

臭椿化学成分的初步研究

王桂清* 何直升 陆春娥 马广恩

(中国科学院上海药物研究所)

内容提要: 从国产臭椿木材中分到三种化学成分, 经元素和光谱 (IR, UV, NMR, MS) 分析鉴定为 β -谷甾醇, Canthin-6-one 和 1-methoxycanthin-6-one.

苦木科 (Simarubaceae) 臭椿属 (Ailanthus) 植物臭椿 *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle 产中国, 根皮, 树皮和果实 (凤眼草) 均入药, 具清热利湿, 收敛止痢, 止血和杀虫作用^[1]。我国江苏浙江民间用臭椿根皮治疗胃癌、食道癌等消化系统癌肿, 我们曾将臭椿根水煎浸膏片提供给上海市纺织局第二医院, 用于临床治疗食道癌有某些疗效。

近年国外文献报告从同属植物 *Ailanthus excelsa* Roxb. 的根皮提取物的氯仿部位对小鼠 P-388, 淋巴白血病和 Eagles 鼻咽癌 (9KB) 细胞有一定的活性, 并从中分到几种 Ailanthinone 及其酯类衍生物^[2], 引起我们的兴趣。


我国产臭椿化学成分的研究尚未见报道, 1976年日本人 T. Ohmoto 等曾报导从中国引种到日本的臭椿中分到 Canthin-6-one, Canthin-6-one 3-oxide 和 1-methoxycanthin-6-one 三种生物碱。

为寻找抗癌有效成份, 我们对采自上海市内的臭椿树干和树皮中的化学成份进行分离。木材和树皮切片, 晒干磨粉, 用 95% 乙醇 (1:10 倍 w/v) 渗滤提取, 乙醇液减压去醇得浓缩液, 再加水稀释, 过滤, 滤液用氯仿提取, 提取液蒸干, 得 (甲) 部位, 水溶液再用 NH_4OH 碱化, 氯仿提取, 氯仿提取液蒸干得 (乙) 部位, (甲) 部位再用水溶解, 依次用石油醚 (A), 氯仿 (B) 和乙酸乙酯 (C) 提取, (如图); 将 A, B, C 三部分分别进行氧化铝或硅胶柱层析分离, 兹分述如下:

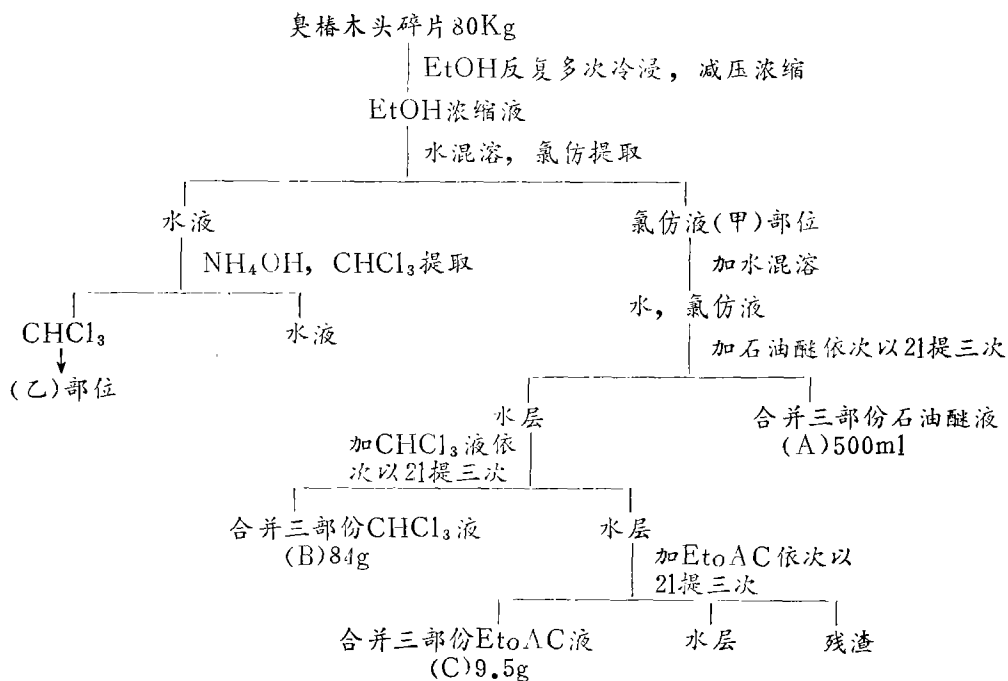
氯仿部位 (B) 的分离: 氯仿部位经氧化铝薄层检查, Al_2O_3 松板展开, 展开剂氯仿: 甲醇 = 98:2, 碘蒸气 (或萤光) 显色示有 5 个斑点。上述氯仿提取物用氧化铝柱层析, 用氯仿, 氯仿-甲醇冲洗, 得到三种结晶, 经元素和光谱分析分别鉴定为 β -谷甾醇 (I), Canthin-6-one (II) 和 1-methoxycanthin-6-one (III)。

1. β -谷甾醇的分离和鉴定: 氯仿冲洗部位得到白色结晶, 丙酮中重结晶, 熔点 $136-137^\circ$ ($[\alpha]_D^{25}$ 33.6° (CHCl_3)), 0-乙酰化物, 熔点 123° , 经元素和光谱分析该化合物鉴定为 β -谷甾醇。

2. Canthin-6-one (II) 的鉴定: 氯仿洗脱部份蒸干, 得黄色针状结晶, 丙酮中重结晶, 熔点 157° 。

元素和质谱 (M^+ , m/e 220) 分析确定其分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ON}_2$, 红外光谱 $\text{U}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (KBr), 1657 ($>\text{C}-\text{CO}-\text{NC}$), 1628 ($>\text{C}=\text{C}<$); 1598 () 厘米⁻¹; 紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{甲醇}}$; 251,

* 广西植物研究所, 本项研究在中国科学院上海药物研究所进修期间进行。



259, 267, 300, 346, 361和379毫微米。uv $\lambda_{max}^{甲醇}$ (log Σ) 251 (4.13), 259 (4.12), 267 (4.09), 300 (3.93), 346 (3.89), 361 (4.10) 和379 (4.05) 毫微米。上述物理性质与文献³报导的Canthin-6-one (11) 相符合, 经核磁共振谱解释, 确实为11。

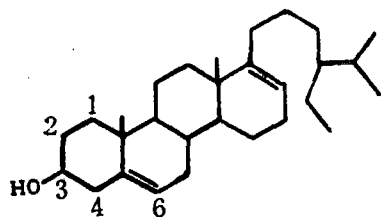
核磁共振谱 (CDCl₃); $\delta_{8.74}$ (1H, d, $J_{1,2} = 5$ Hz, C-2-H) 7.84 (1H, d, $J_{1,2} = 5$ Hz, C-1-H)。双共振去偶法照射C-1-H信号, 则C-2-H变成单峰, $\delta_{8.90}$ (1H, d, $J_{4,5} = 10$ Hz, C-4-H), 7.94 (1H, d, $J_{4,5} = 10$ Hz, C-5-H), 照射C-5-H信号, 则C-4-H去偶, 变成单峰; 8.64 (1H, d, $J_{8,9} = 8$ Hz, $J_{8,10} = 1.5$ Hz, C-8-H), 8.0 (1H, d, $J_{10,11} = 8$ Hz, $J_{9,11} = 1.5$ Hz, C-11-H), 7.70-7.36 (2H, m, C-9-H和C-10-H), 照射该多重中心 ($\delta_{7.50}$) 则C-11-H ($\delta_{8.0}$) 和C-8-H ($\delta_{8.64}$) 均变成单峰。

3,1-methoxycanthin-6-one(III)的鉴定; 氧化铝柱层析继续结晶II之后, 氯仿冲洗, 得到另一黄色结晶, 在氯仿-丙酮中重结晶, 熔点256-257°C, 元素分析 C₁₅H₁₀O₂N₂ 与质谱中分子离子峰(M⁺)m/e250相一致。

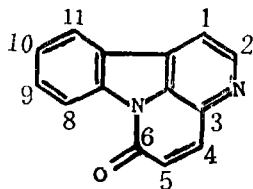
紫外光谱中的最大吸收峰 λ_{max}^{MeOH} 258, 269, 277, 315, 349, 358和375毫微米, uv λ_{max}^{MeOH} nm(log Σ) 269(4.19), 277(4.33), 343(4.22), 358(4.42)和375(4.47)。与II颇类似, 表明该化合物是II的衍生物。在红外光谱中观察到 ν_{max}^{KBr} cm: 2837, (OCH₃), 1669(C=C-CO-NC), 1625(C=C), 1600, 1579(芳核), (790和745苯核邻接4H)。与II的核磁共振谱相比较, III谱中出现 $\delta_{4.21}$ 的三个质子的单峰, $\delta_{6.78-8.60}$ 区域共有7个质子, 表明III可能系Canthin-6-one的甲氧基化合物。II和III的谱图(见表1)中, 从C-4-H到C-11-H的6个质子的化学位移相差不大, 但是在II的共振谱中有C-1-H($\delta_{7.84}$)双峰, 而在III中无该峰。此外, III中相当于C-2-H($\delta_{8.42}$)为单峰。表明甲氧基可能在1位上。该图可解释如下: III中C-2-H的化学位移($\delta_{8.42}$ 单峰)比其II中的($\delta_{8.74}$ 双峰)向高场位移了0.32, 那么也与相邻C-1-OCH₃符合。

$\delta_{4.21}$ (3H, s, OCH₃), 8.60 (1H, dd, $J_{8,9} = 8$ Hz, $J_{8,10} = 1.5$ Hz, C-8-H),

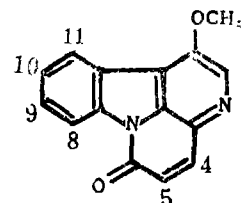
8.42(1H, S, C-2-H), 8.15(1H, dd, $J_{10,11} = 8\text{Hz}$, $J_{9,11} = 1.5\text{Hz}$, C-11-H), 7.90(1H, d, $J_{4,5} = 10\text{Hz}$, C-5-H), 7.60-7.36(2H, m, C-9-H和C-10-H), 6.78(1H, d, $J_{4,5} = 10\text{Hz}$, C-4-H). 上述共振信号的指定, 经双共振去偶证实, 照射 $\delta_{6.78}$ (C-4-H) 信号时, 观察到 $\delta_{7.90}$ 的双峰变成单峰, 反之照射 $\delta_{7.90}$ 时, 则 $\delta_{6.78}$ 的双峰也变成单峰, 证明分别为C-4-H和C-5-H. 当照射C-9-H和C-10-H($\delta_{7.60-7.36}$)的多重峰信号时, 观察到C-8-H($\delta_{8.60}$)和C-11-H($\delta_{8.15}$)均变成单峰。



(I) R = H



(II)



(III)

II 和 III 的 H-NMR 谱*

| AIKOLOID | 各 类 质 子 的 化 学 位 移 | | | | | | |
|----------|-------------------|----------|----------|-------|-----------|--------------|----------|
| | C-1-H | C-2-H | C-4-H | C-5-H | C-8-H | C-9-H和C-10-H | C-11-H |
| 11 | 7.84d | a) 8.74d | b) 6.90d | 7.94d | c) 8.64dd | 7.70-7.36m | d) 8.0dd |
| 111 | e) | 8.42S | 6.78d | 7.90d | 8.60dd | 7.68-7.36m | 8.15dd |

*在JEOL PS-100型共振仪上测定, 六甲基二硅醚内标, 化学位移 δ_{ppm} , CDCl_3 溶剂。

a, $J_{1,2} = 5\text{Hz}$; b, $J_{4,5} = 10\text{Hz}$; c, $J_{8,9} = 8\text{Hz}$ $J_{9,10} = 1.5\text{Hz}$; d, $J_{10,11} = 8\text{Hz}$; $J_{9,11} = 1.5\text{Hz}$; e, $\delta_{4.21}$, S, 3H, OCH_3

(乙) 部位经低压硅胶柱层析, 氯仿, 甲醇(1:1)冲洗得II。

II、III的抗癌试验正在进行中。

本文元素及光谱测定均由上海药物研究所分析室代做, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 1975年, 全国中草药汇编, 上册, 711页, 人民卫生出版社。
- [2] Ogure, M.G., A.Cordell, A.D.Kinghorn and N.R.Farns Worth 1977; Lloydia 40(6); 579
- [3] Taichi Ohmoto, Dyuji Tanaka, and Tamotsu Nikaido, 1976; Chemical Pharmaceutical Bulletin. 24(7); 1532-1536