

## 川楝子化学成分的研究(I)

周 英\*, 王慧娟, 郭东贵, 王正林, 朱 训, 胡 芳, 李宙阳  
(贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘 要:**目的 研究川楝 *Melia toosendan* 的果实的化学成分。方法 采用柱色谱法对氯仿层进行分离纯化, 并根据理化性质和光谱学数据对分离得到的化合物进行色谱结构鉴定。结果 从川楝子氯仿层中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为三十烷-15-醇(1)、豆甾醇(2)、 $\beta$ -谷甾醇(3)、 $\Delta^{5,6}$ -异川楝素(4)、壬酸十五醇酯(5)、己酸十三烷(12-甲基)-2-醇酯(6)。结论 化合物 4 为新化合物, 命名为  $\Delta^{5,6}$ -异川楝素( $\Delta^{5,6}$ -isotoosendanin), 化合物 1、2、5 和 6 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 川楝子; 楝科;  $\Delta^{5,6}$ -异川楝素

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)09-1421-03

Chemical constituents of *Toosendan Fructus* (I)

ZHOU Ying, WANG Huijuan, GUO Donggui, WANG Zhenglin, ZHU Xun, HU Fang, LI Zhouyang  
(School of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of *Toosendan Fructus*, the fruit of *Melia toosendan*. **Methods** The chloroform layer was studied with chromatographic column separation method, and the chemical constituents were elucidated by their physicochemical properties and spectral data. **Results** Six compounds were isolated from the chloroform layer of *Toosendan Fructus*, the chemical structures of them were elucidated as: 15-triacontanol (1), stigmasterol (2),  $\beta$ -sitosterol (3),  $\Delta^{5,6}$ -isotoosendanin (4), pentadecane pelargonate (5), and 2-(13-methyl)-tridecane caproate (6). **Conclusion** Compound 4 is a new compound named  $\Delta^{5,6}$ -isotoosendanin, and compounds 1, 2, 5, and 6 are first isolated from *Toosendan Fructus*.

**Key words:** *Toosendan Fructus*; Meliaceae;  $\Delta^{5,6}$ -isotoosendanin

川楝子为楝科植物川楝 *Melia toosendan* Sieb. et Zucc. 的干燥成熟果实, 冬季果实成熟时采收, 除去杂质, 干燥, 具有舒肝行气止痛、驱虫的作用; 通常用于胸胁、脘腹胀痛, 疝痛, 虫积腹痛<sup>[1]</sup>。主产于四川、贵州、湖北、湖南、河南及甘肃南部等。川楝素已是川楝子中结构明确的重要活性成分之一, 而对川楝子中其他化学成分研究较少, 上世纪 90 年代有研究者从中分离得到 2 个新的苯并三醇苷<sup>[2]</sup>以及一些烷醇烷酸类化合物<sup>[3]</sup>。笔者通过广泛的筛选, 发现川楝子提取物有很好的抑制破骨细胞的活性。为了进一步开发利用川楝子, 获得抑制破骨细胞的活性成分, 本实验对川楝子的化学成分进行了系统的研究, 从川楝子乙醇提取物的氯仿萃取层中分离得到 6 个化合物, 分别为三十烷-15-醇(1)、豆甾醇(2)、 $\beta$ -谷甾醇(3)、 $\Delta^{5,6}$ -异

川楝素(4)、壬酸十五醇酯(5)、己酸十三烷(12-甲基)-2-醇酯(6)。其中化合物 4 为新化合物, 命名为  $\Delta^{5,6}$ -异川楝素( $\Delta^{5,6}$ -isotoosendanin), 化合物 1、2、5 和 6 为首次从该植物中分离得到。

## 1 材料与仪器

川楝子(批号 060316)购于贵州省药材公司, 乙醇(AR, 广州亿利精细化工有限公司), 氯仿(AR, 四川鸿鹤精细化工有限责任公司), 醋酸乙酯(AR, 上海申博化工有限公司), 石油醚(AR, 成都市科龙化工试剂厂), 柱色谱硅胶(100~200 目, 青岛海浪硅胶干燥剂厂), 傅里叶变换红外光谱仪 IRVERTEX-70(KBr 压片, 德国 Bruker), JEOL ECX-500 核磁共振仪(日本电子株式会社), HP5973 质谱仪(美国惠普), BUCHIR-200 旋转蒸发仪(瑞士), WRS-2A

\* 收稿日期: 2010-04-03

基金项目: 贵州省科技厅国际合作项目[黔科合外 G 字(2008)700108]; 贵州省优秀科技教育人才专项基金(黔科教办 200304); 教育部春晖计划(Z2006-T-52014); 贵州省教育厅自然科学类项目(黔科教 2006304)

\* 通讯作者 周 英(1971-), 女, 汉族, 贵州贵阳人, 博士后, 教授, 硕士生导师, 主要从事药物化学、天然产物化学的研究。

Tel: (0851) 3856374 E-mail: yingzhou71@126.com

熔点测定仪(上海易测仪器设备有限公司)等。

## 2 提取与分离

取川楝子干燥药材 2.5 kg, 粉碎, 用 70% 乙醇常温浸提 3 次, 提取液回收乙醇, 得总浸膏, 用蒸馏水使其混悬, 混悬液用氯仿萃取, 得到的氯仿层部分经反复硅胶柱色谱(以石油醚-醋酸乙酯为流动相)分离得到化合物 1(14 mg)、2(10 mg)、3(19 mg)、4(20 mg)、5(12 mg)和 6(9.8 mg)。

## 3 结构鉴定

**化合物 1:** 白色粉末(氯仿), mp 80~83 °C, EIMS  $m/z$ : 29, 43, 57(基峰), 71, 85, 341, 341, 369, 397, 438;  $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.05(1H, m), 2.29(2H, m), 1.61(2H, m), 1.60(3H, t), 1.27(50H, m), 0.88(3H, t);  $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 64.4(C-15), 34.4(C-14, 16), 31.9(C-13, 17), 29.7~28.7(C-8~12, 18~22), 26.0~22.7(C-1~7, 23~29), 14.1(C-30)。参考相关文献确定该化合物为三十烷-15-醇<sup>[4]</sup>, 化学式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$ , 相对分子质量为 438, 为首次从该植物中分离得到。

**化合物 2:** 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 136~138 °C,  $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献报道<sup>[5]</sup>的豆甾醇的谱数据完全一致, 故确定为豆甾醇, 为首次从该植物中分离得到。

**化合物 3:** 白色粉末(石油醚-醋酸乙酯), mp 139~142 °C,  $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献报道<sup>[6]</sup>的 $\beta$ -谷甾醇的谱数据完全一致, 故确定为 $\beta$ -谷甾醇。

**化合物 4:** 无色针晶(甲醇), mp 265.2~266.8 °C, EIMS  $m/z$ : 514[ $\text{M}^+$ ], 496, 454, 436, 421, 390, 375, 359, 332, 267, 253, 239, 201, 163, 147, 121, 95, 57, 43(基峰), 29 等。 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图数据(表 1)与文献报道<sup>[7]</sup>的异川楝素基本一致。

该化合物与异川楝素所不同的是:  $\text{C}_{12}$  位无

$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$  (IR:  $1\,650\text{ cm}^{-1}$  没有吸收) 结构, 且多一个  $\text{C}=\text{C}$  (IR:  $2\,996\text{ cm}^{-1}$  有吸收) 结构, 结合文献<sup>[8]</sup>可以断定, B 环 5, 6 位存在一个双键。综合以上数据, 结合 DEPT 图及相关文献报道<sup>[9-11]</sup> 确定该化合物结构式为 1, 7-二羟基-3 $\alpha$ -二乙酰氧基- $\Delta^{5,6}$ -烯-11, 15-双酮基-19, 28-半缩醛基-17(3)-呋喃三萜, 即  $\Delta^{5,6}$ -异川楝素, 化学式为  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_9$ , 相对分子质量为 514, 为一新化合物。其化学结构式见图 1。

**化合物 5:** 白色片状结晶(氯仿), mp 78~80 °C, EIMS  $m/z$ : 368, 353, 341, 313, 185, 125, 97,

表 1 化合物 4 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图数据

Table 1  $^{13}\text{C-NMR}$  and  $^1\text{H-NMR}$  Data of compound 4

| 碳位 | $^{13}\text{C-NMR}$ | $^1\text{H-NMR}$ | 碳位    | $^{13}\text{C-NMR}$ | $^1\text{H-NMR}$ |
|----|---------------------|------------------|-------|---------------------|------------------|
| 1  | 70.3                | 3.81 (1H, t)     | 17    | 29.3                | 1.79 (1H, t)     |
| 2  | 37.2                | 1.14 (2H, d)     | 18    | 19.8                | 1.01 (2H, s)     |
| 3  | 71.4                | 4.25 (1H, t)     | 19    | 60.2                | 4.14 (3H, s)     |
| 4  | 24.1                |                  | 20    | 124.5               |                  |
| 5  | 97.1                |                  | 21    | 144.5               | 7.37 (1H, s)     |
| 6  | 172.4               | 1.82 (1H, d)     | 22    | 111.7               | 6.35 (1H, d)     |
| 7  | 65.3                | 2.67 (1H, d)     | 23    | 141.9               | 7.45 (1H, d)     |
| 8  | 37.2                |                  | 24    | 172.7               |                  |
| 9  | 45.2                | 4.00 (1H, s)     | 25    | 21.3                | 2.07 (3H, s)     |
| 10 | 41.0                |                  | 26    | 80.7                | 4.23 (1H, s)     |
| 11 | 209.1               |                  | 27    | 21.3                | 0.81 (3H, s)     |
| 12 | 74.8                | 2.03 (2H, s)     | 28    | 20.7                | 0.85 (3H, s)     |
| 13 | 39.8                |                  | 1 OH  |                     | 5.09 (1H, s)     |
| 14 | 47.8                | 2.04 (1H, s)     | 7 OH  |                     | 5.13 (1H, s)     |
| 15 | 218.9               |                  | 26 OH |                     | 5.18 (1H, s)     |
| 16 | 43.3                | 2.56 (2H, d)     |       |                     |                  |

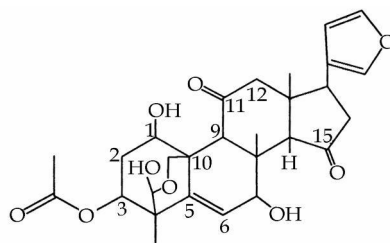


图 1 化合物 4 的结构式

Fig 1 Structure of compound 4

71, 57(基峰), 43, 29;  $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 64.5, 34.5, 32.0, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 28.7, 26.0, 25.1, 22.8, 14.2, 174.1。参考相关文献确定该化合物为壬酸十五醇酯<sup>[4]</sup>, 化学式为  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ , 相对分子质量为 368, 为首次从该植物中分离得到。

**化合物 6:** 白色粉末(氯仿), mp 76~82 °C, EIMS  $m/z$ : 29, 43(基峰), 57, 71, 85, 99, 113, 127, 141, 155, 169, 183, 227, 241, 255, 269, 297, 312 等;  $^1\text{H-NMR}$ (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.15(1H, m), 2.63(1H, m), 2.30(1H, m), 2.19(2H, t), 1.62(3H, d), 1.49(3H, t), 0.87(6H, d);  $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 174.3(C-1'), 63.0(C-2), 37.0(C-2'), 34.3(C-3), 34.0(C-4), 32.0(C-1), 29.8(C-3'), 29.8(C-5), 29.7(C-4'), 29.6(C-5'), 29.6(C-6), 29.5(C-7), 29.4(C-8), 29.3(C-9), 26.1(C-10), 25.8(C-11), 25.0(C-6'), 22.7(C-12), 14.2(C-13, 14)。参考相关文献该化合物可暂定为己酸十三烷(12-甲基)-2-醇酯<sup>[4]</sup>, 化学式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ , 相对分子质量为 312, 为首次从该植物中分离得到。

#### 4 小结与讨论

楝科植物中次生代谢物种类繁多, 主要化学成分有四环三萜类化合物、四去甲三萜类化合物、甾醇类、黄酮类、有机酸类、酚类、醇类、香豆精类等物质。楝属植物研究较多的是苦楝和印度楝, 而对川楝的化学成分研究较少。川楝子为传统中药, 常用于胸胁、脘腹胀痛, 疝痛, 虫积腹痛, 现代临床也多用来治疗胃病、胆病、乳腺病、风湿、类风湿性关节炎等, 在应用时也多是川楝子直接入药, 几乎没有直接用其有效部位、有效组分或者有效成分。本实验通过对川楝子化学成分的研究, 为今后对川楝子的深入研究与二次开发, 提供了初步的理论和实验依据。

#### 参考文献:

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005
- [2] 昌 军, 宣利江, 徐亚明. 川楝子中两个新的苯丙三醇甾[J]. 植物学报, 1999, 41(11): 1245
- [3] 陈 玉, 杨光忠, 张世琰, 等. 从植物中寻找农药活性物质

- [J]. 湖北化工, 1996(增刊): 43
- [4] 张 华 现代有机波谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [5] 陈华国, 李 明, 龚小见, 等. 金铁锁化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 204-206
- [6] 艾凤伟, 张 蒿, 李艳凤, 等. 白附子化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 201-203
- [7] 孙毅坤 川楝子炮制工艺及质量标准研究 [D]. 北京中医药大学博士研究生学位论文, 2004
- [8] Fathi T H. Cucurbitacins from *Cucurbita texana*: Evidence for the role of isocucurbitacins [J]. *J Chem Ecol*, 1993, 19 (1): 29-37
- [9] Gunatilaka A L, Bolzani Vanderlan da S, Dagne E, *et al.* Limonoids showing selective toxicity to DNA repair deficient yeast and other constituents of *Trichilia emetica* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(2): 179-184
- [10] Carpinella M C, Defago M T, Valladares G, *et al.* Antifeedant and insecticide properties of a limonid from *Melia azedarach* (Meliaceae) with potential use for pest management [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(2): 369-374
- [11] 刘 普, 段宏泉, 潘 勤, 等. 委陵菜三萜成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(22): 1875-1879

## 紫花地丁化学成分研究

徐金钟, 曾珊珊, 瞿海斌\*

(浙江大学药学院, 浙江 杭州 310058)

**摘 要:** 目的 研究紫花地丁 *Viola yedoensis* 的化学成分。方法 运用溶剂萃取、大孔树脂柱色谱、硅胶柱色谱以及反相 HPLC 等手段进行分离纯化, 利用 MS、NMR 光谱进行结构鉴定。结果 从紫花地丁中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为金色酰胺醇酯 (1)、金色酰胺醇 (2)、金圣草素 (3)、黑麦草内酯 (loliolide, 4)、异黑麦草内酯 (isololiolide, 5)、金合欢素 7-O-β-D-葡萄糖苷 (6)、金合欢素 7-O-β-D-芹菜糖 (1→2)-β-D-葡萄糖苷 (7)。结论 除化合物 4 外, 其他化合物均为首次从堇菜属植物中分离得到, 其中化合物 7 作为天然产物为首次报道。

**关键词:** 堇菜属; 紫花地丁; 金合欢素 7-O-β-D-芹菜糖 (1→2)-β-D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)09-1423-03

### Chemical constituents from *Viola yedoensis*

XU Jinzhong, ZENG Shanshan, QU Haibin

(College of Pharmaceutical Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents of *Viola yedoensis*. **Methods** Solvent extraction, resin chromatography, silica gel column chromatography, and reverse phase preparative HPLC had been used in the isolation and separation of compounds from *V. yedoensis*. Based on the spectral data of MS and NMR, their structures were determined. **Results** Seven compounds were isolated and identified: aurantiamide acetate (1), aurantiamide (2), chrysoeriol (3), loliolide (4), isololiolide (5), acacetin 7-O-β-D-glucoside (6), and acacetin 7-O-β-D-apiosyl (1→2)-β-D-glucoside (7). **Conclusion** Except compound 4, others are reported from the plants of *Viola* L. for the first time, and this is the first report for compound 7 as a natural product.

**Key words:** *Viola* L.; *Viola yedoensis* Makino; acacetin 7-O-β-D-apiosyl (1→2)-β-D-glucoside

\* 收稿日期: 2010-04-11

基金项目: “重大新药创制”科技重大专项 (2009ZX09313-036)

作者简介: 徐金钟, 男, 博士, 讲师, 从事天然药物和中药质量控制研究。

\* 通讯作者 瞿海斌 E-mail: quhb@zju.edu.cn