

山楝果实的化学成分研究

吴石丽¹, 张凡¹, 任嘉佳¹, 欧阳静蓉¹, 尹梵程¹, 李艳平¹, 李宝晶¹, 董发武^{1*}, 何红平^{1,2*}

1. 云南中医药大学中药学院 云南省南药可持续利用重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 云南省傣医药与彝医药重点实验室, 云南 昆明 650500

摘要: 目的 对楝科山楝属植物山楝 *Aphanamixis polystachya* 果实的化学成分进行研究。方法 采用乙醇回流提取, 依次用石油醚、醋酸乙酯进行萃取。醋酸乙酯层萃取物分别采用硅胶柱色谱、反相 C₁₈ 硅胶柱 (ODS)、Sephadex LH-20 凝胶及半制备高效液相色谱等方法进行分离纯化, 根据化合物理化性质结合波谱数据鉴定其结构。结果 从山楝果实中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为尼洛替星 (1)、oxypiscidinol A (2)、匹西狄醇 A (3)、21 α -甲基苦楝酮二醇 (4)、21 β -甲基苦楝酮二醇 (5)、meliassenin S (6)、agladupol E (7)、3-episapelin A (8)、陵水暗罗素 (9)、4(15)-桉叶烯-1 β ,6 α -二醇 (10)、10 α -hydroxycadin-4-en-15-al (11)、4 β ,10 α -dihydroxy-guai-6-ene (12)、kalshinoid E (13)、棕榈酸 (14)、单棕榈酸甘油酯 (15)。结论 化合物类型涉及三萜、二萜、倍半萜和脂肪酸, 其中化合物 2、11、13 为首次从楝科植物中分离, 1、4、5、8、14 为首次从该属植物中分离, 6、7 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 山楝属; 山楝; 萜类; 尼洛替星; 21 α -甲基苦楝酮二醇; 21 β -甲基苦楝酮二醇; oxypiscidinol A

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)03-0671-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.03.004

Chemical constituents from fruits of *Aphanamixis polystachya*

WU Shi-li¹, ZHANG Fan¹, REN Jia-jia¹, OUYANG Jing-rong¹, YIN Peng-cheng¹, LI Yan-ping¹, LI Bao-jing¹, DONG Fa-wu¹, HE Hong-ping^{1,2}

1. Yunnan Key Laboratory of Southern Medicinal Resource, College of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China

2. Yunnan Key Laboratory of Dai and Yi Medicine, Kunming 650500, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the fruits of *Aphanamixis polystachya*. **Methods** The fruits of *A. polystachya* was extracted with 95% EtOH by heating reflux. The extracts were successively extracted with petroleum ether and ethyl acetate. The compounds were isolated and purified by silica gel, reverse phase C₁₈ silica gel, Sephadex LH-20, and semi-preparative HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physico-chemical properties and spectral data. **Results** The 15 compounds were isolated and identified as niloticin (1), oxypiscidinol A (2), piscidinol A (3), 21 α -methylmelianodiol (4), 21 β -methylmelianodiol (5), meliassenin S (6), agladupol E (7), 3-episapelin A (8), nemoralisin (9), 4(15)-eudesmene-1 β ,6 α -diol (10), 10 α -hydroxycadin-4-en-15-al (11), 4 β ,10 α -dihydroxy-guai-6-ene (12), kalshinoid E (13), palmitic acid (14), and glycerol monnopalmitate (15), respectively. **Conclusion** The structures involve triterpenoids, diterpenoids, sesquiterpenoids and aliphatic acid, and three compounds 2, 11, 13 are isolated from the Meliaceae, seven compounds (1, 4, 5, 8, and 14) are isolated from the genus *Aphanamixis*, and compounds 6—7 are obtained from *A. polystachya* for the first time.

Key words: *Aphanamixis* Bl.; *Aphanamixis polystachya* (Wall.) R. Parker; terpenoids; niloticin; 21 α -methylmelianodiol; 21 β -methylmelianodiol; oxypiscidinol A

山楝 *Aphanamixis polystachya* (Wall.) R. Parker 乔木, 广泛分布于马来西亚、印度尼西亚、印度及为楝科 (Meliaceae) 山楝属 *Aphanamixis* Bl. 多年生 中国; 我国主要分布于云南、广西、广东、台湾、

收稿日期: 2021-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31860092); 国家自然科学基金资助项目 (31760100); 云南省重大科技专项项目 (202002AA1 00007); 云南省基础研究计划面上项目 (202101AT070254); 云南省应用基础研究计划-中医联合面上项目 [2018FF001(-015)]

作者简介: 吴石丽 (1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药民族药药效物质研究。E-mail: 2513861206@qq.com

***通信作者:** 何红平 (1972—), 男, 博士, 研究员, 从事药物化学研究。Tel: (0871)63961514 E-mail: 95431111@qq.com

董发武 (1985—), 男, 博士, 副教授, 从事药物化学研究。Tel: (0871)65939285 E-mail: 593742545@qq.com

海南等地^[1]。山楝的种子、枝叶及树皮在印度周边地区作为植物药被广泛应用^[2]，其种子具有泄下及驱虫作用，可治疗胃溃疡^[3]；树皮具有收敛止血功效，用于治疗癌症、腹痛、脾脏及肝脏疾病等^[4]，种油用于治疗风湿病^[5]。近年来，国内外学者对山楝的化学成分及生物活性进行了系统研究，所得化合物涉及三萜、二萜、倍半萜、甾体、黄酮、木脂素等多种类型^[6-10]；其所含的萜类成分具有昆虫拒食、杀虫、抗炎、抗真菌、抗肿瘤、抗氧化等多方面生物活性^[11-13]。课题组前期对山楝属植物山楝、大叶山楝及华山楝的枝叶、树皮进行了系统的化学成分研究^[14-16]，从中发现一系列结构新颖的柠檬苦素降三萜类化合物，部分化合物表现出明显昆虫拒食活性^[14]。为进一步阐明山楝不同部位化学成分，丰富该属植物化学成分结构类型，也为后续开展相关生物活性研究提供物质基础，本实验对山楝果实进行了化学成分研究。通过各种色谱方法分离得到 15 个化合物，根据化合物理化性质及波谱数据分析，分别鉴定为尼洛替星 (niloticin, **1**)、oxypiscidinol A (**2**)、匹西狄醇 A (piscidinol A, **3**)、21 α -甲基苦楝酮二醇 (21 α -methylmelianodiol, **4**)、21 β -甲基苦楝酮二醇 (21 β -methylmelianodiol, **5**)、meliasenin S (**6**)、agladupol E (**7**)、3-episapelin A (**8**)、陵水暗罗素 (nemoralisin, **9**)、4(15)-桉叶烯-1 β ,6 α -二醇 [4(15)-eudesmene-1 β ,6-diols, **10**]、10 α -hydroxycadin-4-en-15-al (**11**)、4 β ,10 α -dihydroxy-guai-6-ene (**12**)、kalshinoid E (**13**)、棕榈酸 (palmitic acid, **14**)、单棕榈酸甘油酯 (glycerol monno-palmitate, **15**)。化合物类型涉及三萜、二萜、倍半萜及脂肪酸类化合物，其中化合物 **2**、**11**、**13** 为首次从楝科植物中分离，**1**、**4**、**5**、**8**、**14** 为首次从该属植物中分离，**6**、**7** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 400 MHz, Bruker DRX 500 MHz 超导核磁共振仪 [德国 Bruker 公司, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标], 离子阱飞行时间质谱仪 (LC-MS-IT-TOF, 日本 Shimadzu 公司), 高效液相色谱仪 (Agilent 1260), 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, Pharmacia 公司); 反相 C₁₈ 柱色谱材料 (ODS, Merck 公司); 甲醇、乙醇、丙酮、石油醚等试剂为重蒸的工业或化学纯溶剂。

山楝果实于 2019 年 5 月采自云南省西双版纳傣族自治州勐腊县易武乡，植物标本经中国科学院昆明植物研究所龚洵研究员鉴定为楝科山楝属植物山楝 *A. polystachya* (Wall.) R. Parker。标本 (H20190301) 保存于云南中医药大学云南省高校中药民族药质量标准研究重点实验室。

2 提取与分离

山楝干燥果实 (10 kg) 粉碎，用 95% 乙醇回流提取 3 次，减压浓缩提取液得浸膏 (2 kg)。将浸膏加水混悬后依次用石油醚、醋酸乙酯萃取 3 次，减压浓缩得到石油醚萃取物 (1.2 kg) 和醋酸乙酯萃取物 (400 g)。醋酸乙酯部位 (400 g) 经硅胶柱色谱分离，以石油醚-丙酮 (10:1~0:1) 得 6 个组分 (Fr. 1~6)。Fr. 3 (40 g) 先经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮 (50:1~0:1) 梯度洗脱，得到 5 个部位 (Fr. 3.1~3.5)。Fr. 3.2 (10 g) 经 ODS 柱色谱，以甲醇-水 (30%~100%) 梯度洗脱，重结晶得到化合物 **14** (50 mg) 和 **15** (60 mg)。Fr. 3.3 (5 g) 经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮 (20:1~0:1) 梯度洗脱，再经 Sephadex LH-20 柱色谱，以三氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱，再经高效液相色谱仪，65% 乙腈等度洗脱，得到化合物 **8** ($t_R=25$ min, 10 mg)。Fr. 3.4 (15 g) 经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮 (30:1~0:1) 梯度洗脱，经 ODS 柱色谱，以甲醇-水 (40%~100%) 梯度洗脱，再经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮 (40:1~0:1) 梯度洗脱，得到化合物 **11** (15 mg) 和 **13** (20 mg)。Fr. 3.5 (3 g) 经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮 (30:1~0:1) 梯度洗脱，再经 ODS 柱色谱，以甲醇-水 (30%~100%) 梯度洗脱，最后经高效液相色谱仪，乙腈-水 (68%) 等度洗脱，得到化合物 **4** ($t_R=21$ min, 5 mg)、**5** ($t_R=23$ min, 1.7 mg); Fr. 4 (15 g) 先经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮 (40:1~0:1) 梯度洗脱，得到 6 个部位 (Fr. 4.1~4.6)。Fr. 4.2 (1 g) 经 ODS 柱色谱，以甲醇-水 (30%~100%) 梯度洗脱，再经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮 (30:1~0:1) 梯度洗脱，得到化合物 **10** (5 mg) 和 **12** (16 mg)。Fr. 4.3 (900 mg) 经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮 (30:1~0:1) 梯度洗脱，再经 Sephadex LH-20 柱色谱，以三氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱，最后经高效液相色谱仪，乙腈-水 (70%) 等度洗脱，得到化合物 **1** ($t_R=18$ min, 5 mg)、**2** ($t_R=21$ min, 1.7 mg) 和 **3** ($t_R=24$ min, 13 mg)。Fr. 4.4 (3 g) 经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮 (30:1~0:

1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱, 得到化合物 **9** (20 mg)。Fr. 4.4 (3 g) 经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (30:1~0:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 最后经高效液相色谱仪, 65%乙腈等度洗脱, 得到化合物 **6** ($t_R=20$ min, 11 mg)、**7** ($t_R=22$ min, 7.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 457 $[M+H]^+$, $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.31 (1H, dd, $J = 6.6, 3.4$ Hz, H-7), 3.58 (1H, m, H-23), 2.75 (1H, td, $J = 14.5, 5.5$ Hz, H-2a), 2.66 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-24), 2.26 (1H, m, H-2b), 1.33 (3H, s, H-26), 1.32 (3H, s, H-27), 1.11 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-28), 1.02 (3H, s, H-30), 1.00 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, $J = 5.9$ Hz, H-21), 0.81 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.7 (C-1), 35.2 (C-2), 216.9 (C-3), 48.0 (C-4), 52.5 (C-5), 24.5 (C-6), 118.2 (C-7), 145.9 (C-8), 48.7 (C-9), 35.1 (C-10), 18.4 (C-11), 33.8 (C-12), 43.7 (C-13), 51.4 (C-14), 34.2 (C-15), 28.9 (C-16), 53.5 (C-17), 21.8 (C-18), 12.8 (C-19), 33.6 (C-20), 19.9 (C-21), 40.9 (C-22), 69.4 (C-23), 68.6 (C-24), 60.4 (C-25), 24.7 (C-26), 19.9 (C-27), 25.0 (C-28), 21.6 (C-29), 27.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[17-18], 故鉴定化合物 **1** 为尼洛替星。

化合物 **2**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 473 $[M+H]^+$, $C_{30}H_{48}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.44 (1H, brs, H-11), 5.32 (1H, brs, H-7), 4.06 (1H, dd, $J = 9.2, 4.9$ Hz, H-23), 3.16 (1H, brs, H-24), 1.26 (3H, s, H-26), 1.23 (3H, s, H-27), 1.15 (3H, s, H-19), 1.15 (3H, s, H-29), 1.04 (3H, s, H-28), 0.98 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.92 (3H, s, H-30), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 38.2 (C-1), 35.7 (C-2), 218.9 (C-3), 48.9 (C-4), 51.8 (C-5), 25.3 (C-6), 117.5 (C-7), 142.8 (C-8), 145.3 (C-9), 37.3 (C-10), 119.7 (C-11), 39.6 (C-12), 45.3 (C-13), 50.7 (C-14), 32.3 (C-15), 29.1 (C-16), 53.3 (C-17), 16.6 (C-18), 20.3 (C-19), 34.9 (C-20), 19.5 (C-21), 42.3 (C-22), 69.9 (C-23), 76.8 (C-24), 74.7 (C-25), 27.2 (C-26), 26.5 (C-27), 22.6 (C-28), 25.0 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[19], 然而该文献中未确定 H-23、H-24 的构型, 通过与文献的核磁数据进行比对^[20],

确定 H-23 为 β 构型, H-24 为 α 构型, 故鉴定化合物 **2** 为 oxypiscidinol A。

化合物 **3**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 475 $[M+H]^+$, $C_{30}H_{50}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.33 (1H, dd, $J = 6.6, 3.3$ Hz, H-7), 4.05 (1H, dd, $J = 8.1, 3.8$ Hz, H-23), 3.15 (1H, brs, H-24), 2.84 (1H, td, $J = 14.6, 5.6$ Hz, H-2a), 2.20 (1H, m, H-2b), 1.25 (3H, s, H-26), 1.23 (3H, s, H-27), 1.13 (3H, s, H-28), 1.06 (3H, s, H-30), 1.05 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21), 0.87 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 39.7 (C-1), 35.2 (C-2), 219.3 (C-3), 49.8 (C-4), 53.9 (C-5), 25.4 (C-6), 119.2 (C-7), 147.2 (C-8), 49.9 (C-9), 36.2 (C-10), 19.5 (C-11), 35.2 (C-12), 44.7 (C-13), 52.4 (C-14), 35.9 (C-15), 29.4 (C-16), 55.4 (C-17), 22.0 (C-18), 13.2 (C-19), 34.8 (C-20), 19.5 (C-21), 42.2 (C-22), 70.0 (C-23), 76.9 (C-24), 74.7 (C-25), 26.2 (C-26), 27.1 (C-27), 25.1 (C-28), 22.5 (C-29), 27.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **3** 为匹西狄醇 A。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z 503 $[M+H]^+$, $C_{31}H_{50}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.33 (1H, dd, $J = 6.6, 3.3$ Hz, H-7), 4.79 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H, H-21), 4.20 (1H, ddd, $J = 9.7, 6.4, 3.4$ Hz, H-23), 3.33 (3H, s, OCH_3), 3.22 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-24), 2.80 (1H, td, $J = 14.5, 5.5$ Hz, H-2a), 2.20 (1H, m, H-2b), 1.26 (3H, s, H-27), 1.21 (3H, s, H-26), 1.13 (3H, s, H-28), 1.06 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 39.6 (C-1), 36.6 (C-2), 219.2 (C-3), 49.3 (C-4), 53.9 (C-5), 25.4 (C-6), 147.0 (C-8), 119.3 (C-7), 49.8 (C-9), 36.2 (C-10), 18.9 (C-11), 32.8 (C-12), 44.9 (C-13), 52.1 (C-14), 35.8 (C-15), 28.4 (C-16), 51.8 (C-17), 23.1 (C-18), 13.1 (C-19), 49.2 (C-20), 110.3 (C-21), 35.0 (C-22), 78.5 (C-23), 77.1 (C-24), 73.9 (C-25), 27.4 (C-26), 27.8 (C-27), 22.0 (C-28), 25.1 (C-29), 25.4 (C-30), 55.70 (OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **4** 为 21 α -甲基苦楝酮二醇。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 503 $[M+H]^+$, $C_{31}H_{50}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.35 (1H, dd, $J = 6.2, 3.2$ Hz, H-7), 4.73 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-21), 4.37 (1H, ddd, $J = 9.7, 6.4, 3.4$ Hz, H-23), 3.35

(3H, s, OCH₃), 3.16 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-24), 2.85 (1H, td, $J = 14.5, 5.5$ Hz, H-2a), 2.18 (1H, m, H-2b), 1.26 (3H, s, H-27), 1.21 (3H, s, H-26), 1.13 (3H, s, H-28), 1.06 (3H, s, H-29), 1.06 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, MeOD) δ : 39.6 (C-1), 35.8 (C-2), 219.6 (C-3), 49.3 (C-4), 53.9 (C-5), 25.5 (C-6), 118.9 (C-7), 147.0 (C-8), 49.8 (C-9), 36.2 (C-10), 18.9 (C-11), 32.4 (C-12), 44.8 (C-13), 52.0 (C-14), 35.4 (C-15), 28.3 (C-16), 46.5 (C-17), 23.6 (C-18), 13.1 (C-19), 47.9 (C-20), 105.9 (C-21), 33.7 (C-22), 79.74 (C-23), 79.72 (C-24), 73.6 (C-25), 27.4 (C-26), 27.9 (C-27), 22.0 (C-28), 25.1 (C-29), 25.3 (C-30), 55.2 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **5** 为 21 β -甲基苦楝酮二醇。

化合物 **6**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 505 [M+H]⁺, C₃₁H₅₂O₅。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.29 (1H, dd, $J = 6.75, 3.15$ Hz, H-7), 4.81 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-21), 4.22 (1H, ddd, $J = 10.9, 4.9, 2.2$ Hz, H-23), 3.34 (3H, s, OCH₃), 3.24 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-24), 3.19 (1H, dd, $J = 10.7, 5.1$ Hz, H-3), 1.27 (3H, s, H-27), 1.22 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, s, H-28), 0.86 (3H, s, H-18), 0.79 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 38.5 (C-1), 28.4 (C-2), 79.8 (C-3), 40.0 (C-4), 52.2 (C-5), 25.10 (C-6), 119.5 (C-7), 146.8 (C-8), 50.3 (C-9), 36.1 (C-10), 18.7 (C-11), 32.9 (C-12), 44.9 (C-13), 52.1 (C-14), 36.6 (C-15), 28.4 (C-16), 51.8 (C-17), 23.1 (C-18), 13.6 (C-19), 49.1 (C-20), 110.2 (C-21), 35.0 (C-22), 78.4 (C-23), 77.0 (C-24), 73.9 (C-25), 27.5 (C-26), 27.7 (C-27), 28.3 (C-28), 15.4 (C-29), 25.2 (C-30), 55.72 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[22-23], 故鉴定化合物 **6** 为 meliasenin S。

化合物 **7**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 527 [M+Na]⁺, C₃₁H₅₂O₅。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.28 (1H, dd, $J = 7.0, 2.8$ Hz, H-7), 4.81 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-21), 4.23 (1H, ddd, $J = 10.9, 4.9, 2.2$ Hz, H-23), 3.40 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-3), 3.35 (3H, s, OCH₃), 3.40 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-3), 3.24 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-24), 1.27 (3H, s, H-27), 1.22 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-28), 0.92 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 33.0 (C-1), 26.5 (C-2), 77.0 (C-3),

38.36 (C-4), 45.8 (C-5), 25.1 (C-6), 119.5 (C-7), 147.1 (C-8), 49.8 (C-9), 35.9 (C-10), 18.6 (C-11), 32.5 (C-12), 44.8 (C-13), 52.2 (C-14), 36.6 (C-15), 28.4 (C-16), 51.8 (C-17), 23.0 (C-18), 13.5 (C-19), 49.2 (C-20), 110.3 (C-21), 35.0 (C-22), 78.4 (C-23), 77.0 (C-24), 73.9 (C-25), 27.7 (C-26), 27.5 (C-27), 28.6 (C-28), 22.4 (C-29), 25.3 (C-30), 55.72 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[22,24], 故鉴定化合物 **7** 为 agladupol E。

化合物 **8**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 475 [M+H]⁺, C₃₀H₅₀O₄。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.30 (1H, dd, $J = 6.8, 3.0$ Hz, H-7), 3.97 (1H, m, H-21a), 3.88 (1H, m, H-23), 3.42 (1H, dd, $J = 11.5, 2.7$ Hz, H-21b), 3.18 (1H, m, H-3), 2.89 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-24), 1.24 (6H, s, H-26, 27), 1.04 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, s, H-29), 0.79 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 38.5 (C-1), 28.4 (C-2), 79.8 (C-3), 40.0 (C-4), 52.2 (C-5), 25.1 (C-6), 119.4 (C-7), 146.7 (C-8), 50.4 (C-9), 35.9 (C-10), 19.2 (C-11), 34.3 (C-12), 44.5 (C-13), 52.4 (C-14), 35.0 (C-15), 27.9 (C-16), 46.3 (C-17), 22.7 (C-18), 13.6 (C-19), 38.8 (C-20), 71.1 (C-21), 37.5 (C-22), 65.7 (C-23), 87.7 (C-24), 74.4 (C-25), 24.7 (C-26), 28.7 (C-27), 28.3 (C-28), 15.4 (C-29), 27.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[25-26], 故鉴定化合物 **8** 为 3-episapelin A。

化合物 **9**: 无色油状液体; ESI-MS m/z : 332 [M]⁺, C₂₀H₂₈O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, Acetone-*d*₆) δ : 5.67 (1H, s, H-2), 5.32 (1H, s, H-13), 5.31 (1H, m, H-6), 5.07 (1H, ddd, $J = 10.4, 8.5, 4.7$ Hz, H-5), 2.64 (1H, m, H-11), 2.38 (2H, m, H-4), 1.94 (3H, s, H-20), 1.68 (3H, s, H-19), 1.25 (6H, s, H-16, 17), 1.18 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, Acetone-*d*₆) δ : 164.8 (C-1), 116.7 (C-2), 158.2 (C-3), 35.4 (C-4), 74.6 (C-5), 123.8 (C-6), 141.8 (C-7), 39.6 (C-8), 25.4 (C-9), 34.1 (C-10), 35.9 (C-11), 195.7 (C-12), 100.1 (C-13), 206.4 (C-14), 88.1 (C-15), 22.8 (C-16), 23.0 (C-17), 18.1 (C-18), 16.5 (C-19), 23.1 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **9** 为陵水暗罗素。

化合物 **10**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 239 [M+H]⁺, C₁₅H₂₆O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 4.93 (1H, s, H-15a), 4.72 (1H, s, H-15b), 3.62 (1H, t, $J =$

9.8 Hz, H-6), 3.33 (1H, dd, $J = 11.7, 4.7$ Hz, H-1), 0.94 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-13), 0.85 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-12), 0.67 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 79.8 (C-1), 32.8 (C-2), 36.4 (C-3), 146.7 (C-4), 56.5 (C-5), 68.0 (C-6), 51.7 (C-7), 19.3 (C-8), 37.5 (C-9), 42.9 (C-10), 26.9 (C-11), 16.4 (C-12), 21.7 (C-13), 12.2 (C-14), 108.8 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **10** 为 4(15)-桉叶烯-1 β ,6 α -二醇。

化合物 **11**: 黄色油状物; ESI-MS m/z : 237 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 259 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.40 (1H, s, H-15), 7.00 (1H, brs, H-5), 1.10 (3H, s, H-14), 0.99 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-13), 0.87 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 50.7 (C-1), 22.5 (C-2), 23.0 (C-3), 143.1 (C-4), 153.9 (C-5), 42.7 (C-6), 47.2 (C-7), 23.2 (C-8), 42.6 (C-9), 72.6 (C-10), 27.3 (C-11), 15.5 (C-12), 21.8 (C-13), 20.2 (C-14), 196.6 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **11** 为 10 α -hydroxycadin-4-en-15-al。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 261 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.58 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-6), 1.25 (3H, s, H-14), 1.17 (3H, s, H-15), 1.02 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-12), 1.00 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 51.5 (C-1), 22.5 (C-2), 41.1 (C-3), 81.3 (C-4), 51.0 (C-5), 122.8 (C-6), 150.7 (C-7), 26.0 (C-8), 43.6 (C-9), 75.8 (C-10), 38.6 (C-11), 22.0 (C-12), 21.7 (C-13), 21.3 (C-14), 22.4 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[30-31], 故鉴定化合物 **12** 为 4 β ,10 α -dihydroxy-guai-6-ene。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 269 $[\text{M} + \text{H}]^+$, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.86 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-6), 3.05 (3H, s, OCH_3), 2.35 (1H, m, H-8), 2.28 (1H, dd, $J = 11.5, 3.4$ Hz, H-5), 1.99 (1H, m, H-8), 1.30 (3H, s, H-13), 1.28 (3H, s, H-14), 1.26 (3H, s, H-12), 1.17 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 51.2 (C-1), 22.5 (C-2), 41.0 (C-3), 80.6 (C-4), 50.9 (C-5), 128.0 (C-6), 147.3 (C-7), 23.1 (C-8), 43.2 (C-9), 75.7 (C-10), 79.7 (C-11), 26.7 (C-12), 24.8 (C-13), 21.2 (C-14), 22.4 (C-15), 50.7 (OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[32], 故鉴定化合物 **13** 为 kalshinoid E。

化合物 **14**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 257 $[\text{M} + \text{H}]^+$, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.27 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.60 (2H, m, H-3), 1.29 (20H, s, H-4~15), 0.90 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-16); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 177.8 (C-1), 35.0 (C-2), 26.1 (C-3), 30.8 (C-4~13), 33.1 (C-14), 23.7 (C-15), 14.4 (C-16)。以上数据与文献报道一致^[33], 故鉴定化合物 **14** 为棕榈酸。

化合物 **15**: 无色针状结晶 (氯仿), ESI-MS m/z : 331 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 353 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.21 (1H, dd, $J = 11.7, 4.5$ Hz, H-1a), 4.15 (1H, dd, $J = 11.7, 6.2$ Hz, H-1b), 3.93 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, dd, $J = 11.5, 4.0$ Hz, H-3a), 3.60 (1H, dd, $J = 11.5, 5.8$ Hz, H-3b), 2.35 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'), 1.60 (2H, m, H-3'), 1.25 (24H, m, H-4'~15'), 0.88 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-16'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 65.2 (C-1), 70.3 (C-2), 63.3 (C-3), 174.4 (C-1'), 34.2 (C-2'), 31.9 (C-3'), 29.7~29.1 (C-4'~13'), 24.9 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道一致^[34], 故鉴定化合物 **15** 为单棕榈酸甘油酯。

4 讨论

通过对山楝果实进行化学成分研究, 共分离鉴定 15 个化合物, 类型涉及羊毛脂烷型三萜类 (**1**~**8**)、链状二萜类 (**9**)、桉烷型倍半萜类 (**10**)、杜松烷型倍半萜类 (**11**)、愈创木烷型倍半萜类 (**12**~**13**)、脂肪酸类化合物 (**14**~**15**)。关于化合物 **2** 的侧链 H-23、H-24 的构型, 参考文献[19]中未确定, 通过与运用 X 射线晶体衍射确定绝对构型的文献[20]进行核磁数据比对, ^1H -及 ^{13}C -NMR 数据一致, 故确定 H-23 为 β 构型, H-24 为 α 构型; 关于化合物 **4** 和 **5**, C-24 位 OH 构型, 参考文献报道^[21]对其结构推导并确定为 24S 构型, 但在该文献的图 1 中化合物 **1** 和 **2** 的 C-24 构型为 R 构型 (即 C-24-OH 为 β 构型), 为此, 通过同另一篇文献中化合物^[22]结构相似 (仅 C-3 位取代有差异) 并通过计算确定绝对构型的化合物进行比对, 确定 C-24 为 S 构型, 即 C-24-OH 为 α 构型。其中, 化合物 **2**、**11**、**13** 为首次从楝科植物中分离, **1**、**4**、**5**、**8**、**14** 为首次从该属植物中分离, **6**、**7** 为首次从该种分离得到, 进一步阐释了山楝的化学成分, 为后续生物活性研究提供物质基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

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. 43 卷 2 分册 [M]. 北京: 科学出版社: 2001: 75.
- [2] Pettit G R, Numata A, Iwamoto C, *et al.* Antineoplastic agents. 489. isolation and structures of meliastatins 1–5 and related euphane triterpenes from the TreeMeliadubial [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(12): 1886-1891.
- [3] Jain S A, Srivastava S K. 8-C-methyl-quercetin-3-O- β -D-xylopyranoside, a new flavone glycoside from the roots of *Amoora rohituka* [J]. *J Nat Prod*, 1985, 48(2): 299-301.
- [4] Chatterjee A, Kundu A B. Isolation, structure and stereochemistry of aphanamixin - A new triterpene from *Aphanamixis polystachya* wall and parker [J]. *Tetrahedron Lett*, 1967, 8(16): 1471-1476.
- [5] Gupta M, Laskar S. Surface hydrocarbons from the leaves of *Amoora rohituka* W&A [J]. *Biosci Biotechnol Res Asia*, 2009, 6(1): 379-381.
- [6] Chatterjee A, Kundu A B, Chakraborty T, *et al.* Extractives of *Aphanamixis polystachya* wall (Parker): The structures and stereochemistry of aphanamixin and aphanamixinin [J]. *Tetrahedron*, 1970, 26(8): 1859-1867.
- [7] 吴海峰, 张婷婷, 吴佳妮, 等. 山楝中 1 个新的链状二萜 [J]. 中草药, 2014, 45(13): 1816-1819.
- [8] Wu H F, Zhang X P, Wang Y, *et al.* Four new diterpenes from *Aphanamixis polystachya* [J]. *Fitoterapia*, 2013, 90: 126-131.
- [9] Wang J S, Zhang Y, Wang X B, *et al.* Aphanalides A-H, ring A-seco limonoids from the fruits of *Aphanamixis polystachya* [J]. *Tetrahedron*, 2012, 68(21): 3963-3971.
- [10] 秦天丽, 陈彦伍, 吴石丽, 等. 山楝枝叶中两个新的倍半萜 [J]. 天然产物研究与开发, 2021, 33(2): 222-226.
- [11] Zhang Y, Wang J S, Wang X B, *et al.* Limonoids from the fruits of *Aphanamixis polystachya* (Meliaceae) and their biological activities [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(9): 2171-2182.
- [12] Cai J Y, Chen D Z, Luo S H, *et al.* Limonoids from *Aphanamixis polystachya* and their antifeedant activity [J]. *J Nat Prod*, 2014, 77(3): 472-482.
- [13] Camero C M, Vassallo A, de Leo M, *et al.* Limonoids from *Aphanamixis polystachya* leaves and their interaction with Hsp90 [J]. *Planta Med*, 2018, 84(12/13): 964-970.
- [14] Cai J Y, Zhang Y, Luo S H, *et al.* Aphanamixoid A, a potent defensive limonoid, with a new carbon skeleton from *Aphanamixis polystachya* [J]. *Org Lett*, 2012, 14(10): 2524-2527.
- [15] 陈彦伍, 董发武, 秦天丽, 等. 大叶山楝萜类化学成分及其生物活性研究进展 [J]. 中草药, 2019, 50(22): 5621-5631.
- [16] 陈彦伍, 秦天丽, 吴石丽, 等. 华山楝枝叶的化学成分及抗菌活性研究 [J]. 中草药, 2020, 51(18): 4614-4619.
- [17] Tinto W F, Jagessar P K, Ketwaru P, *et al.* Constituents of *Trichilia schomburgkii* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(4): 972-977.
- [18] Su R H, Kim M, Kawaguchi H, *et al.* Triterpenoids from the fruits of *Phellodendron chinense* Schneid. The stereostructure of niloticin [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(6): 1616-1619.
- [19] Bai M, Zhao W Y, Xu W, *et al.* Triterpenoids from *Picrasma quassioides* with their cytotoxic activities [J]. *Phytochem Lett*, 2020, 39: 128-131.
- [20] 杨鸣华, 汪俊松, 孔令义. 溪桫化学成分研究 [J]. 中国新药杂志, 2012, 21(5): 555-558.
- [21] Xu G H, Kim J A, Kim S Y, *et al.* Terpenoids and coumarins isolated from the fruits of *Poncirus trifoliata* [J]. *Chem Pharm Bull: Tokyo*, 2008, 56(6): 839-842.
- [22] Zhang Y, Wang J S, Wang X B, *et al.* Polystanins A-D, four new protolimonoids from the fruits of *Aphanamixis polystachya* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2013, 61(1): 75-81.
- [23] Hu J F, Fan H, Wang L J, *et al.* Limonoids from the fruits of *Melia toosendan* [J]. *Phytochem Lett*, 2011, 4(3): 292-297.
- [24] Xie B J, Yang S P, Chen H D, *et al.* Agladupols A-E, triterpenoids from *Aglaia duperreana* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(9): 1532-1535.
- [25] 张峰, 岑娟, 李钦, 等. 思茅红椿化学成分及其抗炎活性研究 [J]. 中草药, 2014, 45(6): 755-759.
- [26] 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.
- [27] He X F, Wang X N, Fan C Q, *et al.* Chemical constituents of *Polyalthia nemoralis* [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2007, 90(4): 783-791.
- [28] Sun Z, Chen B, Zhang S, *et al.* Four new eudesmanes from *Caragana intermedia* and their biological activities [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(12): 1975-1979.
- [29] Iijima T, Yaoita Y, Kikuchi M. Five new sesquiterpenoids and a new diterpenoid from *Erigeron annuus* (L.) PERS., *Erigeron philadelphicus* L. and *Erigeron sumatrensis*

- RETZ [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(5): 545-549.
- [30] Zhang G W, Ma X Q, Su J Y, *et al.* Two new bioactive sesquiterpenes from the soft coral *Sinularia* sp [J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20(7): 659-664.
- [31] de Carvalho A da Silva A A, de Sousa E A, Alves Veras M D, *et al.* *In vitro* anti-*Trypanosoma cruzi* evaluation of sesquiterpenes from the branches of *Oxandra sessiliflora* [J]. *Phytochem Lett*, 2020, 37: 59-62.
- [32] Wang G K, Zhang N, Yao J N, *et al.* Kalshinoids a-f, Anti-inflammatory sesquiterpenes from *Kalimeris shimadae* [J]. *J Nat Prod*, 2019, 82(12): 3372-3378.
- [33] 陈美安, 甄丹丹. 肺康明化学成分的研究 [J]. *中成药*, 2020, 42(7): 1786-1790.
- [34] 刘雅兰, 张毓婷, 顾琼, 等. 牛大力根化学成分及其抑制破骨细胞产生活性 [J]. *天然产物研究与开发*, 2019, 31(12): 2046-2050.

[责任编辑 王文倩]