

技术[J]. 中国蔬菜, 2006(5): 47-48.

[2] 白丽月, 邱昌颖, 叶 夏, 等. 基于 GIS 的松溪县掌叶蜂斗菜适种地遴选[J]. 江西农业学报, 2011, 23(3): 177-179.

[3] 苗艳丽. 掌叶蜂斗菜化学成分研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.

[4] Xie W D, Miao Y L, Lai P X, *et al.* Sesquiterpenoids from *Petasites tatewakianus*[J]. *Chem Nat Compd*, 2011, 47(5): 850-851.

[5] 王 钦. 掌叶蜂斗菜的化学成分与品质评价[D]. 上海: 第二军医大学, 2010.

[6] Sun Z L, Gao G L, Luo J Y, *et al.* A new neuroprotective bakkenolide from the rhizome of *Peatasites tatewakianus* [J]. *Fitoterapia*, 2011, 82(3): 401-404.

[7] Xie W D, Rui J L, Xue G, *et al.* Bakkenolides from *Petasites tatewakianus*[J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(3): 153-156.

[8] Wang S N, Jin D Q, Xie C F, *et al.* Isolation, characterization, and neuroprotective activities of sesquiterpenes from *Petasites japonicus*[J]. *Food Chem*, 2013, 141(3): 2075-2082.

[9] 程捷恺. 毛裂蜂斗菜化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 1999, 34(11): 734-736.

[10] Wu T S, Kao M S, Wu P L, *et al.* The bakkenolides from the root of *Petasites formosanus* and their cytotoxicity[J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(3): 375-382.

[11] Naya K, Kawai M, Naito M, *et al.* The structure of eremofukinone, 9-acetoxylfukinan-olide and S-japonin from *Petasites japonicus* Maxim[J]. *Chem Lett*, 1972(3): 241-244.

[12] Sato T, Tada M, Takahashi T, *et al.* NMR and CD spectral studies of conformational isomers of isoligularone and fukinone, naturally occurring cis-decalin derivatives [J]. *Chem Lett*, 1977(10): 1191-1194.

[13] Saito Y, Hattori M, Iwamoto Y, *et al.* Overlapping chemical and genetic diversity in *Ligularia lamarum* and *Ligularia subspicata*. Isolation of ten new eremophilanes and a new seco-bakkane compound[J]. *Tetrahedron*, 2011, 67(12): 2220-2231.

[14] 王玉亮, 郭美丽, 张 戈, 等. 毛裂蜂斗菜根茎的化学成分及抗炎活性[J]. 第二军医大学学报, 2006, 27(11): 1210-1213.

[15] Naya K, Yoshimura F, Takagi I. The structure of petasitolone, a new constituent of *Petasites japonicus*[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1971, 44(11): 3165-3167.

香椿叶中多酚类成分的研究

孙小祥^{1,2}, 杨娅娅¹, 盛玉青³, 夏国华¹, 周静轩¹, 沈玉萍^{1*}, 杨 欢^{1*}

(1. 江苏大学药学院, 江苏 镇江 212013; 2. 镇江市中医院药剂科, 江苏 镇江 212003; 3. 江苏大学附属医院药剂科, 江苏 镇江 212002)

摘要: 目的 对香椿 *Toona sinensis* (A. Juss.) Roemor (*syn. Cedrela sinensis*) 叶中的多酚类成分进行研究。方法 通过大孔吸附树脂、硅胶、反相、制备 HPLC 柱等技术, 对香椿叶 60% 乙醇提取物进行分离纯化, 并利用 ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 和理化性质等手段对所得化合物的结构进行鉴定。结果 从中分离出 8 个化合物, 分别鉴定为邻苯二甲酸二丁酯 (1)、1, 2, 3, 6-四-*O*-没食子酸-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (2)、1, 2, 3, 4, 6-五-*O*-没食子酸-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (3)、(-)-表没食子儿茶素没食子酸酯 (4)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (5)、槲皮素-3-*O*-α-*L*-吡喃阿拉伯糖苷 (6)、山奈酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (7)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖苷 (8)。结论 化合物 4、6 和 8 为首次从香椿属植物中分离得到, 化合物 1 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 香椿; 叶; 多酚; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2016)09-1974-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2016.09.021

Polyphenols from the leaves of *Toona sinensis*

收稿日期: 2016-04-12
基金项目: 国家自然科学基金项目 (81303313); 镇江市科技计划项目 (HS2014069); 江苏大学学生科研立项项目 (14A438); 江苏高校“青蓝工程”(2016); 江苏大学大学生实践创新创业训练计划项目 (2016)
作者简介: 孙小祥 (1972—), 男, 硕士生, 副主任药师, 研究方向为生药学。E-mail: 412354487@qq.com
* **通信作者:** 沈玉萍 (1979—), 女, 副教授, 研究方向为中药化学。E-mail: syp131@ujs.edu.cn
杨 欢 (1980—), 男, 副教授, 研究方向为中药化学。E-mail: yanghuan1980@ujs.edu.cn

SUN Xiao-xiang^{1,2}, YANG Ya-ya¹, SHENG Yu-qing³, XIA Guo-hua¹, ZHOU Jing-xuan¹,
SHEN Yu-ping^{1*}, YANG Huan^{1*}

(1. School of Pharmacy, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Department of Pharmacy, Zhenjiang Hospital of Traditional Chinese Medicine, Zhenjiang 212003, China; 3. Department of Pharmacy, People's Hospital Affiliated to Jiangsu University, Zhenjiang 210002, China)

ABSTRACT: AIM To study the polyphenols from the leaves of *Toona sinensis* (A. Juss.) Roemor (syn. *Cedrela sinensis*). **METHODS** The 60% ethanol extract of *T. sinensis* was isolated and purified by macroporous absorption resin, silica, reversed-phase silica and preparative HPLC column, then the structures of obtained compounds were identified by ESI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and physicochemical properties. **RESULTS** Eight compounds were isolated and elucidated as dibutyl phthalate (**1**), 1, 2, 3, 6-tetra-*O*-galloyl-β-*D*-glucopyranose (**2**), 1, 2, 3, 4, 6-penta-*O*-galloyl-β-*D*-glucopyranose (**3**), (–)-epigallocatechin gallate (**4**), quercetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**5**), quercetin-3-*O*-α-*L*-arabinopyranoside (**6**), kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**7**), quercetin-3-*O*-β-*D*-galactopyranoside (**8**). **CONCLUSION** Compounds **4**, **6** and **8** are first isolated from genus *Toona*, compound **1** is obtained from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Toona sinensis* (A. Juss.) Roemor (syn. *Cedrela sinensis*); leaves; polyphenols; isolation and identification

香椿叶为楝科香椿属植物香椿 *Toona sinensis* (A. Juss.) Roemor (syn. *Cedrela sinensis*) 的干燥树叶, 具有解毒、消炎等药理作用, 常用于治疗口臭、呕吐等症状^[1-2]。近年来, 国内外学者研究了其提取物的抗氧化及抗肿瘤活性, 并从中分离得到了 40 个三萜类化合物、19 个黄酮类化合物、14 个酚类化合物、7 个苯丙素类化合物^[3-5], 还测定了芦丁、槲皮素-3-*O*-α-*L*-鼠李糖苷、山柰酚-3-*O*-α-*L*-鼠李糖苷等黄酮苷的含有量^[6-8]。

本课题组前期从该植物中分离鉴定出东茛菪内酯、4, 7-二甲氧基-5-甲基香豆素等化合物, 包括 3 个黄酮醇苷和 2 个没食子酸衍生物。为了更全面地了解其中多酚类成分的组成, 从而为其开发利用提供科学依据, 本实验采用大孔吸附树脂、硅胶、反相、制备 HPLC 柱等技术从该植物 60% 乙醇提取物中分离得到了 8 个多酚, 经鉴定分别为邻苯二甲酸二丁酯 (**1**)、1, 2, 3, 6-四-*O*-没食子酸-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (**2**)、1, 2, 3, 4, 6-五-*O*-没食子酸-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (**3**)、(–)-表没食子儿茶素没食子酸酯 (**4**)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (**5**)、槲皮素-3-*O*-α-*L*-吡喃阿拉伯糖苷 (**6**)、山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (**7**)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖苷 (**8**)。

1 仪器与材料

1.1 仪器 AE240 电子分析天平 (0.01 mg, 瑞士 Mettler-Toledo 公司); R-205 旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司); RE-5210A 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); WRS-1B 数字熔点仪 (温度未校正,

上海精密科学仪器有限公司); Waters 制备型 HPLC 系统, 由 2545 二元梯度仪、2767 样品控制器、2489 紫外可见检测器、515 高压泵、泵控制器 II、分流器 (10 000 : 1, 8 ~ 30 mL) 和 MassLynx v4.1 软件组成 (美国 Waters 公司); Thermo Hypersil-Keystone ODS 半制备色谱柱 (250 mm × 10 mm, 10 μm); 汉邦 Lichrospher C₁₈ 制备色谱柱 (250 mm × 20 mm, 5 μm); 质谱用 Thermo LXQ HPLC-Ion Trap-ESI-MS 测定;¹H-NMR 谱和¹³C-NMR 谱用 Bruker AV-400 或 AV-500 型核磁共振仪测定, 内标物为四甲基硅烷 (TMS)。

1.2 试剂 柱色谱用硅胶 (200 ~ 300 目, 化学纯)、硅胶 G 预制薄层板 (青岛海洋化工有限公司); D101 大孔吸附树脂 (上海摩速科学器材有限公司); C₁₈、C₈ 硅胶 (50 μm, 加拿大 SiliCycle 公司)。甲醇、乙腈为色谱纯 (美国 Fisher 公司); 甲酸和三氟乙酸为色谱纯 (美国 Sigma-Aldrich 公司); 其他试剂均为分析纯 (国药集团上海化学试剂有限公司)。

1.3 药材 香椿叶于 2014 年 6 月采自江苏大学校园, 由江苏大学药学院生药学研究所陈钧教授鉴定为香椿 *Toona sinensis* (A. Juss.) Roemor 的干燥树叶。

2 提取与分离

称取香椿叶 1.0 kg, 60% 乙醇加热回流提取 2 h (3 次, 每次 8 L), 抽滤, 合并提取液, 于 50 °C 下减压浓缩, 得到浸膏, 依次用二氯甲烷和乙酸乙酯溶解, 减压回收溶剂, 得到 16.6 g 二氯

甲烷萃取物和 22.8 g 乙酸乙酯萃取物。

将二氯甲烷萃取物载入硅胶柱,以石油醚-乙酸乙酯为溶剂梯度洗脱(100:0→0:100),收集洗脱液,合并相似流份,经反复柱层析,得化合物 **1** (8 mg)。将乙酸乙酯萃取物用热水溶解,溶液载入 D101 大孔吸附树脂柱,依次用水、20%、40%、60%、80% 乙醇洗脱,收集 40%、60% 乙醇洗脱液,减压浓缩至干,以二氯甲烷-甲醇-甲酸(10:1:0.1→5:1:0.1)为溶剂梯度洗脱,收集洗脱液,合并相似流份,经反相、制备 HPLC 柱纯化,得到化合物 **2** (20 mg)、**3** (18 mg)、**4** (15 mg)、**5** (28 mg)、**6** (12 mg)、**7** (30 mg)、**8** (26 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色液体。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.73 (2H, m, H-3, 6), 7.65 (2H, m, H-4, 5), 4.29 (4H, m, H-1', 1''), 1.78 (4H, m, H-2', 2''), 1.49 (4H, m, H-3', 3''), 0.98 (6H, m, H-4', 4'')。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 168.7 (-CO), 133.2 (C-4, 5), 132.0 (C-1, 2), 129.3 (C-3, 6), 67.2 (C-1', 1''), 32.4 (C-2', 2''), 19.8 (C-3', 3''), 14.6 (C-4', 4'')。以上数据与文献[9]基本一致,故鉴定为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **2**: 无色粉末(甲醇)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.60~9.50 (12H, m, -OH on galloyl), 6.96、6.94、6.92、6.88 (各 2H, s, 4×H-2, 6 on galloyl), 6.07 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-1), 5.84 (1H, d, *J*=6.4 Hz, H-3), 5.15 (1H, m, H-2), 4.24 (2H, brs, H-6), 4.13 (2H, m, H-4, 5)。以上数据与文献[10]基本一致,故鉴定为 1, 2, 3, 6-四-*O*-没食子酸- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 无色粉末(甲醇)。ESI-MS *m/z*: 939 [M-H]⁻, 769 [M-H-galloyl]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 6.95、6.89、6.83、6.79、6.75 (各 2H, s, 5×H-2, 6 on galloyl), 6.36 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1), 5.93 (1H, t, *J*=9.6 Hz, H-3), 5.41 (2H, m, H-2, 4), 4.57 (1H, m, H-5), 4.27 (2H, brs, H-6)。以上数据与文献[10]基本一致,故鉴定为 1, 2, 3, 4, 6-五-*O*-没食子酸- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 216~217 °C。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 6.94 (2H, s, Gal-

H), 6.50 (2H, s, H-2', 6'), 5.94 (2H, d, *J*=2.4 Hz, H-6, 8), 5.55 (1H, m, H-3), 4.98 (1H, brs, H-2), 3.01 (1H, dd, *J*=4.4, 17.2 Hz, H-4)。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 168.0 (C=O), 157.4 (C-7, 9), 158.5 (C-5), 146.8 (Gal-3, 4), 146.6 (C-3', 5'), 140.0 (Gal-4), 134.3 (C-4'), 131.1 (C-1'), 122.0 (Gal-1), 110.6 (Gal-2, 6), 107.7 (C-2', 6'), 99.7 (C-10), 97.0 (C-6), 96.2 (C-8), 79.2 (C-2), 70.2 (C-3), 27.0 (C-4)。以上数据与文献[11]基本一致,故鉴定为(-)-表没食子儿茶素没食子酸酯。

化合物 **5**: 黄色粉末, Molish 反应和 HCl-Mg 反应均呈阳性, ESI-MS *m/z*: 927 [2M-H]⁻, 463 [M-H]⁻, 301 [M-H-Glc]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.65 (1H, s, 5-OH), 10.88 (1H, s, 4'-OH), 9.74 (1H, s, 7-OH), 9.23 (1H, s, 3'-OH), 7.58 (1H, dd, *J*=2.0, 6.9 Hz, H-6'), 7.57 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, *J*=6.9 Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.48 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 156.2 (C-2), 133.5 (C-3), 177.5 (C-4), 161.1 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 91.4 (C-8), 156.3 (C-9), 103.9 (C-10), 121.6 (C-1'), 116.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 115.2 (C-5'), 121.2 (C-6'), 100.8 (C-1''), 74.8 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献[10]基本一致,故鉴定为槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末, Molish 反应和 HCl-Mg 反应均呈阳性, ESI-MS *m/z*: 433 [M-H]⁻¹, 301 [M-Ara-H]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 7.67 (1H, dd, *J*=2.1, 8.0 Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6), 5.28 (1H, d, *J*=5.2 Hz, H-1'')。以上数据与文献[12]基本一致,故鉴定为槲皮素-3-*O*- α -*L*-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末, HCl-Mg 反应和 Molish 反应均呈阳性, ESI-MS *m/z*: 895 [2M-H]⁻, 447 [M-H]⁻, 285 [M-Glc-H]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆,

400 MHz) δ : 12.55 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, d, J =8.7 Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, J =8.7 Hz, H-3', 5'), 6.36 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.42 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''). 以上数据与文献[10] 基本一致, 故鉴定为山奈酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), HCl-Mg 反应和 Molish 反应均呈阳性, ESI-MS m/z : 463 [M-H]⁻, 301 [M-Rha-H]⁻。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.67 (1H, dd, J =2.0, 8.4 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 5.36 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''). 以上数据与文献[12] 基本一致, 故鉴定为槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃半乳糖苷。

4 结 论

本实验从香椿叶 60% 乙醇提取物中分离鉴定出了 8 个化合物 **1**~**8**, 其中化合物 **4**、**6** 和 **8** 为首次从香椿属植物中分离得到, 化合物 **1**、**4**、**6** 和 **8** 为首次从该植物中分离得到。香椿叶资源丰富, 其化学成分和药理作用有待进一步发掘, 具有非常广阔的发展前景。

参考文献:

[1] Hseu Y C, Chang W H, Chen C S, *et al.* Antioxidant activities of *Toona sinensis* leaves extracts using different antioxidant mod-

els[J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(1): 105-114.

[2] Yang Y, Wang J, Xing Z E, *et al.* Identification of phenolics in Chinese toon and analysis of their content changes during storage [J]. *Food Chem*, 2011, 128(4): 831-838.

[3] 王旭波, 顾芹英, 沈玉萍, 等. 香椿的化学成分研究进展 [J]. 南京中医药大学学报, 2014, 30(4): 396-400.

[4] 沈玉萍, 钟雄雄, 余筱洁, 等. 中药香椿叶的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2013, 48(1): 22-24.

[5] 李争玲, 王旭波, 冉顶诗, 等. 香玲子的化学成分研究 [J]. 中国药房, 2013, 24(27): 2540-2541.

[6] 夏国华, 童馨蓉, 丁 妍, 等. 反相高效液相色谱法测定香椿叶中芸香苷的含量[J]. 南京中医药大学学报, 2011, 27(6): 41-42.

[7] 姜祖祥, 任深圳, 王旭波, 等. HPLC 法测定香椿叶中山奈酚-3-*O*-鼠李糖苷的含量[J]. 中国药房, 2013, 24(47): 4467-4469.

[8] 顾芹英, 李慧华, 秦 冬, 等. RP-HPLC 法测定香椿叶中槲皮素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 [J]. 中成药, 2014, 36(3): 577-579.

[9] 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.

[10] Wang K J, Yang C R, Zhang Y J. Phenolic antioxidants from Chinese toon (fresh young leaves and shoots of *Toona sinensis*) [J]. *Food Chem*, 2007, 101(1): 365-371.

[11] 邹艳丽, 董宝生, 张伏全, 等. 普洱熟茶化学成分研究 [J]. 云南化工, 2009, 36(2): 10-13.

[12] Zhu Y D, Liu Y, Zhan Y, *et al.* Preparative isolation and purification of five flavonoid glycosides and one benzophenone galloyl glycoside from *Psidium guajava* by high-speed counter-current chromatography (HSCCC) [J]. *Molecules*, 2013, 18, 15648-15661.