

思茅红椿化学成分及其抗炎活性研究

张峰¹, 岑娟^{2*}, 李钦¹, 王海燕¹

1. 河南大学药学院, 河南 开封 475004

2. 河南大学 天然药物与免疫重点实验室, 河南 开封 475004

摘要:目的 研究思茅红椿 *Toona ciliata* var. *henryi* 茎皮的化学成分及其抗炎活性。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、反相 C₁₈ 柱色谱等分离纯化, 利用理化性质和波谱学数据鉴定化合物结构, 并对部分化合物进行抑制脂多糖 (LPS) 诱导 RAW 264.7 细胞释放 NO 活性的测定。结果 从思茅红椿茎皮的 95%乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 odoratone (1)、toonaciliatin F (2)、toonaciliatin G (3)、toonaciliatin J (4)、hispidone (5)、bourjotinolone A (6)、3-episapeline A (7)、piscidinol A (8)、aglaiodiol (9)、toonaciliatin M (10)、2 α , 19-dihydroxy-9-*epi*-ent-pimara-7, 15-diene (11)、cleomiscosin B (12)、cleomiscosin C (13)、 β -谷甾醇 (14)、 β -胡萝卜苷 (15)。化合物 4 和 10 抑制 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞释放 NO 的 IC₅₀ 值为 (11.0 $\pm$ 0.7) 和 (28.8 $\pm$ 2.7) μ mol/L。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物 11~13 为首次从该属植物中分离得到。其中化合物 4 和 10 对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞释放 NO 显示出了中等的抑制作用。

关键词: 思茅红椿; 抗炎; toonaciliatin J; β -谷甾醇; β -胡萝卜苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)06-0755-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.06.002

Chemical constituents from *Toona ciliata* var. *henryi* and their anti-inflammatory activities

ZHANG Feng¹, CEN Juan², LI Qin¹, WANG Hai-yan¹

1. College of Pharmacy, Henan University, Kaifeng 475004, China

2. Key Laboratory of Natural Medicine and Immune Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Toona ciliata* var. *henryi* and their bioactivities. **Methods** Column chromatography on silica gel, RP-C₁₈, and Sephadex LH-20 columns was used to separate and purify the chemical constituents. The structures were elucidated by physicochemical properties and spectroscopic analyses. These compounds were isolated and evaluated for their inhibitory effects on lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in RAW264.7 cells. **Results** Fifteen compounds were isolated from the stem barks of *T. ciliata* var. *henryi* and identified as odoratone (1), toonaciliatin F (2), toonaciliatin G (3), toonaciliatin J (4), hispidone (5), bourjotinolone A (6), 3-episapeline A (7), piscidinol A (8), aglaiodiol (9), toonaciliatin M (10), 2 α , 19-dihydroxy-9-*epi*-ent-pimara-7, 15-diene (11), cleomiscosin B (12), cleomiscosin C (13), β -sitosterol (14), and β -daucositerol (15). The IC₅₀ values of compounds 4 and 10 were (11.0 $\pm$ 0.7) and (28.8 $\pm$ 2.7) μ mol/L. **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant for the first time. Compounds 11—13 are yielded from the plants of *Toona* Roem. for the first time. Compounds 4 and 10 show the moderate inhibitory activities.

Key words: *Toona ciliata* Roem. var. *henryi* (C. DC.) C. Y. Wu; anti-inflammation; toonaciliatin J; β -sitosterol; β -daucositerol

思茅红椿 *Toona ciliata* Roem. var. *henryi* (C. DC.) C. Y. Wu 为楝科香椿属植物红椿 *Toona ciliata* Roem. 的一个变种, 大乔木, 该种在我国产自云南省,

主要生长于海拔 1 500 m 的山地上^[1-8]。目前针对该植物的化学成分及生物活性的文献报道较少, 有文献报道该植物中部分三萜类化合物具有一定的抗炎活

收稿日期: 2013-12-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1204830); 河南省教育厅科学技术研究重点项目资助计划项目 (13A310064); 河南大学科学研究基金项目 (2012YBZR035)

作者简介: 张峰 (1983—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为中药药效物质基础研究。

*通信作者 岑娟 Tel: (0378)2864665 E-mail: chengzidechengzi@163.com

性^[9]。香椿属植物同整个楝科的其他属植物一样,主要成分为三萜类化合物^[9-14],其类型主要有:甘遂烷型三萜、limonoids、norlimonoids 类;生物活性主要有杀虫、抗菌、抗病毒、抗氧化、保肝、抗肿瘤等。之前已经从思茅红椿中分离鉴定出 8 个新三萜类化合物^[15]。本实验对思茅红椿的茎皮进行深入的化学成分研究。从其茎皮氯仿萃取部位中分离得到 15 个化合物,分别鉴定为 odoratone (1)、toonaciliatin F (2)、toonaciliatin G (3)、toonaciliatin J (4)、hispidone (5)、bourjotinolone A (6)、3-episapeline A (7)、piscidinol A (8)、aglaiodiol (9)、toonaciliatin M (10)、2 α , 19-dihydroxy-9-*epi*-ent-pimara-7, 15-diene (11)、cleomiscosin B (12)、cleomiscosin C (13)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 14)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, 15)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到,化合物 11~13 为首次从该属植物中分离得到。对所分离得到化合物 1~13 进行抑制脂多糖 (LPS) 诱导 RAW 264.7 细胞释放 NO 活性的测定,其中化合物 4 和 10 显示出了中等的抑制 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞释放 NO 的活性。

1 仪器与材料

XT—5 显微熔点测定仪 (北京科仪光电仪器厂), Jasco-FT-IR—4100 型红外分光光度仪 (日本 Jasco 公司), Bruker AV—500 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司), Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪 (美国安捷伦公司), 测定薄层色谱和柱色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 和 ODS-C₁₈ 为 Pharmacia 公司产品, 普通色谱用试剂均为分析纯, 分析纯试剂均为江苏汉邦科技有限公司产品。

所用药材采自云南西双版纳植物园, 样品由中国科学院西双版纳热带植物园崔景云教授采集并鉴定为思茅红椿 *Toona ciliata* Roem. var. *henryi* (C. DC.) C. Y. Wu。

小鼠单核巨噬细胞 (RAW 264.7) 购自上海细胞生物学研究所。二甲基亚砜 (DMSO)、噻唑蓝 (MTT)、LPS 购自 Sigma 公司; 胎牛血清 PAA Laboratories GmbH, RPMI 1640 培养基购自 Invitrogen Inc.; 一氧化氮 (NO) 测试盒 (化学法测 NO₂⁻) 购自南京建成生物工程研究所

2 提取与分离

思茅红椿茎皮 (10 kg) 粉碎后, 以 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 提取液减压回收至无醇味。

浓缩液用水混悬, 分别以石油醚和氯仿萃取, 得到石油醚部位浸膏 (约 50 g)、氯仿部位浸膏 (约 65 g)。取氯仿部位浸膏 65 g, 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (50:1→15:1→10:1→7:1→4:1→2:1→1:1) 梯度洗脱后, 得到的各流分经反复硅胶柱色谱, 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱, 分别得到化合物 1 (50 mg)、2 (25 mg)、3 (40 mg)、4 (35 mg)、5 (120 mg)、6 (85 mg)、7 (130 mg)、8 (10 mg)、9 (12 mg)、10 (40 mg)、11 (22 mg)、12 (30 mg)、13 (15 mg)、14 (350 mg)、15 (1.5 g)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。易溶于氯仿、甲醇。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.23 (1H, brs, H-7), 3.96 (1H, t, J = 6.3 Hz, H-23), 3.93 (1H, d, J = 6.3 Hz, H-22), 3.65 (1H, d, J = 6.3 Hz, H-24), 3.23 (1H, dd, J = 3.0, 13.0 Hz, H-3), 1.22 (3H, s, 26-CH₃), 1.22 (3H, s, 27-CH₃), 1.01 (3H, s, 30-CH₃), 0.97 (3H, s, 29-CH₃), 0.85 (3H, s, 28-CH₃), 0.83 (3H, s, 18-CH₃), 0.83 (3H, d, J = 6.7 Hz, 21-CH₃), 0.75 (3H, s, 19-CH₃)。 ¹³C-NMR 谱数据见表 1。以上信息提示该化合物为甘遂烷型三萜化合物, 与文献报道数据一致^[16], 故鉴定化合物 1 为 odoratone。

化合物 2: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.43 (1H, brs, H-21), 7.39 (1H, brs, H-23), 6.44 (1H, brs, H-22), 4.42 (1H, dd, J = 13.2, 4.5 Hz, H-3), 4.12 (1H, dd, J = 11.5, 6.5 Hz, H-1), 4.12 (1H, dd, J = 12.0, 4.5 Hz, H-11), 4.03 (1H, t, J = 4.5 Hz, H-12), 3.89 (1H, s, H-6), 3.63 (1H, s, H-15), 1.48 (3H, s, 28-CH₃), 1.47 (3H, s, 19-CH₃), 1.25 (3H, s, 30-CH₃), 0.98 (3H, s, 18-CH₃)。 ¹³C-NMR 谱数据见表 1。以上信息提示该化合物为降 1 个碳的柠檬苦素类三萜化合物, 与文献报道数据一致^[16], 故鉴定化合物 2 为 toonaciliatins F。

化合物 3: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.58 (1H, brs, H-23), 7.43 (1H, brs, H-21), 6.44 (1H, brs, H-22), 4.17 (1H, dd, J = 9.0, 7.5 Hz, H-1), 4.12 (1H, dd, J = 12.0, 4.5 Hz, H-11), 4.03 (1H, t, J = 4.5 Hz, H-12), 3.83 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-6), 3.63 (1H, s, H-15), 1.54 (3H, s, 28-CH₃), 1.42 (3H, s, 19-CH₃), 1.22 (3H, s, 30-CH₃), 0.88 (3H, s, 18-CH₃)。 ¹³C-NMR 谱数据见表 1, 以上信息提示该化合物为降 1 个碳的柠檬苦

素类三萜化合物,与文献报道数据一致^[17],故鉴定化合物 **3** 为 toonaciliatin G。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.39 (1H, brs, H-23), 7.25 (1H, brs, H-21), 6.39 (1H, brs, H-22), 5.76 (1H, d, J = 10.5 Hz, H-2), 5.69 (1H, d, J = 10.5 Hz, H-3), 4.33 (1H, dd, J = 12.1, 5.0 Hz, H-11), 4.09 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-12), 3.99 (1H, s, H-6), 3.63 (1H, s, H-15), 1.64 (3H, s, 19-CH₃), 1.52 (3H, s, 28-CH₃), 1.31 (3H, s, 30-CH₃), 0.91 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR 谱数据见表 1, 以上信息提示该化合物为降 1 个碳的柠檬苦素类三萜化合物,与文献报道数据一致^[16],故鉴定化合物 **4** 为 toonaciliatin J。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ :

5.31 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-7), 3.83 (1H, td, J = 12.0, 3.0 Hz, H-23), 3.62 (1H, dd, J = 12.9, 3.6 Hz, H-21a), 3.44 (1H, d, J = 12.9 Hz, H-21b), 3.42 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-24), 1.30 (3H, s, 27-CH₃), 1.17 (3H, s, 26-CH₃), 1.13 (3H, s, 30-CH₃), 1.04 (3H, s, 18-CH₃), 1.03 (3H, s, 19-CH₃), 1.00 (3H, s, 29-CH₃), 0.80 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR 谱数据见表 1。以上信息提示该化合物为甘遂烷型三萜化合物,与文献报道数据一致^[18],故鉴定化合物 **5** 为 hispidone。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.32 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-7), 3.96 (1H, m, H-21a), 3.92 (1H, m, H-23a), 3.39 (1H, dd, J = 2.0, 11.3 Hz, H-21b), 2.91 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-24), 1.32 (3H, s, 27-CH₃), 1.28 (3H, s, 26-CH₃), 1.12 (3H, s, 30-CH₃),

表 1 化合物 1~9 的 ¹³C-NMR 数据 (125 MHz, CDCl₃)
Table 1 ¹³C-NMR data of compounds 1—9 (125 MHz, CDCl₃)

碳位	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	38.6	87.2	85.2	106.7	38.6	38.5	37.2	38.5	39.0
2	33.6	36.9	43.1	132.9	34.9	34.9	27.7	34.9	34.7
3	216.9	71.4	203.1	127.5	216.8	216.8	79.3	216.9	217.9
4	47.9	95.8	90.4	88.3	47.9	47.9	39.0	47.8	47.9
5	49.3	83.9	83.6	82.3	52.4	52.4	50.7	52.3	52.4
6	24.4	77.8	74.0	78.3	24.4	24.4	24.0	24.3	24.4
7	117.8	178.1	173.3	175.2	118.0	118.0	118.1	117.9	117.9
8	146.0	76.6	75.1	76.6	145.7	145.6	145.5	145.7	145.6
9	48.6	50.5	49.1	50.2	48.4	48.4	48.9	48.4	48.1
10	35.1	52.7	50.9	55.5	35.0	35.1	34.9	35.0	34.5
11	18.3	79.1	77.8	77.9	18.2	18.2	18.0	18.3	18.1
12	34.1	73.3	70.5	72.8	32.6	32.9	33.0	33.8	33.1
13	43.6	48.4	46.9	47.3	43.3	43.3	43.3	43.5	43.1
14	51.2	74.7	72.7	73.5	51.3	51.3	51.5	51.2	51.1
15	35.0	57.2	55.5	56.7	34.0	33.9	33.9	34.0	33.6
16	28.4	32.8	31.2	32.0	28.1	27.4	27.3	28.4	28.1
17	52.4	43.5	41.3	42.8	47.5	44.8	44.8	53.8	49.4
18	12.4	16.6	15.6	15.7	12.8	21.6	22.3	22.0	23.7
19	21.3	19.2	18.5	13.2	21.6	12.8	12.9	12.8	12.8
20	37.6	124.8	123.5	124.3	38.5	37.5	37.5	33.7	43.0
21	12.8	141.3	140.1	140.8	70.1	70.1	70.1	18.9	64.4
22	83.7	112.7	111.7	112.1	37.5	36.4	36.5	40.5	37.9
23	77.5	144.5	143.3	143.9	64.6	64.6	64.6	69.7	73.7
24	73.0				80.8	86.5	86.5	75.1	78.5
25	80.9				76.1	74.2	75.0	74.3	73.6
26	27.8				22.2	23.9	24.0	26.2	22.2
27	27.7				26.3	28.5	28.3	27.4	26.3
28	24.6				27.4	24.5	27.6	24.5	24.0
29	21.8	15.5	19.9	24.0	24.6	22.3	14.7	21.5	21.2
30	21.6	23.5	23.0	23.8	22.3	27.4	27.2	27.4	27.9

1.05 (3H, s, 18-CH₃), 1.04 (3H, s, 19-CH₃), 1.01 (3H, s, 29-CH₃), 0.78 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR 谱数据见表 1, 以上信息提示该化合物为甘遂烷型三萜化合物, 与文献报道数据一致^[19], 故鉴定化合物 **6** 为 bourjotinolone A。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.30 (1H, d, *J* = 2.7 Hz, H-7), 3.96 (1H, m, H-21a), 3.92 (1H, m, H-23a), 3.31 (1H, dd, *J* = 2.5, 11.5 Hz, H-3), 3.39 (1H, dd, *J* = 2.0, 11.3 Hz, H-21b), 2.91 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-24), 1.34 (3H, s, 27-CH₃), 1.31 (3H, s, 26-CH₃), 1.02 (3H, s, 30-CH₃), 1.00 (3H, s, 18-CH₃), 0.89 (3H, s, 19-CH₃), 0.81 (3H, s, 29-CH₃), 0.78 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR 谱数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **7** 为 3-episapeline A。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.34 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-7), 4.09 (1H, m, H-23), 3.13 (1H, m, H-24), 1.30 (3H, s, 26-CH₃), 1.29 (3H, s, 27-CH₃), 1.10 (3H, s, 28-CH₃), 1.00 (3H, s, 29-CH₃), 1.00 (3H, s, 30-CH₃), 0.91 (3H, d, *J* = 6.1 Hz, 21-CH₃), 0.99 (3H, s, 19-CH₃), 0.80 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR 谱数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为 piscidinol A。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.38 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, H-7), 3.89 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, H-23), 3.66 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-21a), 3.30 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-21b), 3.09 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-24), 1.25 (3H, s, 27-CH₃), 1.24 (3H, s, 26-CH₃), 1.16 (3H, s, 29-CH₃), 1.09 (3H, s, 28-CH₃), 1.07 (3H, s, 30-CH₃), 1.05 (3H, s, 19-CH₃), 0.92 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR 谱数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **9** 为 aglaiodiol。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.75 (1H, dd, *J* = 17.5, 10.6 Hz, H-15), 4.87 (1H, dd, *J* = 17.5, 1.2 Hz, H-16a), 4.82 (1H, dd, *J* = 10.6, 1.2 Hz, H-16b), 1.25 (3H, s, 18-CH₃), 1.22 (3H, s, 17-CH₃); ¹³C-NMR 谱数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 toonaciliatin M。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ:

5.84 (1H, dd, *J* = 17.5, 10.5 Hz, H-15), 5.33 (1H, brs, H-7), 4.94 (1H, dd, *J* = 17.5, 1.0 Hz, H-16), 4.88 (1H, dd, *J* = 10.5, 1.0 Hz, H-16), 3.99 (1H, tt, *J* = 11.5, 3.8 Hz, H-2), 3.75 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-19a), 3.53 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-19b), 1.00 (3H, s, 18-CH₃), 0.91 (3H, s, 17-CH₃); ¹³C NMR 谱数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为 2a, 19-dihydroxy-9-*epi*-ent-pimara-7, 15-diene。

表 2 化合物 **10** 和 **11** 的 ¹³C-NMR 数据 (125 MHz, CDCl₃)
Table 2 ¹³C-NMR data of compounds **10** and **11**
(125 MHz, CDCl₃)

碳位	10	11	碳位	10	11
1	39.7	45.0	11	17.6	37.7
2	18.9	64.7	12	38.3	37.7
3	37.9	38.7	13	36.4	37.1
4	43.8	43.8	14	51.8	47.9
5	57.6	25.3	15	151.6	150.3
6	19.3	119.7	16	108.9	109.3
7	44.0	136.3	17	24.3	21.8
8	72.6	53.2	18	28.8	27.2
9	56.2	39.7	19	183.9	66.1
10	37.9	23.1	20	13.8	23.9

化合物 **12**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.97 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4), 7.04 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 6.93 (1H, s, H-5), 6.89 (1H, dd, *J* = 9.0, 1.5 Hz, H-6'), 6.83 (1H, dd, *J* = 9.0, 1.5 Hz, H-5'), 6.35 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 5.00 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-7'), 4.34 (1H, ddd, *J* = 7.5, 4.5, 2.0 Hz, H-8'), 3.63 (1H, ddd, *J* = 13.0, 5.0, 2.0 Hz, H-9'a), 3.39 (1H, ddd, *J* = 13.0, 5.0, 4.5 Hz, H-9'b), 3.80 (3H, s, -OCH₃), 3.79 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR 谱数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **12** 为 cleomiscosin B。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.66 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4), 6.71 (1H, s, H-2'), 6.71 (1H, s, H-6'), 6.58 (1H, s, H-5), 6.36 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 5.65 (1H, s, H-8'), 5.06 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-7'), 4.11 (1H, m, H-9'a), 3.72 (1H, m, H-9'b), 3.97 (9H, s, 5, 3', 4'-OCH₃); ¹³C-NMR 谱数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **13** 为 cleomiscosin D。

化合物 **14**: 白色针晶 (石油醚-丙酮), mp 130~132 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。与 β-谷甾

表3 化合物12和13的¹³C-NMR数据 (125 MHz, CDCl₃)Table 3 ¹³C-NMR data of compounds 12 and 13 (125 MHz, CDCl₃)

碳位	12	13	碳位	12	13
2	160.5	160.7	3'	148.2	150.2
3	113.7	114.2	4'	147.8	135.1
4	145.3	143.8	5'	115.9	150.2
4a	111.7	100.4	6'	121.1	106.6
5	101.4	146.0	7'	76.7	77.5
6	145.8	138.7	8'	78.3	78.9
7	137.6	132.1	9'	60.4	61.2
8	138.6	139.5	OCH ₃	56.4	56.4
8a	132.2	111.7	OCH ₃	56.3	56.5
1'	127.2	126.5	OCH ₃		56.5
2'	112.7	104.5			

醇对照品共薄层, Rf值一致, 混合后熔点不下降, 故鉴定化合物14为β-谷甾醇。

化合物15: 白色无定形粉末。与胡萝卜苷对照品共薄层, Rf值一致, 混合后熔点不下降, 故鉴定化合物15为胡萝卜苷。

4 抗炎活性测试

运用MTT法检测了化合物对RAW 264.7细胞的细胞毒性, 实验表明化合物在50 μmol/L浓度下对细胞没有明显毒性。在筛选结果中, 化合物4和10抑制LPS诱导RAW 264.7细胞释放NO的IC₅₀值为(11.0±0.7)、(28.8±2.7) μmol/L, 显示出了中等抑制活性, 这表明此类化合物具有一定的体外抗炎活性。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 漆淑华, 罗晓冬, 张 偲, 等. 椿亚科和麻楝亚科植物化学成分和生物活性的研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(3): 497-502.
- [3] Agostinho S M, Das M F, Silva G F D, et al. Limonoids from *Toona ciliata* and speculations on their chemosystematic and ecological significance [J]. *Biochem Syst Ecol*, 1994, 22(3): 323-328.
- [4] Chatterjee A, Chakraborty T, Chandrasekharan S. Chemical investigation of *Cedrela toona* [J]. *Phytochemistry*, 1971, 10(10): 2533-2535.
- [5] Neto J O, Agostinho S M M, Silva M F D, et al. Limonoids from seeds of *Toona ciliata* and their chemosystematic significance [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(2): 397-401.
- [6] Paula J D, Vieira I J C, Silva M F, et al. Sesquiterpenes, triterpenoids, limonoids and flavonoids of *Cedrela odorata* graft and speculations on the induced resistance against *Hypsipyla grandella* [J]. *Phytochemistry*, 1997,

44(8): 1449-1454.

- [7] Liao S G, Yang S P, Yuan T, et al. Limonoids from the leaves and stems of *Toona ciliata* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(8): 1268-1273.
- [8] Kraus W, Kypke K. Surenone and surenin, two novel tetranortriterpenoids from *Toona sureni* [blume] merrill [J]. *Tetrahedron Lett*, 1979, 20(1): 2715-2716.
- [9] Zhang F, Wang J S, Gu Y C, et al. Cytotoxic and anti-inflammatory triterpenoids from *Toona ciliata* Roem. var. *henryi* [J]. *J Nat Prod*, 2012, 75(4): 538.
- [10] Govindachari T R, Suresh G, Gopalakrishnan G, et al. Antifungal activity of some tetranortriterpenoids [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(3): 317-320.
- [11] Chowdhury R, Hasan C M, Rashid M A. Antimicrobial activity of *Toona ciliata* and *Amoora rohituka* [J]. *Fitoterapia*, 2003, 74: 155-158.
- [12] Chang H C, Hung W C, Huang M S, et al. Extract from the leaves of *Toona sinensis* roemor exerts potent antiproliferative effect on human lung cancer cells [J]. *Am J Chin Med*, 2002, 30(1): 307-314.
- [13] Chang H L, Shu H K, Su J H, et al. The fractionated *Toona sinensis* leaf extract induces apoptosis of human ovarian cancer cells and inhibits tumor growth in a murine xenograft model [J]. *Gynecol Oncol*, 2006, 102(2): 309-314.
- [14] Fan S, Chen H N, Wang C J, et al. *Toona sinensis* Roem (Meliaceae) leaf extract alleviates liver fibrosis via reducing TGF beta1 and collagen [J]. *Food Chem Toxicol*, 2007, 45(6): 2228-2236.
- [15] Luo X D, Wu S H, Ma Y B, et al. A new triterpenoid from *Azadirachta indica* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(6): 668-672.
- [16] Chen H D, Yang S P, Wu Y, et al. Terpenoids from *Toona ciliata* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(4): 685-689.
- [17] Neto J O, Silva M F D D, Fo E R, et al. Norlimonoids from seeds of *Toona ciliata* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1369-1373.
- [18] Wang X N, Fan C Q, Yin S, et al. Cytotoxic Terpenoids from *Turraea pubescens* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(3): 510-519.
- [19] Itokawa H, Kishi E, Morita H, et al. Cytotoxic quassinoids and tirucallane-type triterpenes from the woods of *Eurycoma longifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(4): 1053-1055.
- [20] James D M, Dou J H, Robert D S, et al. Tirucallane-type triterpenoids: nmr and X-ray diffraction analyses of 24-*epi*-piscidinol A and piscidinol A [J]. *J Chem Cryst*, 1995, 27(5): 283-290.
- [21] Puripattanavong J, Weber S, Brecht V, et al. Phytochemical investigation of *Aglaia andamanica* [J]. *Planta Med*, 2000, 66(8): 740-745.
- [22] Chamy M C, Piovano M, Garbarino J A, et al. Diterpenoids from *Calceolaria hypericina* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1209-1212.
- [23] Kumar S, Ray A B, Konno C, et al. Cleomiscosin D, a coumarino-lignan from seeds of *Cleome viscosa* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 636-638.