

对上述结晶I 和结晶II 样品的熔点测定结果表明,该两种化合物的熔限都很窄。元素分析结果与理论计算值都非常接近,说明两者的纯度都很高。质谱分析结果表明,该两种化合物的相对分子质量分别与图 1(a)和(b)所示结构式的相对分子质量相符合。由 FTIR和 UV分析结构所提供的信息,也与图 1(a)和(b)所示的对应结构式中所含的基团相符合。最后,也是最重要的实验结果,即通过对样品的¹H NMR 和¹³C NMR 谱、异核多量子相关谱(HMQC)^[3,4,5]和异核多键相关谱(HMBC)的解析,确证上述结晶I 和结晶II 两种化合物的结构,分别如图 1(a)和(b)所示。

国内文献曾报道过从其他的藏药中分离出具有图 1(a)和(b)所示结构的结晶物质^[6,7]。然而,其对该同名化合物结构和性质的测定结果,与对本实验对上述结晶I 和II 的测定结果有明显的差异。其中,对于 1-羟基-3,7,8-三甲氧基黄酮,文献^[6]的熔点测定结果(195℃)与本实验的测定结果相差达 47℃,其红外光谱与本实验的测定结果也有较明显的差异;文献^[7]对该同名化合物的熔点测定结果(159℃)与本文的测定结果相差也达 10.8℃。对于 1,7-二羟

基-3,8-二甲氧基黄酮,文献^[7]报道其熔点的测定结果(192℃~193℃)与本报道的测定结果相差 5℃。

References

- [1] Song L R, Hong X, Ding X L, *et al.* Dictionary of Modern Chinese Materia Medica (现代中药大辞典) [M]. Vol I. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001.
- [2] Sun H F, Hu B L, Fan S F, *et al.* Three new xanthone of *Halenia elliptica* D. Don. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1983, 25(5): 460-470.
- [3] Sun H F, Hu B L, Ding J Y, *et al.* Three kinds of new xanthone of *Halenia elliptica* D. Don. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1987, 29(4): 422-428.
- [4] Gong Y H. ¹³C NMR Chemical Shift of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.
- [5] Wang J Z, Qu H S. *Synthetic Analysis of Complex Samples—Introduction of Analysis Technology* (复杂样品的综合分析——剖析技术概论) [M]. Beijing: Chemical Engineering Press, 2000.
- [6] Ding J Y, Fan S F, Hu B L. Separation and identification of the constituents of *Swertia franchetiana* H. Smith Xanthone [J]. *Acta Boil Plateau Sin* (高原生物学集刊), 1982(1): 267-269.
- [7] Zhang X F, Ding J Y. Chemical constituents of *Gewtianopsis paludosa* (Munro) Ma var. *avatodeltoidea* (Burk.) Ma [J]. *Acta Boil Plateau Sin* (高原生物学集刊), 1988(8): 97-99.

胡柚皮中的黄酮类化合物

赵雪梅¹, 叶兴乾¹, 席屿芳¹, 朱大元², 蒋山好^{2*}

(1. 浙江大学农业工程与食品科学学院 食品科学与营养系, 浙江 杭州 310029; 2. 中国科学院上海药物研究所 植物化学研究室, 上海 200031)

摘要: 目的 为了进一步揭示常山胡柚 *Citrus changshan-huyou* Y. B. Chang 活性成分的化学物质基础, 对胡柚皮进行综合开发利用, 我们对其进行了较为系统的化学成分研究。方法 反复硅胶柱层析, 并通过波谱分析鉴定结构。结果 分离并鉴定了 6 个黄酮类化合物, 分别为: 橙皮苷 (hesperetin-7-O-rutinoside, I); 4', 5, 7-三羟基二氢黄酮 (naringenin, II); 川陈皮素 (3', 4', 5, 6, 7, 8-hexamethoxyflavone, III); 柑橘黄酮 (4', 5, 6, 7, 8-pentamethoxyflavone, IV); 5-羟基-3', 4', 6, 7, 8-五甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3', 4', 6, 7, 8-pentamethoxyflavone, V); 5-羟基-3', 4', 6, 7, 8-六甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3', 4', 6, 7, 8-hexamethoxyflavone, VI)。结论 这 6 个黄酮类化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 常山胡柚; 黄酮; 双氢黄酮; 黄酮苷

中图分类号: R282.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)01-0011-03

Flavonoids in peels of *Citrus changshan-huyou*

ZHAO Xue-mei¹, YE Xing-qian¹, XI Yu-fang¹, ZHU Da-yuan², JIANG Shan-hao²

(1. Department of Food Science and Nutrition, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Department of Phytochemistry, Shanghai Institute of Materia Medica, CAS, Shanghai 200031, China)

* 收稿日期: 2002-07-31

作者简介: 赵雪梅 (1970-), 女, 山东潍坊人, 讲师, 博士生, 研究方向为食品科学——天然产物及其活性成分。

E-mail: Zhaoxuem@eyou.com Tel: 0571(86022932)

Abstract Object A systematic study on the chemical constituents of *Citrus changshan-huyou* Y. B. Chang was carried out in order to reveal the active components for their further development. **Methods** By repeated silica gel chromatographic separation and spectral analysis the structures were determined. **Results** Six compounds of the flavonoids were obtained and identified. They were hesperidin (hysperetin-7-O-rutinoside) (I); naringenin (II); nobiletin (3', 4', 5, 6, 7, 8-hexamethoxyflavone) (III); tangertin (4', 5, 6, 7, 8-pentamethoxyflavone) (IV); 5-hydroxy-3', 4', 6, 7, 8-pentamethoxyflavone (V); 5-hydroxy-3', 4', 6, 7, 8-hexamethoxyflavone (VI). **Conclusion** The above six compounds were obtained from this plant for the first time.

Key words *Citrus Changshan-huyou* Y. B.; flavonoids; flavonone; glycosylflavone

常山胡柚 *Citrus changshan-huyou* Y. B. Chang 为芸香科植物柚 *C. grandis* (L.) Osbeck 与甜橙 *C. Sinensis* (L.) Osbeck 的杂交品种^[1],主产于浙江常山、衢州、龙游、江山、开化等地,以常山为重点产区。胡柚皮为果实柚的果皮,又名柚子皮、气柑皮、橙子皮。其性味辛、甘、苦、温,功用主治为化痰、消食、下气、快膈。治气郁胸闷、脘腹冷痛、食滞、咳喘、疝气^[2]。近些年来各国学者对其化学成分及药理活性等研究颇多,概括起来有以下几类物质:挥发油类^[3-5]、香豆素类^[6-10]、柠檬苦素类及其他三萜类化合物^[11,12]和黄酮类化合物等^[2]。为进一步揭示常山胡柚皮药理活性的化学物质基础,对其进行综合利用,我们对胡柚皮的化学成分进行了较为系统的研究。从中已分得 30 多个化合物,本文主要报道其中的 6 个黄酮类化合物。这些化合物均是首次从该品种植物中分得。

1 仪器和材料

Buchi-510 熔点测定仪(温度未校正)、Perkin-Elmer 599B 型红外光谱仪、Brucker AM-400 型核磁共振仪、Varian MAT-95 型质谱仪。胡柚皮为上海宜山路果品批发市场购常山胡柚鲜果,取其皮,烘干,破碎作为实验材料,由中国科学院上海药物研究所植物化学研究室马晓强博士鉴定。

2 提取与分离

20 kg 干燥胡柚皮破碎,分别用 95%、70% 乙醇回流提取,合并提取液,减压浓缩,浓缩液分别用氯仿、乙酸乙酯及正丁醇萃取,浓缩。再经大孔树脂、硅胶和 Sephadex LH-20 反复柱层析得各化合物。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末 mp 257℃~261℃。分子式为 $C_{28}H_{34}O_{15}$ EI-MS, IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 光谱数据与文献报道一致^[13],故鉴定化合物 I 为橙皮苷。

化合物 II: 淡黄色针状结晶。分子式为 $C_{15}H_{20}O_5$ EI-MS, IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 光谱数据与文献报道一致^[13],故鉴定化合物 II 为 4', 5, 7-三

羟基二氢黄酮

化合物 III: 黄色结晶 mp 137℃~138℃。分子式为 $C_{21}H_{22}O_8$ EI-MS m/z : 402 [M^+], 387 [$M-15$] $^+$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2 942, 1 645, 1 587, 1 521, 1 463, 838, 802, 621 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.60 (1H, s), 7.02 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 7.40 (1H, d, $J=2.2$ Hz), 7.56 (1H, dd, $J=2.2, 8.4$ Hz), 3.96 (6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 3.96 (3H, s, OCH_3), 3.98 (3H, s, OCH_3), 4.03 (3H, s, OCH_3), 4.09 (3H, s, OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[16],故鉴定为川陈皮素。

化合物 IV: 浅黄色针状结晶。mp 153℃~154℃。分子式为 $C_{20}H_{20}O_7$ EI-MS m/z : 372 [M^+], 357 [$M-15$] $^+$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2 946, 1 652, 1 513, 1 459, 1 363, 950, 831 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.94 (2H, d, $J=7.2$ Hz), 6.99 (2H, d, $J=7.1$ Hz), 6.59 (1H, s), 3.89 (3H, s, OCH_3), 3.91 (3H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 3.99 (3H, s, OCH_3), 4.06 (3H, s, OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[16],故化合物 IV 为柑橘黄酮。

化合物 V: 黄色小颗粒状结晶。mp 144℃~145℃。分子式为 $C_{20}H_{20}O_8$ EI-MS m/z : 388 [M^+], 373 [$M-15$] $^+$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1 652 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 12.52 (1H, s), 7.60 (1H, dd, $J=8.5, 1.9$ Hz), 7.41 (1H, d, $J=2.0$ Hz), 7.0 (1H, dd, $J=8.5$ Hz), 6.60 (1H, s), 4.12 (3H, s, OCH_3), 3.98 (6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 3.96 (6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$)。以上数据与文献报道一致^[14],故鉴定化合物 V 为 5-羟基-3', 4', 6, 7, 8-五甲氧基黄酮。

化合物 VI: 金黄色针状结晶。mp 113℃~114℃。分子式为 $C_{21}H_{22}O_9$ EI-MS m/z : 418 [M^+], 403 [$M-15$] $^+$ 。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 12.38 (1H, s, 5-OH), 7.80 (1H, dd, $J=2.2, 8.5$ Hz), 7.72 (1H, d, $J=2.2$ Hz), 7.02 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 4.08 (6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 3.92 (3H, s, OCH_3), 3.90 (6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 3.82 (3H, s, OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[15],故鉴定化合物 VI 为 5-羟基-3', 4', 3, 6,

7, 8-六甲氧基黄酮.

References

- [1] Wei Z, He Q Q. *Compendium of Zhejiang Plant* (浙江植物志) [M]. Vol 3. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Publishing House, 1986.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1977.
- [3] Lin Z K, Hua Y F. Study on essential oil in peels of Shatianyou of China [J]. *Acta Plant* (植物学报), 1989, 31(1): 73-76.
- [4] Sawamura M, Kurigawa T. Quantitively determination of volatile constituents in the pummelo (*Citrus grandis* Osbeck forma Tosa-butan) [J]. *J Agric Food Chem*, 1988, 86: 567-569.
- [5] Sawamura M, Shichiri K, Ootani Y, et al. Volatile constituents of several varieties of pummelos and characteristics among *Citrus* species [J]. *J Agric Food Chem*, 1991, 55(10): 2571-2578.
- [6] Wu T S. Alkaloids and coumarins of *Citrus grandis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(11): 3717-3718.
- [7] Wu T S, Huang S C, Jong T T, et al. Coumarins, acidone alkaloids and a flavone from *Citrus grandis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 585-587.
- [8] Huang S C, Chen M T, Wu T S. Alkaloids and coumarins from stem bark of *Citrus grandis* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3574-3576.
- [9] Wu T S, Huang S C, Lai J S. Stem bark coumarins of *Citrus grandis* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(1): 217-219.
- [10] David M, Puvaj P K, John B S. Coumarins glycosides from *Citrus flavedo* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(9): 2547-2549.
- [11] Ohta H, Hasegawa S. Limonoids in pummelos [*Citrus grandis* (L.) Osbeck] [J]. *J Food Sci*, 1995, 60(6): 1284-1285.
- [12] Feng B M, H Y H. Study on the chemical constituents in the peels of *Citrus grandis*. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17(5): 332-333.
- [13] Harborne J B, Mabry T J. *The Flavonoids Advances in Research* [M]. New York: CHAPMAN & HALL, 1982.
- [14] Sunil K T, Swapan K M, Anup B, et al. Methoxylated flavones of fortunella Japonica [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14(1): 309-310.
- [15] Eckhard W, Syloia S, James N. External leaf flavonoids of *Polanisia tradhyserma* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(1): 303-305.

桂林乌桕的化学成分研究

漆淑华, 吴少华, 马云保, 罗晓东*, 吴大刚*

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 研究桂林乌桕 *Sapium chihsinianum* 的化学成分。方法 利用反复硅胶柱层析进行分离和纯化, 通过理化方法及光谱分析鉴定其结构。结果 从桂林乌桕茎的乙酸乙酯提取物中分离得 10 个已知化合物, 分别鉴定为矛盾萜醇 (moretenol, I), 矛盾萜酮 (moretenone, II), 油酮酸 (acetylaleuritic acid, III), 东莨菪内酯 (scopoletin, IV), 2-羟基-4-甲氧基苯乙酮 (2-hydroxy-4-methoxyacetophenone, V), 正三十四烷酸 (VI), 硬脂酸 (VII), 3, 3'-二氧-甲基鞣花酸 (3, 3'-di-O-methyllellagic acid, VIII), β -谷甾醇 (IX), 胡萝卜苷 (X)。结论 化合物 VI, VI 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 桂林乌桕, 大戟科; 化学成分

中图分类号: R282.13 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)01-0013-03

Studies on chemical constituents of *Sapium chihsinianum*

QI Shu-hua, WU Shao-hua, MA Yun-bao, LUO Xiao-dong, WU Da-gang

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China,

Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650204, China)

Key words *Sapium chihsinianum* S. Lee; Euphorbiaceae; chemical constituents

桂林乌桕 *Sapium chihsinianum* S. Lee 系大戟科乌桕属植物, 为广西特有药用植物, 具有活血、解毒、利湿等功效, 民间时有应用^[1]。有研究表明桂林乌桕在长江滩坝血防区有明显生态抑螺作用, 进一

步研究揭示乌桕叶水提取物和乙酸乙酯提取物有较强的杀螺作用^[2]。为进一步探讨乌桕与抑螺作用的关系, 我们对桂林乌桕茎进行了化学成分的研究, 从中分离得到 10 个已知化合物, 经波谱数据及理化常

* 收稿日期: 2001-10-08

基金项目: 中国科学院“西部之光”及云南省学术、技术带头人基金支持 (2000YP23)

作者简介: 漆淑华 (1974-) 女, 江西高安人, 博士生, 主要从事有机合成和天然药物化学的研究工作。

E-mail shuhuaqi2001@Yahoo.com.net

* 通讯作者