

椿叶的化学成分研究

罗晓东, 吴少华, 马云保, 吴大刚*

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 寻找楝科中的杀虫及药用活性成分。方法 分离鉴定香椿 *Toona sinensis* 叶的乙醇提取物中的化合物。结果 从香椿叶的乙醇提取物中分离得到 6 个化合物, 经过波谱分析分别被鉴定为 6, 7, 8, 2'-四甲氧基-5, 6'-二羟基黄酮(I), 5, 7-二羟基-8-甲氧基黄酮(II), 山柰酚(III), 3-羟基-5, 6-环氧-7-megastigmen-9-酮(IV), 没食子酸乙酯(V), 东莨菪素(VI)。结论 化合物IV为首次从该植物中分离得到。

关键词: 香椿叶; 楝科; 黄酮; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)05-0390-02

Studies on chemical constituents of *Toona sinensis*

LUO Xiao-dong, WU Shao-hua, MA Yun-bao, WU Da-gang

(Key Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

Abstract **Object** To proceed our continual search of insecticides and potentially useful pharmaceuticals in plants of the Meliaceae family. **Methods** Chemical constituents in the ethanolic extract of the leaves of *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. were separated and identified. **Results** 6 compounds were isolated and identified as: 6, 7, 8, 2'-tetramethoxy-5, 6'-dihydroxy-flavone (I); 5, 7-dihydroxy-8-methoxy flavone (II); kaempferol (III); 3-hydroxy-5, 6-epoxy-7-megastigmen-9-one (IV), ethyl gallate (V) and scopoletin (VI) by spectral methods. **Conclusion** Compound IV was obtained from *Toona* Roem. for the first time.

Key words leaves of *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem.; Meliaceae; flavones; chemical constituents

楝科 Meliaceae 香椿属 *Toona* Roem. 植物香椿 *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. 在国内大部地区有栽种。其幼叶可食用, 含胡萝卜素、Vit B 和 Vit C。椿叶味苦, 平; 具有消炎、解毒、杀虫的功效; 用于治肠炎、痢疾、漆疮、疥疮、白秃^[1]。我们现报道从椿叶的乙醇提取物中得到的 6 个化合物, 其中化合物 IV 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点用 XRC-1 显微熔点测定仪测定, 温度未经校正; IR 光谱用 Bio-Rad 135 型分光光度计测定, KBr 压片; UV 光谱使用日本岛津 UV-210A 仪以甲醇为溶剂测定; MS 用 VG Autospec-3000 质谱仪测定; NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为作内标。各种层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。香椿叶采于昆明郊区, 风干粉碎。植物学名由中国科学院昆明植物所孟少武博士鉴定。

2 提取和分离

风干粉碎的 5.0 kg 香椿叶, 以 95% 工业乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 所得浓缩提取物用氯仿萃取 3 次, 回收溶剂, 氯仿萃取物部分 (58 g) 经硅胶及反相硅胶 RP-18 反复柱层析分离得到化合物 I (8 mg), II (26 mg), III (17 mg), IV (15 mg), V (305 mg), VI (9 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 黄色粉末; mp 158℃~160℃; 分子式: C₁₉H₈O₈; UV (MeOH) λ_{max}: 205, 269.5, 291.5 nm; IR (KBr) ν_{max}: 3 076, 2 982, 2 943, 2 843, 1 652, 1 604, 1 565, 1 504, 1 474, 1 372, 1 268, 1 257, 1 230, 1 113, 1 064, 1 033, 1 005, 853, 764 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 12.62 (1H, s, 5-OH), 7.31 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-4'), 6.61 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-3'), 6.60 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.32 (1H, s, H-3), 3.99, 3.80, 3.77, 3.73 (each 3H, s, OCH₃); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 182.5 (s,

* 收稿日期: 2000-06-15

基金项目: 云南省科委资助项目: 97B082M, 2000YP23

作者简介: 罗晓东 (1970-), 男, 云南省昆明人, 理学博士, 副研究员, 云南省中青年学术、技术带头人后备人才 (三)。植物化学专业, 主要从事楝科植物药用、杀虫活性成分研究。现主持相关国家及云南省自然科学基金项目各 1 项。在 SCI 刊物上发表文章 10 余篇。E-mail: xdlud@hotmail.com

C-4), 162.4(s, C-2), 158.3(s, C-7), 156.6(s, C-5), 152.5(s, C-9), 148.5(s, C-2'), 146.2(s, C-6'), 135.8(s, C-6), 132.5(d, C-8), 111.9(d, C-3'), 111.9(s, C-1'), 108.8(d, C-5'), 106.3(s, C-10), 102.3(d, C-3), 61.7(q, OCH₃), 61.4(q, OCH₃), 60.6(q, OCH₃), 55.9(q, OCH₃); EIMS m/z 374 [M]⁺ (100), 359(94), 340(36), 328(25), 313(16), 301(8), 269(5), 245(4), 225(10), 211(75), 197(35), 183(65), 149(31), 127(32), 105(27), 91(36), 69(67) 依据光谱分析,确定化合物为 6,7,8,2'-tetramethoxy-5,6'-dihydroxyflavone^[2]。

化合物II: 黄色粉末; mp 172℃~ 174℃; 分子式: C₁₆H₁₂O₅; UV (MeOH) λ_{max}: 209.5, 243.5, 276 nm; IR (KBr) ν_{max}: 3 229, 2 975, 2 945, 1 660, 1 612, 1 581, 1 562, 1 511, 1 453, 1 417, 1 357, 1 302, 1 268, 1 250, 1 209, 1 168, 1 105, 1 024, 946 cm⁻¹; ¹HNM R (CD₃OD, 400 MHz) δ 12.52(s, 5-OH), 8.06(2H, brs, H-3', H-5'), 7.61(3H, brs, H-2', H-6', H-4'), 6.99(1H, s, H-6), 6.30(1H, s, H-3), 3.85(3H, s, OCH₃); ¹³CNMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 181.9(s, C-4), 163.0(s, C-5), 157.7(s, C-7), 156.1(s, C-2), 149.5(s, C-9), 131.9(d, C-4'), 130.8(s, C-8), 129.1(d, C-2', C-6'), 127.7(s, C-1'), 126.2(d, C-3', C-5'), 105.0(d, C-3), 103.7(s, C-10), 99.1(d, C-6), 60.9(q, OCH₃); EIMS m/z 284 [M]⁺ (60), 269(100), 241(30), 167(10), 153(15), 139(60), 111(16), 77(30), 69(15) 依据光谱分析,确定化合物为 5,7-二羟基-8-甲氧基黄酮^[3]。

化合物III: 黄色粉末; mp 262℃~ 264℃; 分子式: C₁₅H₁₀O₆; UV, IR和¹H, ¹³CNMR光谱数据与文献^[4]的山柰酚光谱数据一致,故确定化合物III为山柰酚。

化合物IV: 无色粘稠状物; 分子式: C₁₃H₁₀O₃; IR (KBr) ν_{max}: 3 418, 1 149, 1 052, 989, 960 cm⁻¹, ¹HNM R (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.09(1H, d, J= 15.6 Hz, H-7), 6.24(1H, d, J= 15.6 Hz, H-8), 3.87(1H, m, H-3), 2.24(3H, s, H-10), 1.15(6H, s, H-11, H-12), 0.93(3H, s, H-13); ¹³CNMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 197.3(s, C-9), 142.3(d, C-7), 132.7(d, C-

8), 69.5(s, C-6), 67.1(s, C-5), 64.0(d, C-3), 46.6(t, C-4), 40.6(t, C-2), 35.1(s, C-1), 29.1(q, C-12), 28.1(q, C-11), 25.0(q, C-10), 19.9(q, C-13); EIMS (m/z): 224[M]⁺ (30), 209(5), 207(7), 191(17), 181(15), 165(18), 151(25), 137(28), 123(94), 109(60), 95(62), 81(54), 67(58), 55(100) 依据光谱分析,确定化合物为 3'-hydroxy-5,6-epoxy-7-megastigmen-9-one^[5]。

化合物V: 无色针晶 (MeOH); mp 140℃~ 142℃; 分子式: C₉H₁₀O₅; IR (KBr) ν_{max}: 3 452, 3 299, 2 978, 1 708, 1 621, 1 535, 1 469, 1 449, 1 410, 1 385, 1 317, 1 257, 1 200, 1 043, 1 029, 967, 866, 763 cm⁻¹, ¹HNM R (CD₃OD, 400 MHz) δ 7.03(2H, s, H-2, H-6), 4.25(2H, q, J= 7.0 Hz, OCH₂CH₃), 1.32(1H, t, J= 7.0 Hz, OCH₂CH₃); ¹³CNMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 168.5(s, COO-), 146.2(s, C-3, C-5), 139.6(s, C-4), 121.8(s, C-1), 110.0(d, C-2, C-6), 61.7(t, OCH₂CH₃), 14.6(q, OCH₂CH₃); EIMS m/z 198[M]⁺ (90), 183(35), 170(75), 153(100), 141(20), 135(13), 125(64), 113(34), 107(36), 97(28), 79(28), 67(37), 62(8), 55(23) 依据光谱分析,确定化合物V为没食子酸乙酯。

化合物VI: 无色针晶 (MeOH); 分子式: C₁₀H₈O₄; TLC, IR, MS和 NMR数据与标准品东莨菪素一致^[6]。

致谢: 本实验室仪器组测试所有光谱数据。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1997.
- [2] Takido M, Aimi M, Takanishi S, *et al.* Studies on the constituents in the water extracts of crude drugs I on the root of *Scutellaria baicalensis* [J]. Yakugaku Zasshi, 1975, 95(1): 108-113.
- [3] 刘永隆, 李乃文, 宋万志, 等. 滇黄芩中黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 1980, 11(8): 337-340.
- [4] Markham K R, Ternai B, Stanley R. Carbon-13NMR studies of flavonoids III [J]. Tetrahedron, 1978, 34: 1389-1397.
- [5] Tan S T, Wilkins A L, Holland P T. Isolation and X-ray crystal structure of (*E*)-4-(*r*-1', *t*-2', *c*-4'-trihydroxy-2', 6', 6'-trimethyl) but-3-en-2-one, a constituent of New Zealand Thyme Honey [J]. Aust J Chem, 1989, 42: 1799-1804.
- [6] 陈金瑞, 王叶富, 邱林刚, 等. 藏药雪莲花的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1989, 11(3): 271-275.

《中草药》杂志被确认为允许刊载处方药广告