白背叶楤木化学成分研究

尹芃程¹, 王 亭¹, 钱海珊¹, 李绍花¹, 李红芳¹, 李艳平^{1,2}, 何红平^{1,2}*, 李宝晶^{1,2}* (1. 云南中医药大学中药学院,云南 昆明 650500; 2. 云南中医药大学云南省傣医药与彝医药重点实验室,云南 昆明 650500)

摘要:目的 研究白背叶楤木 Aralia chinensis Linn. var. nuda Nakai 化学成分。方法 白背叶楤木 70% 乙醇提取物经过硅胶、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱及 HPLC 进行分离纯化,根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 11 个化合物,分别鉴定为对羟基苯丙酸乙酯 (1)、顺式对羟基肉桂酸乙酯 (2)、反式对羟基肉桂酸乙酯 (3)、咖啡酸 (4)、6,7-二羟基香豆素 (5)、3,4-二羟基苯甲酸 (6)、槲皮素 (7)、山柰酚 (8)、异槲皮苷 (9)、二十八烷醇 (10)、十六烷酸 (11)。结论 化合物 1~11 均为首次从该植物中分离得到,化合物 1~3、6、9、10 为首次从楤木属植物中分离得到。

关键词: 白背叶楤木; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2022)11-3522-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2022.11.021

Chemical constituents from Aralia chinensis var. nuda

YIN Peng-cheng¹, WANG Ting¹, QIAN Hai-shan¹, LI Shao-hua¹, LI Hong-fang¹, LI Yan-ping^{1,2}, HE Hong-ping^{1,2}*, LI Bao-jing^{1,2}*

(1. College of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Key Laboratory of Dai and Yi Medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents of Aralia chinensis Linn. var. nuda Nakai. METHODS

The 70% ethanol extract from A. chinensis var. nuda was isolated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH20 column chromatography and HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. RESLUTS Eleven compounds were isolated and identified as ethyl 4-hydroxyhydrocinnamate (1), cis-p-hydroxyl ethyl cinnamate (2), trans-p-hydroxyl ethyl cinnamate (3), caffeic acid (4), 6, 7-dihydroxycoumarin (5), 3, 4-dihydroxybenzoic acid (6), quercetin (7), kaempferol (8), isoquercitrin (9), octacosanol (10), palmitic acid (11). CONCLUSION Compounds 1–11 are isolated from this plant for the first time, and compounds 1–3, 6, 9, 10 are isolated from this genus Aralia for the first time.

KEY WORDS: Aralia chinensis Linn. var. nuda Nakai; chemical constituents; isolation and identification

白背叶楤木 Aralia chinensis Linn. var. nuda Nakai 为五加科楤木属植物^[1],在云南、甘肃、陕 西、四川等省均有分布。白背叶楤木其根皮可用于 治疗跌打损伤、骨折、骨髓炎及深部脓疡^[2]。在 傈僳族白族地区,其嫩芽可作为野菜食用,其根皮茎皮可入药治疗黄疸、水肿、消渴、痹症、跌打损伤、带下等症^[3]。

我国楤木属植物约有30多种, 化学成分包括

收稿日期: 2021-07-23

基金项目: 国家自然科学基金 (81860760, 81760745); 云南省应用基础研究计划 (2019FB117); 云南省应用基础研究计划中医联合 专项「2018FF001 (-024), 202001AZ070001-044, 202101AZ070001-159]; 云南省重大项目专项 (202002AA100007)

作者简介: 尹芃程 (1997—), 女,硕士,从事中药的药效物质基础研究。Tel: 18787446250, E-mail: 810471510@ gq.com

^{*} **通信作者**:何红平(1972—),男,博士,研究员,从事中药、民族药的药效物质基础研究。Tel: 13064282878, E-mail: 95431111@qq.com

李宝晶 (1988—), 女, 博士, 讲师, 从事中药的药效物质基础研究。Tel: 15912128225, E-mail: libaojingcpu@163.com

三萜皂苷、三萜、二萜、苯丙素、香豆素、黄酮等多种化合物,具有抗心肌缺血、降糖降脂、抗炎、保肝等药理活性。龙牙楤木总皂苷可减轻心肌缺血/再灌注损伤引起的钙稳态失衡和内质网应激相关细胞凋亡,减少心肌梗死面积^[4]。中国楤木的水煎剂可有效调节糖尿病大鼠血糖,改善其脂代谢紊乱^[5]。棘茎楤木可抑制小鼠耳肿胀及大鼠足肿胀并减少大鼠血清中致炎细胞因子的水平^[6]。目前,白背叶楤木的化学成分研究匮乏,仅有一篇报道^[7]。近年来白背叶楤木作为药食两用资源,在傈僳族白族地区逐步推广种植,为填补白背叶楤木化学研究的空白,本实验对其化学成分进行研究,从中分离得到11个化合物。

1 材料

Bruker Avance 400 和 800 MHz 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Agilent 1260 infinity 液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); Hei-VAP Core HL/G3 旋转蒸发仪 (德国 Heidolph 公司); LE204E 电子分析天平 (瑞士梅特勒-托利多公司); 薄层硅胶 G和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (美国 GE 公司); RP-C₁₈色谱填料 (美国 Millipore 公司)。甲醇、三氯甲烷、乙酸 (分析纯,上海泰坦化学有限公司);甲醇 (色谱纯,上海星可高纯溶剂有限公司)。

白背叶楤木于 2019 年 4 月采自云南省怒江傈僳族自治州泸水县鲁掌镇,由怒江泸水县河新楤木种 植农民专业合作社种植提供,凭证标本(201904SM)存放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,由云南中医药大学中药学院李艳平副教授鉴定为白背叶楤木Aralia chinensis Linn. var. nuda Nakai 的干燥芽苞部位。

2 提取与分离

将 20 kg 干燥白背叶楤木芽苞粉碎,用 70% 乙醇浸提 3 次,合并滤液并减压干燥得 4.7 kg 乙醇提取物浸膏,浸膏用水混悬后依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,浓缩干燥后得到正丁醇部位 1.75 kg。正丁醇部位经 100~200 目硅胶柱层析,以氯仿-甲醇-水(1:0:0、95:15:0、9:1:0、85:15:0.1、8:2:0.2、7:3:0.5、5:5:0.8) 梯度洗脱,薄层色谱板检测合并得到 7 个流分 Fr. A~ Fr. G。非皂苷类成分主要集中在流分 Fr. A~ Fr. D,皂 苷类成分主要集中在流分 Fr. E~Fr. G。

Fr. A 经 ODS 反相色谱柱甲醇-水 (1:9~1: 0) 梯度洗脱, 薄层色谱板检测合并得到8个亚流 分 Fr. A1~Fr. A8, Fr. A4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 甲醇洗脱后得到化合物 10 (4 mg)。Fr. A6 经重结 晶得到化合物 11 (6 mg)。Fr. B 经 ODS 反相色谱 柱甲醇-水(1:9~1:0)梯度洗脱,薄层色谱板 检测合并得到 12 个亚流分 Fr. B1~Fr. B12, Fr. B2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱甲醇洗脱后得到化合物 4 (11 mg)。Fr. B4 经半制备 HPLC 甲醇-水 (6:4) 等度洗脱得到化合物 1 (5 mg, 254 nm, t_R = 14.1 min)。Fr. B5 经半制备 HPLC 甲醇-水 (55: 45) 等度洗脱得到化合物 2 (3.5 mg, 254 nm, $t_{\rm R}$ = 18.5 min) 和化合物 3 (5 mg, 254 nm, $t_{\rm R}$ = 20.5 min)。Fr. B7 经 Sephadex LH-20 凝胶柱甲醇 洗脱结晶得到化合物 6 (7 mg)。Fr. C 经 ODS 反相 色谱柱甲醇-水(1:9~1:0)梯度洗脱,薄层色 谱板检测合并得到 9 个亚流分 Fr. C1~Fr. C9, Fr. C3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱氯仿-甲醇 (55: 45) 洗脱后得到化合物 5 (11 mg)。Fr. C4 经重结 晶得到化合物 7 (14 mg)。Fr. C7 经半制备 HPLC 甲醇-水 (1:1) 等度洗脱得到化合物 8 (6 mg, 360 nm, t_R = 10.2 min)。Fr. D 经 ODS 反相色谱柱 甲醇-水(1:9~1:0)梯度洗脱,薄层色谱板检 测合并得到 5 个亚流分 Fr. D1~Fr. D5, Fr. D3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱甲醇-水 (4:1) 洗脱结晶 得到化合物 9 (17 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末, C_{11} H_{14} O_3 ,ESI-MS m/z: 195. 1 [M+H]⁺。¹H-NMR(800 MHz, CD_3 OD) δ : 7. 01(2H,d,J=8. 5 Hz,H-2′,6′),6. 69(2H,d,J=8. 5 Hz,H-3′,5′),4. 09(2H,q,J=7. 1 Hz,H-4),2. 81(2H,t,J=7. 6 Hz,H-3),2. 56(2H,t,J=7. 6 Hz,H-2),1. 20(3H,t,J=7. 1 Hz,H-5); 13 C-NMR(200 MHz, CD_3 OD) δ : 174. 9(C-1),156. 8(C-4′),132. 7(C-1′),130. 2(C-2′,6′),116. 1(C-3′,5′),61. 4(C-4),37. 3(C-2),31. 2(C-3),14. 5(C-5)。以上数据与文献[8]报道一致,故鉴定化合物 1 为对羟基苯丙酸乙酯。

化合物 2: 淡黄色粉末, C_{11} H_{12} O_3 ,ESI-MS m/z: 193. 3 [M+H] $^+$ 。 H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7. 57 (2H, d, J=8.7 Hz, H-2, 6), 6. 85 (1H, d, J=12. 8 Hz, H-7), 6. 75 (2H, d, J=8.7 Hz, H-3, 5), 5. 75 (1H, d, J=12. 8 Hz, H-8), 4. 15 (1H, q, J=7.2 Hz, H-1′), 1. 25 (3H, t, J=

Vol. 44 No. 11

7.2 Hz, H-2'); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD)δ: 168.6 (C-9),159.9 (C-4),144.6 (C-7),133.4 (C-2,6),127.7 (C-1),116.9 (C-8),115.8 (C-3,5),61.2 (C-1'),14.4 (C-2')。以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定化合物 2 为顺式对羟基肉桂酸乙酯。

化合物 3: 白色粉末, $C_{11}H_{12}O_3$,ESI-MS m/z: 193. 3 [M+H]⁺。¹H-NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 7. 60(1H,d,J=16. 0 Hz,H-7),7. 45(2H,d,J=8. 6 Hz,H-2,6),6. 81(2H,d,J=8. 6 Hz,H-3,5),6. 31(1H,d,J=16. 0 Hz,H-8),4. 22(2H,q,J=7. 1 Hz,H-1′),1. 31(3H,t,J=7. 1 Hz,H-2′);¹³C-NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 169. 4(C-9),161. 2(C-4),146. 4(C-7),131. 1(C-2,6),127. 1(C-1),116. 9(C-8),115. 3(C-3,5),61. 5(C-1′),14. 6(C-2′)。以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定化合物 3为反式对羟基肉桂酸乙酯。

化合物 4: 淡黄色针晶(甲醇), $C_9H_8O_4$,ESI-MS m/z: 181. 1 [M+H] $^+$ 。¹H-NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 7. 53(1H,d,J=15. 9 Hz,H-7),7. 04(1H,d,J=2. 0 Hz,H-2),6. 93(1H,dd,J=8. 2,2. 0 Hz,H-6),6. 80(1H,d,J=8. 2 Hz,H-5),6. 22(1H,d,J=15. 9 Hz,H-8);¹³ C-NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 170. 5(C-9),149. 6(C-4),147. 1(C-7),147. 0(C-3),128. 0(C-1),124. 0(C-6),116. 6(C-5),115. 9(C-8),115. 8(C-2)。以上数据与文献 [10] 报道一致,故鉴定化合物 4为咖啡酸。

化合物 5: 黄色针晶(甲醇), $C_9H_6O_4$,ESI-MS m/z: 179.1 [M+Na] $^+$ 。 1 H-NMR (400 MHz, CDCl $_3$) δ : 7.69 (1H, d, J=9.4 Hz, H-4), 6.94 (1H, s, H-5), 6.65 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, d, J=9.4 Hz, H-3); 13 C-NMR (100 MHz, CDCl $_3$) δ : 164.5 (C-2), 152.2 (C-7), 150.7 (C-9), 146.3 (C-4), 144.8 (C-6), 131.5 (C-5), 117.0 (C-10), 113.0 (C-3), 111.1 (C-8)。以上数据与文献 [11]报道一致,故鉴定化合物 5 为 6, 7-二羟基香豆素。

化合物 **6**: 白色粒状结晶(甲醇), $C_7H_6O_4$,ESI-MS m/z: 155. 1 [M+H] $^+$ 。 ¹H-NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 7. 43(1H,d,J=2.0 Hz,H-2),7. 41(1H,dd,J=2.0,8. 5 Hz,H-6),6. 79(1H,d,J=8. 5 Hz,H-5); ¹³ C-NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 170. 4(C-1'),151. 7(C-4),146. 2(C-3),124. 0(C-1),123. 3(C-6),117. 9(C-5),115. 9(C-2)。

以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定化合物 6 为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 7: 黄色粉末, $C_{15}H_{10}O_{7}$,ESI-MS m/z: $303.2 [M+Na]^{+}$ 。 $^{1}H-NMR (400 MHz, C_{5}D_{5}N) \delta$: 8.64 (1H, d, J=2.2 Hz, H-2'),8.13 (1H, dd, J=8.4, 2.2 Hz, H-6'),7.41 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5'),6.78 (1H, d, J=2.2 Hz, H-8),6.74 (1H, d, J=2.2 Hz, H-6); $^{13}C-NMR (100 MHz, C_{5}D_{5}N)$ δ : 177.6 (C-4),165.8 (C-7),162.7 (C-5),157.8 (C-9),148.0 (C-4'),147.4 (C-2, 3'),138.2 (C-3),123.3 (C-1'),121.4 (C-6'),116.9 (C-5', 2'),104.8 (C-10),99.5 (C-6),94.6 (C-8)。以上数据与文献 [13] 报道一致,故鉴定化合物 7 为槲皮素。

化合物 8: 黄色针晶(甲醇), $C_{15}H_{10}O_6$,ESI-MS m/z: 287. 1 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8. 04 (2H, d, J = 8. 9 Hz, H-2′, 6′),6. 92 (2H, d, J = 8. 9 Hz, H-3′, 5′),6. 43 (1H, d, J = 2. 0 Hz, H-8),6. 18 (1H, d, J = 2. 0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 175. 9 (C-4),164. 5 (C-7),161. 2 (C-9),159. 7 (C-4′),156. 7 (C-5),147. 3 (C-2),135. 7 (C-3),129. 9 (C-2′, 6′),122. 1 (C-1′),115. 9 (C-3′, 5′),103. 5 (C-10),98. 7 (C-6),93. 9 (C-8)。以上数据与文献 [14] 报道一致,故鉴定化合物 8 为山柰酚。

化合物 9: 黄色针晶 (甲醇), C₂₁ H₂₀ O₁₂, ESI-MS m/z: 465. 3 [M+H]⁺ H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.71 (1H, d, J=2.2 Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, J = 2.2, 8.5 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d,J=8.5 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, J=2.4 Hz, H-8), 6. 20 (1H, d, J=2.4 Hz, H-6), 5. 24 (1H, d, J=7. 4 Hz, H-1"), $3.32 \sim 3.73$ (6H, m, H-2' ~ 6 '); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.5 (C-4), 166. 0 (C-7), 163. 0 (C-5), 159. 1 (C-2), 158. 5 (C-9), 149.8 (C-4'), 145.9 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.2 (C-1'), 123.1 (C-6'), 117.6 (C-5'), 116. 0 (C-2'), 105. 7 (C-10), 104. 4 (C-1"), 99. 9 (C-6), 94.7 (C-8), 78.4 (C-3''), 78.1 (C-5''), 75.7 (C-2"), 71.2 (C-4"), 62.6 (C-6")。以上数 据与文献「15]报道一致,故鉴定化合物9为异 槲皮苷。

化合物 **10**: 白色粉末, $C_{28}H_{58}O$,ESI-MS m/z: 411.7 [M+H] $^+$ $_{\circ}$ ¹H-NMR(400 MHz,CDCl $_3$) δ : 3. 62(2H, t, J=6.6 Hz, H-1),1. 55(2H, m, H-

27), 1. 23 (52H, brs, 26×CH₂), 0. 86 (3H, t, J= 6. 8 Hz, H-28); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 63. 3 (C-1), 33. 0 (C-2), 32. 2 (C-26), 29. 9 ~ 29. 5 (22×CH₂), 25. 9 (C-3), 22. 9 (C-27), 14. 3 (C-28)。以上数据与文献 [16] 报道一致,故鉴定化合物 **10** 为二十八烷醇。

化合物 **11**: 白色粉末, C_{16} H_{32} O_2 , ESI-MS m/z: 257. 4 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2. 18 (2H, t, J=7. 5 Hz, H-2), 1. 46 (2H, m, H-3), 1. 19 (24H, m, 12×CH₂), 0. 86 (3H, t, J=6.9 Hz, H-16); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 179. 5 (C-1), 34. 1 (C-2), 32. 1 (C-3), 29. 9 ~ 22. 9 (12×CH₂), 14. 3 (C-16)。以上数据与文献 [17] 报道一致,故鉴定化合物 **11** 为十六烷酸。

4 讨论

通过 ODS、Sephadex LH-20 凝胶柱、硅胶柱色 谱及半制备型 HPLC 等方法对白背叶楤木化学成分进行研究,分离得到 11 个非皂苷类化合物,11 个化合物均为首次从该植物中分离得到,化合物 1~3、6、9、10 为首次从该属植物中分离得到。其中对羟基肉桂酸乙酯(化合物 2)表现可逆竞争型抑制胰脂肪酶作用,具有一定降脂活性,有望在降脂功能食品中得到应用^[18]。二十八烷醇(化合物10)与维生素 K2 联合可以恢复他汀类药物破坏前蛋白转化酶枯草杆菌蛋白酶/kexin 9 型(PCSK9)和低密度脂蛋白胆固醇(LDL-C)之间的正相关^[19]。本研究所得化合物可进一步进行药理活性研究,为白背叶楤木的开发利用提供理论基础和科学依据。

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, 1978.
- [2] 贾敏如,李星炜.中国民族药志要[M].北京:中国医药科技出版社,2005.
- [3] 陈红波,李 铭,段 安. 傈僳族药食两用植物的调查研究 [J]. 云南中医中药杂志, 2013, 34(2): 73-75.

- [4] Wang R Y, Yang M H, Wang M, et al. Total saponins of Aralia Elata (Miq) seem alleviate calcium homeostasis imbalance and endoplasmic reticulum stress-related apoptosis induced by myocardial ischemia/reperfusion injury [J]. Cell Physiol Biochem, 2018, 50(1): 28-40.
- [5] 王一峰,赵 博,侯宏红,等.中国楤木水煎剂改善糖尿病 大鼠糖脂代谢及抗氧化作用[J].中成药,2015,37(8): 1664-1668.
- [6] 陈孟平, 乔为平, 乔晓彧, 等. 黔产棘茎楤木抗炎作用及部分机制研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(8): 156-158.
- [7] 张芳红,郭红云,谢明仁. 白背叶楤木皂苷对 Hep 和 S₁₈₀荷 瘤小鼠抑制作用的实验[J]. 中国临床康复,2005,4(6): 162-163.
- [8] 任 刚,陈优婷,叶金宝,等. 铁皮石斛叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(14): 3637-3644.
- [9] 杜文鹏,徐 彭,刘 波,等. 毛竹笋化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2015, 46(3): 334-338.
- [10] 刘雪润,陈 重,李笑然,等.紫玉盘叶的化学成分研究 [J].中草药,2011,42(11):2197-2199.
- [11] 封家福,赵 琦,卫秀敏,等.千金子中6,7-二羟基香豆素的分离鉴定及抗氧化活性研究[J].粮油食品科技,2015,23(3):32-35.
- [12] 邵泽艳,赵娜夏,夏广萍,等. 芫花醋酸乙酯部位的化学成分研究[J]. 现代药物与临床,2013,28(3):278-281.
- [13] 李春梅,王 涛,张 祎,等.中药黄蜀葵花化学成分的分离与鉴定(Ⅱ)[J]. 沈阳药科大学学报,2010,27(10):803-807.
- [14] 李 慧, 王润梅, 安志鹏, 等. 广灵苦荞黄酮类化合物的分离和鉴定[J]. 种子, 2018, 37(1): 94-97.
- [15] 庞 闹, 王亚凤, 葛 利, 等. 甜槠化学成分研究(Ⅲ) [J]. 中药材, 2020, 43(1): 76-79.
- [16] 张东凤, 孙宝新, 张树军. 兴安杜鹃叶化学成分研究[J]. 齐齐哈尔大学学报 (自然科学版), 2013, 29(1): 71-72; 75.
- [17] 黄艳萍, 宋家玲, 吴继平, 等. 凉粉草化学成分分离鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(6): 77-81.
- [18] 于洋君,伍 菱,何君竹,等.对羟基肉桂酸乙酯对胰脂肪酶的抑制作用及机理[J].食品工业科技,2021,42(9):94-99.
- [19] Ciric M Z, Ostojic M, Baralic I, et al. Supplementation with octacosanol affects the level of PCSK9 and restore its physiologic relation with LDL-C in patients on chronic statin therapy [J]. Nutrients, 2021, 13(3): 903.