

## 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 $\beta$ -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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>, 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<sub>4</sub>OH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三部位分别进行氧化铝或硅胶柱层析分离, 兹分述如下:

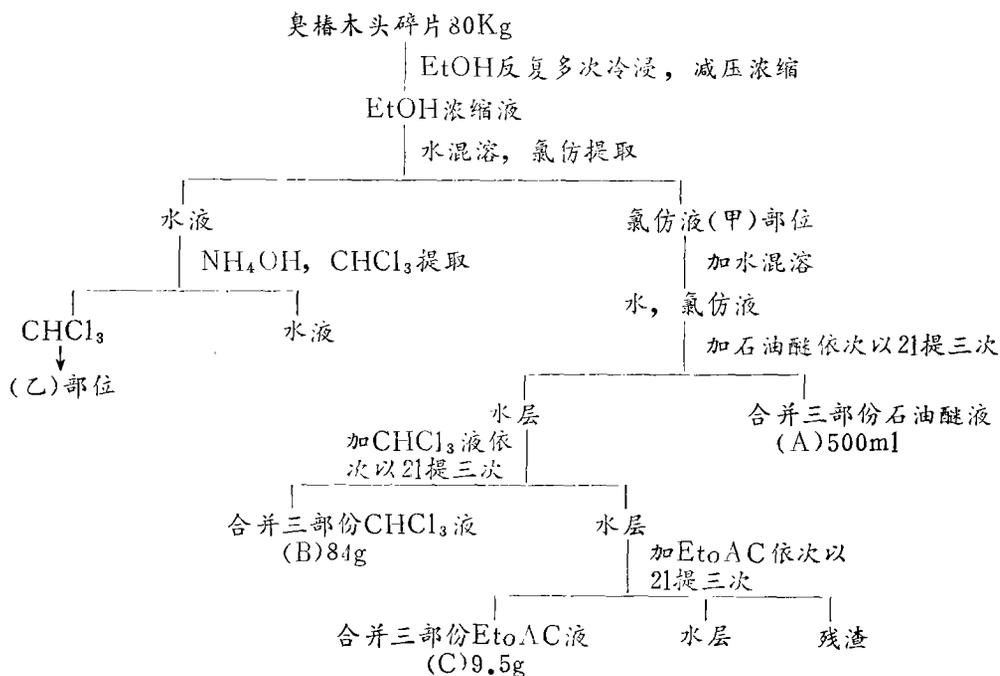
**氯仿部位(B)的分离:** 氯仿部位经氧化铝薄层检查, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 松板展开, 展开剂氯仿: 甲醇 = 98:2, 碘蒸气(或萤光)显色示有5个斑点。上述氯仿提取物用氧化铝柱层析, 用氯仿, 氯仿-甲醇冲洗, 得到三种结晶, 经元素和光谱分析分别鉴定为 $\beta$ -谷甾醇(I), Canthin-6-one(II)和1-methoxycanthin-6-one(III)。

1.  $\beta$ -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° ( $[\alpha]_D^{25}$  33.6° (CHCl<sub>3</sub>)), 0-乙酰化物, 熔点123°, 经元素和光谱分析该化合物鉴定为 $\beta$ -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<sup>+</sup>, m/e 220)分析确定其分子式为C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, 红外光谱 U<sub>max</sub><sup>KBr</sup>(KBr), 1657 (>C—CO—NC), 1628 (>C=C<); 1598 (  ) 厘米<sup>-1</sup>; 紫外光谱  $\lambda_{max}^{甲醇}$ ; 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 $\Sigma$ ) 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<sup>3</sup>报导的Canthin-6-one (11) 相符合, 经核磁共振谱解释, 确实为11。

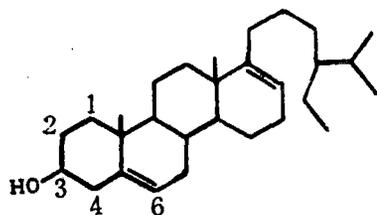
核磁共振谱 (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta_{8.74}$  (1H, d,  $J_{1,2} = 5$  Hz, C-2-H) 7.84 (1H, d,  $J_{1,2} = 5$  Hz, C-1-H)。双共振去偶法照射C-1-H信号, 则C-2-H变成单峰,  $\delta_{8.90}$  (1H, d,  $J_{4,5} = 10$  Hz, C-4-H), 7.94 (1H, d,  $J_{4,5} = 10$  Hz, C-5-H), 照射C-5-H信号, 则C-4-H去偶, 变成单峰; 8.64 (1H, d,  $J_{8,9} = 8$  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 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 与质谱中分子离子峰(M<sup>+</sup>)m/e250相一致。

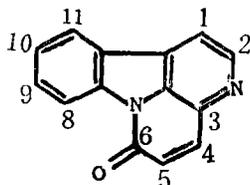
紫外光谱中的最大吸收峰  $\lambda_{max}^{MeOH}$  258, 269, 277, 315, 349, 358和375毫微米, uv $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm(log $\Sigma$ ) 269(4.19), 277(4.33), 343(4.22), 358(4.42)和375(4.47)。与II颇类似, 表明该化合物是II的衍生物。在红外光谱中观察到  $\nu_{max}^{KBr}$  cm: 2837, (OCH<sub>3</sub>), 1669(C=C-CO-NC), 1625(C=C), 1600, 1579(芳核), (790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-OCH<sub>3</sub>符合。

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

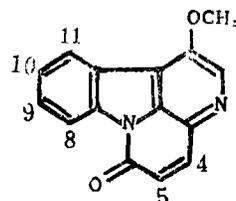
8.42(1H, S, C-2-H), 8.15(1H, dd,  $J_{10,11} = 8\text{Hz}$ ,  $J_{9,11} = 1.5\text{Hz}$ , C-11-H), 7.90(1H, d,  $J_{4,5} = 10\text{Hz}$ , C-5-H), 7.60-7.36(2H, m, C-9-H和C-10-H), 6.78(1H, d,  $J_{4,5} = 10\text{Hz}$ , C-4-H)。上述共振信号的指定, 经双共振去偶证实, 照射 $\delta_{6.78}$  (C-4-H) 信号时, 观察到 $\delta_{7.90}$ 的双峰变成单峰, 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 $\delta_{ppm}$ ,  $\text{CDCl}_3$ 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,  $\text{OCH}_3$

(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