

香玲子的化学成分研究^Δ

李争玲^{1*}, 王旭波², 冉顶诗³, 陈斌⁴, 杨欢^{3#a}, 贾晓斌^{2,4#b}(1.浙江省舟山医院, 浙江舟山 316000; 2.常州工程职业技术学院制药与生物工程技术系, 江苏常州 213164; 3.江苏大学药学院, 江苏镇江 212013; 4.江苏省中医药研究院国家中医药管理局中药释药系统重点实验室, 南京 210028)

中图分类号 R284.1; R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)27-2540-02

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.27.16

摘要 目的: 研究香玲子的化学成分。方法: 使用常压硅胶柱色谱法对香玲子95%乙醇提取物的石油醚和乙酸乙酯部位的化学成分进行分离, 并通过理化方法和波谱学方法对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果: 共分离得到9个化合物, 分别为月桂烷(1)、木质素酸(2)、 β -谷甾醇(3)、豆甾醇(4)、香草醛(5)、山柰酚(6)、槲皮素(7)、没食子酸甲酯(8)和没食子酸乙酯(9)。除化合物3外, 其余8个化合物均为首次从该药材中分离得到。结论: 本试验结果可为香玲子的进一步研究提供依据。

关键词 香玲子; 化学成分; 结构鉴定

Study on Chemical Components of the Fruits of *Toona sinensis*

LI Zheng-ling¹, WANG Xu-bo², RAN Ding-shi³, CHEN Bin⁴, YANG Huan³, JIA Xiao-bin^{2,4}(1.Zhoushan Hospital of Zhejiang Province, Zhejiang Zhoushan 316000, China; 2. Dept. of Pharmaceutical Technology and Biological Engineering, Changzhou Institute of Engineering Technology, Jiangsu Changzhou 213164, China; 3. School of Pharmacy, Jiangsu University, Jiangsu Zhenjiang 212013, China; 4. Key Lab of Drug Deliver System of TCM, State Administration of TCM, Jiangsu Provincial Institute of TCM, Nanjing 210028, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the chemical components in the fruits of *Toona sinensis*. METHODS: Silica gel column chromatography was used to isolate components from petroleum ether and ethyl acetate fraction of 95% EtOH extract. Subsequently, the chemical structures were elucidated by NMR spectral data and physical and chemical properties. RESULTS: 9 compounds were isolated and elucidated as *n*-dodecane (1), lignoceric acid (2), β -sitosterol (3), stigmasterol (4), vanillin (5), kaempferol (6), quercetin (7), methyl gallate (8) and ethyl gallate (9). Except for compound 3, the other compounds were isolated from the fruits of *T. sinensis* for the first time. CONCLUSIONS: The results of trial can provide reference for further study of the fruits of *T. sinensis*.

KEY WORDS The fruits of *Toona sinensis*; Chemical component; Structure identification

香玲子为楝科(Meliaceae)香椿属(*Toona*)植物香椿 *Toona sinensis* (A. Juss.) Roemer 的干燥成熟果实, 始载于《唐本草》, 是我国传统中药材之一。它具有祛风、散寒、止痛之功效, 主治风湿性关节炎、疝气、胸痛、胃和十二指肠溃疡、慢性胃炎等多种常见病症。香椿在我国分布广泛, 是著名的药食同源植物, 其树皮、叶和果实均可入药^[1]。然而, 目前国内、外对该植物的化学成分研究主要集中于树皮与叶部位, 对香玲子的研究报道极为少见^[2]。为了探明该中药的活性成分, 进而合理开发利用这一资源, 笔者对香玲子进行了化学成分研究。

1 材料

1.1 仪器

KQ-600DB型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司, 功率: 600 W, 频率: 40 kHz); R-205型旋转蒸发仪(瑞士Buchi公司); WRS-1B型数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司, 温度未校正); AV-400型核磁共振谱(NMR)仪、AV-500型NMR仪(TMS为内标, 美国Bruker公司)。

1.2 试剂
柱色谱用硅胶(200~300目, 青岛海洋化工厂); 所用试剂均为分析纯(国药集团上海化学试剂有限公司)。

1.3 药材

香玲子药材于2011年11月采收自四川绵阳市, 由江苏大学药学院生药学研究所陈钧教授鉴定为真品, 标本存放于江苏大学药学院标本室(编号: SP20111108)。

2 提取与分离

^Δ基金项目: “国家中医药管理局中药口服制剂释药系统重点实验室”开放基金资助课题(No.2011NDDCM01002)

* 药师。研究方向: 药学。电话: 0580-2292516。E-mail: ls_tiyang@citiz.net

#a 通信作者: 副教授, 博士。研究方向: 中药化学。E-mail: yanghuan1980@ujs.edu.cn

#b 通信作者: 教授, 博士。研究方向: 中药物质基础。电话: 025-85608672。E-mail: jxiaobin2005@hotmail.com

本栏目协办

江阴天江药业有限公司

地址: 江苏省江阴市经济开发区秦望山路8号 电话: 400 066 9211
传真: 0510-86409611 网址: <http://www.tianjiang.com>

取香玲子药材 3.0 kg, 用 95% 的乙醇于室温下密闭冷浸提取 3 次, 每次 3 d, 期间每天超声 0.5 h 并搅拌, 抽滤, 合并滤液。将所得提取液于 50 °C 下减压浓缩成浸膏, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇溶解, 分别减压回收溶剂, 得石油醚萃取物 43 g、乙酸乙酯萃取物 57 g 和正丁醇萃取物 38 g。

将石油醚和乙酸乙酯萃取物分别以常压硅胶柱色谱进行分离, 以石油醚-乙酸乙酯为溶剂系统进行梯度洗脱(100:0→0:100, *V/V*), 收集洗脱液, 合并相似组分, 经柱色谱反复纯化, 得到化合物 1(16 mg)、2(22 mg)、3(25 mg)、4(12 mg)、5(12 mg)、6(20 mg)、7(18 mg)、8(32 mg) 和 9(26 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色透明液体。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz)δ: 1.28(20H, m, 10×CH₂), 0.88(6H, m, 2×CH₃)。以上数据与文献^[3]对照基本一致, 故鉴定化合物 1 为月桂烷(*n*-dodecane)。

化合物 2: 白色片状结晶(乙醇), mp 69~71 °C。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz)δ: 2.31(2H, t, CH₂), 1.60(2H, m, CH₂), 1.31(40H, m, 20×CH₂), 0.88(3H, t, CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz)δ: 177.8(C-1), 33.7(C-2), 31.9~22.7(C-3~23), 14.2(C-24)。以上数据与文献^[4]对照基本一致, 故鉴定化合物 2 为木质素酸(lignoceric acid)。

化合物 3: 白色针晶(石油醚), mp 140~142 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性(污绿色)。¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz)δ: 5.33(1H, t, H-6), 3.50(1H, m, H-3), 0.70(3H, s, CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz)δ: 72.1(C-3), 141.4(C-5), 122.0(C-6), 57.2(C-14), 56.6(C-17)。以上数据与文献^[5]对照基本一致, 故鉴定化合物 3 为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 4: 白色针晶(石油醚), mp 168~170 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性(污绿色)。¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz)δ: 72.3(C-3), 141.3(C-5), 122.2(C-6), 50.7(C-9), 57.5(C-14), 56.6(C-17), 138.6(C-22), 129.9(C-23)。以上数据与文献^[6]对照基本一致, 故鉴定化合物 4 为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物 5: 白色针晶(甲醇), mp 147~148 °C。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz)δ: 10.25(1H, s, OH), 9.76(1H, s, CHO), 7.39(2H, m, H-2, 6), 6.97(1H, d, *J*=7.9 Hz, H-5), 3.84(3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 100 MHz)δ: 129.2(C-1), 111.1(C-2), 148.6(C-3), 153.5(C-4), 115.8(C-5), 126.5(C-6), 191.3(CHO), 55.9(OCH₃)。以上数据与文献^[6]对照基本一致, 故鉴定化合物 5 为香草醛(vanillin)。

化合物 6: 黄色针晶(乙醇), mp 269~271 °C, HCl-Mg 反应呈阳性。UV(CH₃OH) nm: 264, 367; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 12.49(1H, s, 5-OH), 10.79(1H, s, 7-OH), 10.11(1H, s, 4'-OH), 9.41(1H, s, 3-OH), 8.05(2H, d, *J*=9.0 Hz, H-2', 6'), 6.93(2H, d, *J*=9.0 Hz, H-3', 5'), 6.44(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 147.3(C-2), 136.1(C-3), 176.4(CO), 161.2(C-5), 98.7(C-6), 164.4(C-7), 93.9(C-8), 156.6(C-9), 103.5(C-10), 122.1(C-1'), 130.0(C-2', 6'), 115.9(C-3', 5'), 159.7(C-4')。以上数据与文献^[7]对照基本一致, 故鉴定化合物 6 为山柰酚(kaempferol)。

化合物 7: 黄色针晶(乙醇), mp>300 °C, HCl-Mg 反应呈阳性。UV(CH₃OH) nm: 258, 303(sh), 363; ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz)δ: 12.50(1H, s, 5-OH), 10.78(1H, s, 7-OH), 9.59(1H, 4'-OH), 9.36(1H, 3-OH), 9.31(1H, 3'-OH), 7.68(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2'), 7.54(1H, dd, *J*=8.4,

2.1 Hz, H-6'), 6.89(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 6.41(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 100 MHz)δ: 147.3(C-2), 136.2(C-3), 176.3(CO), 161.2(C-5), 98.6(C-6), 164.3(C-7), 93.8(C-8), 156.6(C-9), 103.5(C-10), 122.4(C-1'), 115.5(C-2'), 145.5(C-3'), 148.2(C-4'), 116.1(C-5'), 120.4(C-6')。以上数据与文献^[8]对照基本一致, 故鉴定化合物 7 为槲皮素(quercetin)。

化合物 8: 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 83[M-H]⁻; UV(MeOH) nm: 270; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 9.29(2H, s, 3, 5-OH), 8.96(1H, s, 4-OH), 6.96(2H, s, H-2, 6), 3.75(3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 119.8(C-1), 109.0(C-2, 6), 146.0(C-3, 5), 138.9(C-4), 166.8(CO), 52.0(OCH₃)。以上数据与文献^[9]对照基本一致, 故鉴定化合物 8 为没食子酸甲酯(methyl gallate)。

化合物 9: 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 197[M-H]⁻; UV(MeOH) nm: 270; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 9.23(2H, s, 3, 5-OH), 9.00(1H, s, 4-OH), 7.06(2H, s, H-2, 6), 4.20(2H, q, *J*=7.2 Hz, CH₂), 1.27(3H, t, *J*=7.2 Hz, CH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 120.0(C-1), 108.9(C-2, 6), 146.0(C-3, 5), 138.8(C-4), 166.3(CO), 60.5(CH₂), 14.7(CH₃)。以上数据与文献^[9]对照基本一致, 故鉴定化合物 9 为没食子酸乙酯(ethyl gallate)。

4 讨论

笔者通过对楝科香椿属植物香玲子进行系统地成分研究, 从该药材 95% 乙醇提取物的石油醚和乙酸乙酯部位共分离出 9 个化合物, 分别鉴定为月桂烷(*n*-dodecane, 1)、木质素酸(lignoceric acid, 2)、β-谷甾醇(β-sitosterol, 3)、豆甾醇(stigmasterol, 4)、香草醛(vanillin, 5)、山柰酚(kaempferol, 6)、槲皮素(quercetin, 7)、没食子酸甲酯(methyl gallate, 8)和没食子酸乙酯(ethyl gallate, 9)。除化合物 3 外, 其余 8 个化合物均为首次从该药材中分离得到。因此, 本试验结果可为香玲子的进一步研究提供依据。

参考文献

- [1] 侯丽, 郝小江, 赵庆, 等. 香椿子的化学成分研究[C]. 昆明: 第十届全国药用植物及植物药学术研讨会会议论文集, 2011: 286.
- [2] 刘忠良, 马天波, 孙立明. 香椿子挥发油的 GC-MS 分析[J]. 中国药学杂志, 2002, 37(2): 94.
- [3] 王燕. 中甸兔儿风的活性成分研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [4] 谢明霞, 周媛, 邹坤, 等. 排风藤化学成分研究[J]. 中药材, 2008, 31(9): 1 332.
- [5] 杨欢, 王栋, 童丽, 等. 镰形棘豆的化学成分研究: I [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(5): 338.
- [6] 刘玉波, 成向荣, 覃江江, 等. 毛红椿的化学成分[J]. 中国天然药物, 2011, 9(2): 115.
- [7] 李航, 李鹏, 朱龙社, 等. 竹叶椒的化学成分研究[J]. 中国药房, 2006, 17(13): 1 035.
- [8] 杨欢, 王栋, 童丽, 等. 镰形棘豆的化学成分研究: IV [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(20): 1 538.
- [9] 梁耀光, 徐巧林, 谢海辉, 等. 芒果核仁的化学成分及其抑菌活性[J]. 热带亚热带植物学报, 2010, 18(4): 445.

(收稿日期: 2012-12-02 修回日期: 2013-03-04)