 分别为 3,5-二甲氧基-4-羟基反式桂皮醛 (1)、3-甲氧基-4-羟基反式桂皮醛 (2)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸 (3)、3-甲氧基-4-羟基苯甲醛 (4)、壬二酸 (5)、 β -谷甾醇 (6), 其中化合物 1~5 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Inova 500 型核磁共振仪 (美国 Varian 公司); Micromass Auto Spec-Ultima ETOF 型质谱仪 (英国 Micromass 公司); Agilent 1100 Series LC-MSD-Trap-SL 型质谱仪 (美国 Agilent 公司); 柱色谱用硅胶 (200~300 目)、薄层硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司)。

收稿日期: 2012-12-20

作者简介: 李陆军 (1971—), 男, 山东陵县人, 副主任药师。Tel: (0451)82123259 E-mail: lilujun7@163.com

*通信作者 宋 杰, 工程师, 研究方向为中药分析。Tel: (010)69208425 E-mail: songjie1990@sohu.com

变叶树参根 2002 年采自广西,由广西柳州市林业局龙光日工程师鉴定为变叶树参 *Dendropanax proteus* (Champ.) Benth. 的干燥根,标本(2002-005)保存于中国医学科学院药物研究所植物标本室。乙醇为医用乙醇,其余试剂为分析纯。

2 提取与分离

变叶树参干燥根 6 kg, 粉碎, 用 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 40 L, 减压浓缩提取液, 得浸膏 319 g。浸膏混悬于水中, 用醋酸乙酯萃取 4 次, 每次 2 L, 回收溶剂后得萃取物 67.6 g。取萃取物 50 g 用硅胶柱色谱分离, 分别用石油醚-醋酸乙酯(100:0、100:5、100:10、100:15、100:20、100:30)、石油醚-丙酮(100:20、100:30、100:40、100:50、0:100)系统梯度洗脱, 每流分收集 1 000 mL, 共收集 120 个流分, 利用 TLC 检识合并相似流分, 得到 I~XII 12 个部位。

部位 V (5.07 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯(100:5~100:15)梯度洗脱得到 5 个组分 E1~E5, 组分 E2 (1.72 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 石油醚-氯仿-甲醇(5:5:1)洗脱, 氯仿-甲醇重结晶, 得化合物 6 (81 mg); 组分 E3 (1.02 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 石油醚-氯仿-甲醇(5:5:1)洗脱, 得化合物 4 (29 mg); 组分 E4 (1.20 g) 用 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 石油醚-氯仿-甲醇(5:5:1)洗脱, 石油醚重结晶, 得化合物 1 (17 mg); 部位 VI (5.36 g) 用硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮(100:5~100:10)洗脱得 6 个组分 F1~F6, 组分 F2 (1.35 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 石油醚-氯仿-甲醇(5:5:1)洗脱, 得化合物 2 (21 mg); 组分 F3 (1.06 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 石油醚-氯仿-甲醇(5:5:1)洗脱, 得化合物 3 (25 mg); 组分 F5 (1.65 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 石油醚-氯仿-甲醇(5:5:1)洗脱, 丙酮重结晶, 得化合物 5 (63 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针状结晶(石油醚)。ESI-MS m/z : 231 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 9.66 (1H, d, $J=8.0$ Hz, CHO), 7.38 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 6.82 (2H, s, H-2、6), 6.61 (1H, dd, $J=16.0$ 、8.0 Hz, H-8), 5.86 (1H, brs, OH), 3.94 (6H, s, 2OCH₃); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ : 193.4 (CHO), 153.1 (C-3、5), 147.4 (C-7), 138.1 (C-4), 126.8 (C-8), 125.6 (C-1),

105.6 (C-2、6), 56.4 (3、5-OCH₃)。以上数据与文献报道^[3]一致, 故鉴定化合物 1 为 3,5-二甲氧基-4-羟基反式桂皮醛。

化合物 2: 淡黄色油状物。EI-MS m/z : 178 $[M]^+$ (100), 149 $[M-CHO]^+$ (75)。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.69 (1H, d, $J=8.0$ Hz, CHO), 7.62 (1H, d, $J=16$ Hz, H-7), 7.43 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2), 7.26 (1H, dd, $J=8.5$ 、1.5 Hz, H-6), 6.96 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 6.71 (1H, dd, $J=16.0$ 、8.0 Hz, H-8), 3.98 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 193.5 (C-9), 153.7 (C-7), 150.5 (C-3), 148.5 (C-4), 127.1 (C-1), 126.7 (C-8), 124.4 (C-6), 115.9 (C-5), 111.2 (C-2), 56.0 (OCH₃)。以上数据与文献报道^[4]一致, 故鉴定为 3-甲氧基-4-羟基反式桂皮醛。

化合物 3: 无色粉末。EI-MS m/z : 168 $[M]^+$ (100), 153 $[M-CH_3]^+$ (84)。 1H -NMR (500 MHz, CD_3COCD_3) δ : 10.83 (brs, COOH), 8.34 (brs, OH), 7.58 (1H, dd, $J=8.0$ 、1.5 Hz, H-6), 7.55 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 3.90 (3H, s, OCH₃)。以上数据与文献报道^[5]一致, 故鉴定化合物 3 为香草酸。

化合物 4: 淡黄色针晶(石油醚-氯仿-甲醇)。EI-MS m/z : 152 $[M]^+$ (100), 137 $[M-CH_3]^+$ (6)。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.83 (1H, s, CHO), 7.43 (1H, brd, $J=8.5$ Hz, H-6), 7.42 (1H, brs, H-2), 7.04 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 6.23 (1H, s, OH), 3.97 (3H, s, OCH₃)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 190.8 (C-7), 151.7 (C-3), 147.1 (C-4), 129.9 (C-1), 127.5 (C-6), 114.4 (C-5), 108.8 (C-2), 56.1 (OCH₃)。以上数据与文献报道^[4]一致, 故鉴定化合物 4 为香草醛。

化合物 5: 无色片状结晶(丙酮)。ESI-MS m/z : 211 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3COCD_3) δ : 10.41 (2H, brs, COOH), 2.28 (4H, t, $J=7.5$ Hz, H-2、8), 1.58 (4H, m, H-3、7), 1.34 (6H, brs, H-4、5、6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 174.7 (C-1、9), 34.1 (C-2、8), 29.7 (C-5), 29.6 (C-4、6), 25.5 (C-3、7)。以上数据与文献报道^[6]一致, 故鉴定化合物 5 为壬二酸。

化合物 6: 无色针晶(氯仿-甲醇)。与 β -谷甾醇对照品共薄层对照, 3 种溶剂展开系统分别为石油醚-乙酸乙酯(5:1)、石油醚-丙酮(10:1)、

石油醚-氯仿(10:1),薄层色谱的Rf值及显色一致,故鉴定为 β -谷甾醇。

4 讨论

本研究对变叶树参根95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分的一个主要部位(中等的亲脂性部位)的化学成分进行了研究,从中分离得到6个化合物,其中分离得到的化合物3,5-二甲氧基-4-羟基反式桂皮醛、阿魏醛、香草酸和香草醛在多种中草药中作为主要活性成分存在,具有抗菌、抗肿瘤、抗炎、抗血小板聚集等重要的药理作用。因此该类成分可能为变叶树参根中的药用活性成分。同时文献报道树参属植物中的化学成分还有多炔类、萜类、皂苷类等^[2],因此还应对其亲脂性部位和极性大的部位的化学成分进行进一步研究,阐明其主要的药效物质基础和药理作用机制,为其临床应用提供科学依据。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 [M]. 第5册. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 794.
- [2] 郑莉萍, 王庭芳, 熊礼燕, 等. 树参属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 药学实践杂志, 2011, 29(1): 4-7.
- [3] Yahara S, Nishiyori T, Kohda A, *et al.* Isolation and characterization of phenolic compounds from *Magnoliae cortex* produced in China [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(8): 2024-2036.
- [4] Sy L K, Brown G D. Coniferaldehyde derivative from tissue culture of *Artemisa annua* and *Tanacetum parthenium* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(5): 781-785.
- [5] 李胜华, 牛友芽. 鸭儿芹的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2365-2368.
- [6] Cotarca L, Delogu P, Maggioni P, *et al.* Efficient synthesis of ω -functionalized nonanoic acids [J]. *Synthesis*, 1997(3): 328-332.