

椿皮化学成分的研究

王 岩^{1,3}, 张海宁², 王文婧^{1,3}, 张声源^{1,3}, 张晓琦^{1,3*}, 叶文才^{1,3}

1. 暨南大学药学院 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

2. 枣庄市立医院, 山东 枣庄 277102

3. 暨南大学 中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东 广州 510632

摘要: **目的** 研究椿皮的化学成分。 **方法** 采用硅胶、凝胶、ODS及RP-HPLC对椿皮化学成分进行分离纯化,并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。 **结果** 从椿皮95%乙醇提取物中分离得到12个化合物,分别鉴定为 *erythro*-guaiacylglycerol- β -O-4'-coniferyl ether (1)、*threo*-guaiacylglycerol- β -O-4'-sinapyl ether (2)、*threo*-guaiacylglycerol- β -O-4'-dihydroconiferyl ether (3)、咖啡酸甲酯 (4)、松柏苷 (5)、scopoletin (6)、7-methoxy-2H-chromene (7)、香草醛 (8)、4-hydroxy-2(E)-nonenoic acid (9)、(9S, 12S, 13S)-(E)-9, 12, 13-trihydroxy-10-octadecaenoic acid (10)、 β -谷甾醇 (11)和胡萝下苷 (12)。 **结论** 化合物1~5、7、9和10为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 椿皮; *erythro*-guaiacylglycerol- β -O-4'-coniferyl ether; 松柏苷; 咖啡酸甲酯; 香草醛

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)04-0649-04

Chemical constituents from barks of *Ailanthus altissima*

WANG Yan^{1,3}, ZHANG Hai-ning², WANG Wen-jing^{1,3}, ZHANG Sheng-yuan^{1,3}, ZHANG Xiao-qi^{1,3}, YE Wen-cai^{1,3}

1. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Zaozhuang Municipal Hospital, Zaozhuang 277102, China

3. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmaceutical Constituents of Traditional Chinese Medicine and New Drugs Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the barks of *Ailanthus altissima*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel, Sephadex LH-20, ODS, as well as RP-HPLC column chromatographies. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as *erythro*-guaiacylglycerol- β -O-4'-coniferyl ether (1), *threo*-guaiacylglycerol- β -O-4'-sinapyl ether (2), *threo*-guaiacylglycerol- β -O-4'-dihydroconiferyl ether (3), caffeic acid methyl ester (4), coniferin (5), scopoletin (6), 7-methoxy-2H-chromene (7), vanillin (8), 4-hydroxy-2(E)-nonenoic acid (9), (9S, 12S, 13S)-(E)-9, 12, 13-trihydroxy-10-octadecaenoic acid (10), β -sitosterol (11), and daucosterol (12), respectively. **Conclusion** Compounds 1—5, 7, 9, and 10 are isolated from this plant for the first time.

Key words: barks of *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle; *erythro*-guaiacylglycerol- β -O-4'-coniferyl ether; coniferin; caffeic acid methyl ester; vanillin

椿皮又名椿白皮、樗白皮,是苦木科植物臭椿 *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle 的干燥根皮或干皮,除黑龙江、吉林和海南外,全国各地均有分布^[1]。椿皮具有清热燥湿、收涩止带、止泻、止血等功效,用于赤白带下、湿热泻痢、久泻久痢和便血崩漏。现代药理研究发现,椿皮还兼有抗菌、抗疟、抗癌

等作用^[2-3]。目前,国内外虽已对椿皮的化学成分进行了一定研究,但也多集中在苦木苦味素类成分^[4],为了进一步阐明椿皮的药效物质基础,本课题组对椿皮的95%乙醇提取物进行了系统的化学成分研究,从中分离得到了12个化合物,分别鉴定为 *erythro*-guaiacylglycerol- β -O-4'-coniferyl ether (1)、

收稿日期: 2011-11-03

基金项目: 教育部长江学者创新团队项目 (IRT0965); 广东省自然科学基金团队项目 (8351063201000003)

作者简介: 王 岩 (1986—),女,山东省滕州市人,硕士生,研究方向为中药及天然药物活性成分研究。

*通讯作者 张晓琦 Tel/Fax: (020)85223994 E-mail: xqzhang7401@yahoo.com.cn

网络出版时间: 2012-03-16 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120316.1037.001.html>

threo-guaiacylglycerol- β -*O*-4'-sinapyl ether (2)、*threo*-guaiacylglycerol- β -*O*-4'-dihydroconiferyl ether (3)、咖啡酸甲酯 (caffeic acid methyl ester, 4)、松柏萜 (coniferin, 5)、scopoletin (6)、7-methoxy-2*H*-chromene (7)、香草醛 (vanillin, 8)、4-hydroxy-2(*E*)-nonenoic acid (9)、(9*S*, 12*S*, 13*S*)-(*E*)-9, 12, 13-trihydroxy-10-octadecaenoic acid (10)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 11) 和胡萝卜苷 (daucosterol, 12), 其中化合物 1~5、7、9 和 10 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

X—5 型显微熔点测定仪; Jasco V—550 型紫外/可见光谱仪; Jasco FI/IR—480 Plus Fourier Transform 型红外光谱仪 (KBr 压片); Jasco P—1020 型全自动旋光仪; Bruker AV—400 型超导核磁共振仪; Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪; Agilent 1200 分析型高效液相色谱仪; Dionex 分析型高效液相色谱仪, Cosmosil C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m); Varian 制备型高效液相色谱仪, Cosmosil C₁₈ 色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m); 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotec AB); ODS 柱色谱材料 (C₁₈, 10~40 μ m, Merck 公司); HP-20 大孔树脂 (北京绿百草科技发展有限公司); 所用试剂均为分析纯或化学纯。

椿皮药材采集于江苏省徐州市, 经暨南大学药学院张英博士鉴定为臭椿 *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle 的根皮和干皮, 植物标本 (标本号: CP2009 100601) 保存于暨南大学中药及天然药物研究所。

2 提取与分离

干燥椿皮 3.0 kg, 粉碎, 95%乙醇加热回流提取 4 次, 每次 1.5 h。提取液减压浓缩得浸膏 400 g, 加水混悬、离心, 上清液经 HP-20 大孔吸附树脂柱色谱, 分别用水及 30%、60%、95%乙醇洗脱。60%乙醇洗脱部分 (35 g) 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (100:1→50:50) 梯度洗脱得到 13 个流分。流分 3~6 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 以及制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 1 (10 mg)、2 (8.2 mg)、3 (5.0 mg)、4 (13.0 mg)、5 (8.7 mg)、6 (11.0 mg)、7 (9.0 mg)、8 (6.3 mg)、9 (7.0 mg)、10 (16.2 mg)、11 (7.0 mg)、12 (16.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色油状物, ESI-MS m/z : 399 [M+

Na]⁺, 375 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.01 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.98 (1H, s, H-2'), 6.86 (2H, brs, H-5', 6'), 6.83 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.72 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.50 (1H, td, J = 16.0, 2.4 Hz, H-7'), 6.22 (1H, td, J = 16.0, 5.6 Hz, H-8'), 4.83 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-7), 4.35 (1H, dt, J = 5.6, 3.2 Hz, H-8), 4.18 (2H, dd, J = 5.6, 1.2 Hz, H-9'), 3.84 (1H, dd, J = 12.0, 5.6 Hz, H-9b), 3.77 (1H, dd, J = 12.0, 5.6 Hz, H-9a), 3.79 (6H, s, 2×-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 151.9 (C-3'), 148.9 (C-4'), 148.7 (C-3), 147.0 (C-4), 134.1 (C-1), 133.1 (C-1'), 131.4 (C-7'), 128.5 (C-8'), 121.6 (C-6), 120.7 (C-6'), 118.9 (C-5'), 115.7 (C-5), 111.9 (C-2), 111.4 (C-2'), 86.2 (C-8), 74.1 (C-7), 63.7 (C-9'), 62.2 (C-9), 56.5 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据一致^[5], 故鉴定化合物 1 为 *erythro*-guaiacylglycerol- β -*O*-4'-coniferyl ether。

化合物 2: 无色油状物, ESI-MS m/z : 429 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.98 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.79 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.73 (2H, s, H-6', 2'), 6.53 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7'), 6.31 (1H, dt, J = 16.0, 5.6 Hz, H-8'), 4.91 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-7), 4.21 (3H, m, H-9', 8), 3.87 (1H, dd, J = 12.0, 5.2 Hz, H-9a), 3.84 (9H, s, 3×-OCH₃), 3.55 (1H, dd, J = 12.0, 3.6 Hz, H-9b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 154.6 (C-3', 5'), 148.7 (C-4'), 146.9 (C-3), 136.5 (C-4), 134.8 (C-1'), 133.8 (C-1), 131.4 (C-7'), 129.9 (C-8'), 120.6 (C-6), 115.8 (C-5), 111.5 (C-2), 105.0 (C-2', 6'), 87.6 (C-8), 74.0 (C-7), 63.6 (C-9'), 61.5 (C-9), 56.7 (3', 5'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据一致^[6], 故鉴定化合物 2 为 *threo*-guaiacylglycerol- β -*O*-4'-sinapyl ether。

化合物 3: 黄色油状物, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 280, 205, 228; ESI-MS m/z : 401 [M+Na]⁺, 377 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.02 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.84 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 Hz, H-6), 6.83 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.81 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.68 (1H, dd, J = 8.1, 2.1 Hz, H-6'), 4.84 (1H, d, J = 5.7 Hz, H-7), 4.29 (1H, dd, J = 5.7, 3.8 Hz, H-8), 3.86 (1H, dd, J = 12.0, 5.4 Hz, H-9a), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.76 (1H, dd, J = 12.0, 3.8 Hz, H-9b), 3.56

(2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-9'), 2.61 (2H, m, H-7'), 1.81 (2H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 151.9 (C-3'), 148.8 (C-3), 147.2 (C-4'), 147.0 (C-4), 138.1 (C-1'), 134.1 (C-1), 121.9 (C-6'), 121.0 (C-6), 119.6 (C-5'), 115.6 (C-5), 114.0 (C-2'), 111.8 (C-2), 86.6 (C-8), 74.1 (C-7), 62.2 (C-9, 9'), 56.5 (3'- OCH_3), 56.3 (3- OCH_3), 35.5 (C-8'), 32.7 (C-7'). 以上数据与文献报道的数据一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为 *threoguaiacylglycerol- β -O-4'-dihydroconiferyl ether*。

化合物 **4**: 无色晶体 (甲醇), mp 161~163 °C。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 332, 300, 217; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 463, 1 681, 1 607, 1 535, 1 442; ESI-MS m/z : 193 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 7.33 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.14 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2), 3.92 (3H, s, - OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 168.2 (C-1), 150.0 (C-4'), 148.8 (C-3), 145.9 (C-3'), 127.5 (C-1'), 123.8 (C-6'), 116.1 (C-2), 116.0 (C-5'), 111.4 (C-2'), 56.3 (- OCH_3)。以上数据与文献报道的数据一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为咖啡酸甲酯。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 365 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.53 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.04 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 14.8$ Hz, H-7), 6.57 (1H, dt, $J = 14.8, 5.6$ Hz, H-8), 5.66 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.56 (2H, dd, $J = 5.6, 1.2$ Hz, H-9), 4.52 (1H, dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, H-6'b), 4.35 (4H, m, H-2', 3', 4', 6'a), 4.10 (1H, m, H-5'), 3.75 (3H, s, - OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 150.2 (C-3), 147.4 (C-4), 132.3 (C-1), 129.9 (C-7), 129.3 (C-8), 119.8 (C-6), 116.5 (C-5), 110.8 (C-2), 102.2 (C-1'), 78.8 (C-3'), 78.4 (C-5'), 74.8 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.9 (C-9), 62.3 (C-6'), 55.9 (- OCH_3)。以上数据与文献报道的数据一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为松柏苷。

化合物 **6**: 白色晶体 (丙酮), mp 202~204 °C, ESI-MS m/z : 193 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.84 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.10 (1H, s, H-8), 6.76 (1H, s, H-5), 6.19 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.90 (3H, s, - OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 164.1 (C-2), 153.0 (C-7), 151.4 (C-9), 147.1 (C-6), 146.3 (C-4), 112.6 (C-3), 112.6 (C-3, 10), 110.0 (C-5),

104.2 (C-8), 56.8 (- OCH_3)。以上数据与文献报道的数据一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 scopoletin。

化合物 **7**: 浅黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 163 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.83 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.72 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.49 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-4), 6.18 (1H, dt, $J = 15.6, 6.0$ Hz, H-3), 4.18 (2H, dd, $J = 6.0, 1.2$ Hz, H-2), 3.85 (3H, s, - OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.1 (C-7), 147.5 (C-9), 132.1 (C-5), 130.6 (C-8), 127.0 (C-6), 121.0 (C-10), 116.2 (C-4), 110.6 (C-3), 63.9 (C-2), 56.4 (- OCH_3)。以上数据与文献报道的数据一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 7-methoxy-2H-chromene。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 365 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.74 (1H, s, -CHO), 7.43 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6), 7.41 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 3.91 (3H, s, - OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 192.9 (-CHO), 154.8 (C-4), 149.7 (C-3), 130.7 (C-1), 127.9 (C-2), 116.3 (C-5), 111.3 (C-6), 56.4 (- OCH_3)。以上数据与文献报道的数据一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为香草醛。

化合物 **9**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 171 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.73 (1H, dd, $J = 15.6, 5.6$ Hz, H-3), 5.96 (1H, dd, $J = 15.6, 1.2$ Hz, H-2), 4.16 (1H, m, H-4), 1.54 (2H, m, H-5), 1.24~1.36 (6H, m, H-6, 7, 8), 0.90 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 171.5 (C-1), 149.3 (C-3), 124.5 (C-2), 72.0 (C-4), 37.8 (C-5), 32.9 (C-7), 26.1 (C-6), 23.6 (C-8), 14.3 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 4-hydroxy-2(E)-nonenoic acid。

化合物 **10**: 浅黄色粉末 (甲醇-水), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 372, 1 695, 1 637; ESI-MS m/z : 330 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.67~5.70 (2H, m), 4.04 (1H, m), 3.90 (1H, dd, $J = 6.0, 5.2$ Hz), 3.44 (1H, m), 2.26 (1H, t, $J = 4.8, 7.6$ Hz), 1.48~1.62 (6H, m), 1.25~1.40 (14H, m), 0.90 (3H, t, $J = 6.8$ Hz); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 177.7, 136.6, 131.1, 76.5, 75.8, 73.0, 38.3, 35.0, 33.6, 33.1, 30.5, 30.4, 30.2, 26.8, 26.4, 26.1, 23.7, 14.4。以上数据与文献报道的数据一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 (9S, 12S, 13S)-(E)-9, 12, 13-trihydroxy-10-octadecaenoic acid。

化合物 **11**: 无色针晶(氯仿), mp 136~138 °C, IR 光谱与 β -谷甾醇的 IR 光谱相同, 与对照品共 TLC, 其 R_f 值一致, 与对照品混合熔点不变, 故鉴定化合物 **11** 为 β -谷甾醇。

化合物 **12**: 白色粉末(甲醇), mp 300~302 °C, IR 光谱与胡萝卜苷的 IR 光谱相同, 与对照品共 TLC, 其 R_f 值一致, 与对照品混合熔点不变, 故鉴定化合物 **12** 为胡萝卜苷。

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]. 上海: 科学技术出版社, 1999.
- [2] 谭庆伟, 吴祖建, 欧阳明安. 臭椿化学成分及生物活性研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20: 748-755.
- [3] Pijush K, Subrata L. A brief resume on the genus *Ailanthus*: chemical and pharmacological aspects [J]. *Phytochem Rev*, 2009, 9(3): 379-412.
- [4] Joshi B C, Sharma R P, Khare A. *Ailanthus* quassinoids and their biological activity [J]. *Nat Prod Commun*, 2007, 2(8): 869-880.
- [5] Nattaya L, Takeshi K, Toshisada S. Stereochemistry and biosynthesis of 8-*O*-4' neolignans in *Eucommia ulmoides*: diastereoselective formation of guaiacylglycerol-8-*O*-4'-(sinapy-lalcohol) ether [J]. *J Wood Sci*, 2005, 51: 370-378.
- [6] Francesca C, Brigida D, Marina D, *et al.* Lignans and neolignans from *Brassica fruticulosa*: effects on seed germination and plant growth [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 6165-6172.
- [7] Liya L, Navindra P. Maple syrup phytochemicals include lignans, coumarins, a stilbene, and other previously unreported antioxidant phenolic compounds [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58: 11673-11679.
- [8] 崔莹. 寸节七化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(8): 1498-1501.
- [9] 咸丽娜, 钱士辉, 李振麟. 细柱五加茎化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(4): 538-542.
- [10] Liu Y B, Cheng X R, Qin J J, *et al.* Chemical constituents of *Toona ciliata* var. *pubescens* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(2): 115-119.
- [11] Pandey G, Krishna A. Synthetic application of photoinduced single electron transfer reactions: a convenient synthetic approach for the 2, 2-dimethyl-2*H*-chromene system [J]. *J Org Chem*, 1988, 53: 2364-2365.
- [12] 陈湖海, 张卫东, 苏娟. 藏东瑞香茎叶化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21: 733-766.
- [13] Laurent S, Yves Q, Alain D. An expeditious synthesis of 4-hydroxy-2(*E*)-nonenal (4-HNE), its dimethyl acetal and of related compounds [J]. *Chem Phys Lipids*, 2007, 150: 239-243.
- [14] Tatsuya S, Toshiaki S, Kiminari Y. Total synthesis, elucidation of absolute stereochemistry, and adjuvant activity of trihydroxy fatty acids [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 9483-9496.