

表 2 化合物Ⅶ~Ⅸ的¹³C-NMR谱数据
Table 2 Data of ¹³C-NMR of compounds Ⅶ—Ⅸ

碳位	糖苷			碳位	糖		
	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ		Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ
1	39.7	37.9	37.9		C-3-O-sugar		
2	26.5	26.3	27.17	ara-1	104.3	104.30	104.3
3	82.8	89.6	89.6	2	78.6	82.10	79.6
4	43.0	40.1	37.9	3	73.9	73.86	73.7
5	48.1	57.2	57.2	4	69.0	67.48	68.5
6	18.8	19.3	19.3	5	64.6	64.61	62.4
7	33.3	33.2	33.3	rha-1	101.8		101.9
8	40.7	40.7	40.1	2	72.0		71.1
9	47.2	47.2	47.2	3	72.1		72.1
10	37.6	37.9	37.9	4	73.6		73.7
11	24.0	24.0	24.0	5	70.1		70.2
12	123.7	123.8	123.8	6	17.8		17.3
13	144.9	144.8	144.8	glc-1		105.0	
14	42.5	42.5	42.5	2		75.2	
15	28.9	28.6	28.6	3		78.0	
16	24.1	24.5	24.5	4		71.2	
17	47.2	48.0	48.1	5		77.8	
18	42.5	40.3	40.7	6		62.4	
19	47.2	47.2	47.2		C-28-O-sugar		
20	30.7	31.5	31.5	glc-1	95.8	95.7	95.8
21	33.4	33.9	33.9	2	73.8	75.1	75.3
22	33.3	33.5	33.3	3	78.2	78.2	78.2
23	64.6	28.9	28.9	4	76.8	71.0	71.0
24	13.7	17.2	17.3	5	76.6	78.2	78.0
25	16.5	16.2	16.1	6	61.9	69.5	69.4
26	17.8	17.8	18.0	1'		104.6	105.1
27	26.3	27.1	26.3	2'		75.2	76.7
28	178.1	178.0	178.1	3'		77.8	77.9
29	34.9	34.9	33.4	4'		71.2	76.8
30	24.5	24.0	24.1	5'		78.0	76.7
				6'		62.4	61.9
				rha-1	102.9	101.9	102.9
				2	72.2	71.5	72.2
				3	72.4	72.1	72.4
				4	73.9	73.8	73.8
				5	70.6	70.2	70.6
				6	17.9	17.8	17.8

吡喃鼠李糖-(1→6)-βD-吡喃葡萄糖-(1→2)-αL-吡喃阿拉伯糖-常春藤皂苷元-28-O-αL-吡喃鼠李

糖-(1→4)-βD-吡喃葡萄糖-(1→6)-βD-吡喃葡萄糖酯苷,即文献报道的akeboside S_{th}^[12]。

References:

[1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technic Publishers, 1999.

[2] Mitiiti F, Hideji I, Ypshihiro K, et al. The study on the constituents of clematis and *Akebia spp.* II. On the saponins isolated from the stem of *Akebia quinata* Decne [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1974, 94(2): 189-193.

[3] Higuchi R, Miyahara K, Kawasaki T, et al. Seed saponins of *Akebia quinata* Decne. I. Hederagenin 3-O-glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1972, 20(9): 1935-1939.

[4] Higuchi R, Miyahara K, Kawasaki T, et al. Seed saponins of *Akebia quinata* Decne. II. Hederagenin 3, 28-O-glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1972, 20(10): 2143-2149.

[5] Mitiiti F, Hideji I, Ypshihiro K, et al. The study on the constituents of clematis and *Akebia spp.* II. On the saponins isolated from the stem of *Akebia quinata* Decne [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1974, 94(2): 194-198.

[6] Ikuta A, Itokawa H. 30-Noroleanane saponins from callus tissues of *Akebia quinata* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(10): 2663-2665.

[7] Ikuta A. Saponins and triterpenes from callus tissues of *Akebia trifoliata* and comparison with the constituents of other Lardizabalaceae callus tissues [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(9): 1378-1383.

[8] Ma S C, Chen D C, Zhao S J, et al. The structure of yuzhizoside (IV) from the seed of *Akebia trifoliata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 24(11): 563-566.

[9] Ma S C, Chen D C, Zhao S J, et al. The study on the constituents of Yuzhizi (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(4): 171-174.

[10] Ma S C, Chen D C, Zhao S J, et al. The study on the constituents of Yuzhizi (IV) [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1994, 29(4): 285-189.

[11] Ma S C, Chen D C, Zhao S J, et al. The study on the constituents of Yuzhizi (III) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(3): 122-124.

[12] Kumekawa Y. The study on the constituents of clematis and *Akebia spp.* III. Structures of akebosides isolated from the stem of *Akebia quinata* Decne [J]. *Chem Pharm Bull*, 1974, 22(10): 2294-2300.

[13] Wang S Q, Ma L R. Detemination of sugar chain sequence in glucoside by 2D-HPTLC [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(4): 11-13.

化橘红中酚性成分的研究

袁旭江, 林 励, 陈志霞*
(广州中医药大学, 广东 广州 510405)

化橘红为芸香科植物化州柚 *Citrus grandis* 'tomentosa' 和柚 *C. grandis* (L.) O sbeck 未成熟

果实的干燥外层果皮,前者称毛橘红,后者称光橘红。化橘红有散寒、燥湿、消痰、利气等功效,用于风

* 收稿日期: 2003-08-24
基金项目: 广东省科技计划项目(A 301020101)
作者简介: 袁旭江(1976-),男,研究实习员,现在广东药学院中药开发研究所,研究方向为中药资源开发利用与中药新药研究。
Tel: (020)36585907

寒咳嗽、喉痒痰多、食积伤酒、呕恶痞闷等^[1]。化橘红富含黄酮类等酚性成分,主要为柚皮苷、野漆树苷等^[2],多为活性成分,对化橘红的质量研究有着重要意义。因此,笔者对化橘红中酚性成分进行了分离研究,经理化常数测定和波谱分析,共鉴定5个化合物,分别为柚皮苷元(naringenin, I)、芹菜素(apigenin, II)、原儿茶酸(protocatechuic acid, III)、柚皮苷(naringin, IV)和野漆树苷(rhoifolin, V),其中化合物I~III为首次从该植物分离。

1 材料与仪器

1.1 仪器:红外光谱用美国ANALLECT RFX65A型光谱测定仪;快原子轰击质谱(FAB-MS)用VGZAB- HS 仪测定;核磁共振谱用德国-瑞士Bruker公司的DRX- 400型超导核磁共振仪测定,TMS为内标;熔点用德国微量熔点测定仪PEICHERT THERMONAR 测定(温度未校正);紫外光谱用美国Agilent 8453E 分光光度计测定。

1.2 材料:化州柚外果皮,采自广东省化州市平定镇,为化州柚近成熟果实去果肉等后阴干品,该果皮表面密布白绒毛,属毛橘红。经广东省中药研究所丘金裕主任中药师鉴定,其原植物为芸香科植物化州柚 *C. grandis* 'tomentosa'。用前切片备用。

1.3 试剂:石油醚(60~90)、氯仿、醋酸乙酯、甲醇、乙醇等试剂均为分析纯。柱色谱硅胶100~200目(青岛海洋化工厂)。

2 提取与分离

取化橘红药材2 kg,用95%乙醇8 L回流提取2次,提取液合并,回收乙醇至200 mL,依次用石油醚200 mL×10、氯仿200 mL×10、醋酸乙酯200 mL×10萃取,残留物留用。

将醋酸乙酯部分浓缩为浸膏,取浸膏与硅胶(100~200目)5 g拌样,干法上柱。依次以下列流动相石油醚-氯仿-醋酸乙酯-丙酮-乙醇及其不同比例混合溶液等极性由小到大进行梯度洗脱。收集流份,各流份经薄层分析合并相同流份,并分别浓缩至一定量,冰箱中放置。分别得化合物I(30 mg),II(25 mg),III(23 mg)。残留物先后用醋酸乙酯、丙酮、甲醇热提,合并醋酸乙酯和丙酮液,并浓缩,析出结晶,醋酸乙酯重结晶,得到化合物IV(约5 g);甲醇液浓缩至一定量,放置,析出黄色结晶,用乙醇反复重结晶,得化合物V(35 mg)。

3 鉴定

化合物I:淡黄色簇状结晶(氯仿-醋酸乙酯混合液),mp 256~258,FeCl₃乙醇液显棕黄色。

UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 光谱数据与文献对照^[3],鉴定为柚皮苷元。

化合物II:为黄色针状结晶(醋酸乙酯),mp 345~347,FeCl₃乙醇液显淡黄绿色。UV, IR, ¹H-NMR与¹³C-NMR光谱数据与文献对照^[4],鉴定为芹菜素。

化合物III:为灰黄色针状结晶(氯仿),mp 199~200,FeCl₃乙醇液显灰墨绿色。UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与文献对照^[3],鉴定为原儿茶酸。

化合物IV:淡黄色针簇状结晶(醋酸乙酯),mp 171~172,FeCl₃乙醇液显紫红至橘红色。UV λ_{max}(MeOH) nm: 327, 283, 228, 213。 ¹H-NMR (CD₃OD) δ 7.3(2H, H-2', 6'), 6.8(2H, H-3', 5'), 6.15(1H, H-8), 5.1(1H, H-2), 2.7(2H, H-3), 6.17(1H, H-6), 5.2(1H, H-1') 5.3(1H, H-1''), 3.0~3.9(m, 糖基氢), 1.29(1H, H-6'')。 ¹³C-NMR (CD₃OD) δ 78.9(C-2), 44.1(C-3), 198.5(C-4), 160.5(C-5), 96.8(C-6), 166.6(C-7), 96.8(C-8), 164.6(C-9), 102.5(C-10), 130.8(C-1), 129.1(C-2), 116.3(C-3), 159.1(C-4), 116.3(C-5), 129.1(C-6), 99.4(C-1'), 79.0(C-2'), 74.0(C-3'), 70.0(C-4'), 78.1(C-5'), 62.2(C-6'), 97.9(C-1''), 71.2(C-2''), 72.1(C-3''), 74.0(C-4''), 62.3(C-5''), 18.2(C-6'')。MS m/z: 154, 120, 107, 77, 57。经综合分析并与文献对照^[3],鉴定为柚皮苷。

化合物V:深黄色簇状结晶(甲醇),mp 258~260,FeCl₃乙醇液显灰绿色至灰红色。UV λ_{max}(MeOH) nm: 342, 268, 238。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3372, 2918, 1659, 1610, 1567, 1498, 1450, 1371, 1265。 ¹H-NMR (CD₃OD) δ 7.85(2H, H-2', 6'), 6.91(2H, H-3', 5'), 6.74(1H, H-8), 6.62(1H, H-3), 6.42(1H, H-6), 5.19(1H, H-1') 5.17(1H, H-1''), 3.00~3.96(m, 糖基氢), 9.32(3H, CH₃-6'')。 ¹³C-NMR (CD₃OD) δ 164.3(C-2), 102.5(C-3), 183.9(C-4), 164.3(C-5), 99.8(C-6), 164.3(C-7), 95.9(C-8), 158.9(C-9), 104.1(C-10), 122.9(C-1), 129.6(C-2), 117.0(C-3), 162.9(C-4), 117.0(C-5), 129.6(C-6), 100.9(C-1'), 79.0(C-2'), 73.9(C-3'), 70.0(C-4'), 78.3(C-5'), 62.4(C-6'), 99.8(C-1''), 71.4(C-2''), 72.2(C-3''), 72.3(C-4''), 62.4(C-5''), 18.2(C-6'')。MS m/z: 154, 120, 89, 77, 51。经综合分析并与文献对照^[5],鉴定为野漆树苷。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol I.
- [2] Huang M S, Shen Y G. Detemination of naringin in *Exocarpium citri grandis* by RP-HPLC [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1990, 21(5): 15.
- [3] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytonedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [4] Bankova V S, Marekov N L. A study on flavonoids of propolis [J]. *J Nat Prod*, 1983, 46(4): 471.
- [5] Lei H M, Sun W J, Lin W H. Study on chemical compositions in pummelo (*Citri grandis*) [J]. *Northwest Pharm Sci J* (西北药学杂志), 2000, 15(5): 203.

麸炒北苍术化学成分的研究

李 霞¹, 孟大利², 李 锐^{2*}, 王金辉^{2*}

(1. 天津大学化工学院 制药工程系, 天津 300072; 2. 沈阳药科大学 天然药化研究室, 辽宁 沈阳 110016)

北苍术 *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz. 为《中华人民共和国药典》所载的苍术项下二种基源植物之一, 即菊科植物茅苍术 *A. lancea* (Thunb.) DC. 或北苍术的干燥根茎。苍术性味为辛、苦、温, 专入脾胃, 具有燥湿健脾、辟秽化浊、祛风湿、解表、明目等诸功效。通常经炮制制成麸炒苍术药用^[1]。为探索麸炒北苍术的成分, 继前文报道^[2], 又分离到 4 个化合物, 分别鉴定为: 2-苯乙醇芸香糖苷(2-phenylethyl β -rutinoside, I), 汉黄芩苷甲酯(wogonoside methyl ester, II), 原儿茶醛(proto catechualdehyde, III), 原儿茶酸(proto catechuic acid, IV)。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用 Bruker ARX-300 型核磁共振光谱仪测定(TMS 内标); 熔点用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪测定(未校正); TLC 用硅胶为 GF₂₅₄, HPTLC; HPLC; Shimadzu CTO-6A 高压液相色谱仪, 高效液相色谱溶剂为色谱纯; 色谱柱: 岛津 Shim-pack PREP-ODS 柱; 柱色谱用硅胶(200~300 目)均系青岛海洋化工厂生产; 大孔树脂 D101 由河北沧州宝恩化工有限公司生产。北苍术药材由沈阳药科大学孙启时教授鉴定。按《中华人民共和国药典》法炮制。

2 提取与分离

麸炒北苍术饮片经水提取 3 次, 每次 3 h, 提取液浓缩后的药液经乙醇沉淀, 所得上清液依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯分步萃取。醋酸乙酯萃取物经硅胶吸附柱色谱, 氯仿-甲醇(100:2, 100:4, 100:9)梯度洗脱, 分别得到化合物 I~IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色无定形粉末(甲醇), mp > 300, Molish 反应呈阳性。该化合物理化性质和光谱数据与文献报道的 2-苯乙醇芸香糖苷比较基本一致^[3], 因此确定该化合物结构为 2-苯乙基-O- α -L-鼠李糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 II: 淡黄色粉末(甲醇), mp 238 ~ 240。盐酸-镁粉反应呈樱红色, 三氯化铁和 Molish 反应呈阳性, 推测其为含酚羟基的黄酮苷类化合物。理化性质、波谱数据与文献中汉黄芩苷甲酯数据对照基本一致^[4], 鉴定其为汉黄芩苷甲酯。

化合物 III: 淡黄色针晶(丙酮), mp 153 ~ 155, 三氯化铁和氯化锆反应阳性, 示存在邻二酚羟基, 可能存在烯醇羟基。¹H-NMR 谱中 δ 6.87(1H, d, J = 7.5 Hz, H-5), δ 7.25(1H, dd, J = 7.5 Hz, H-6), δ 7.22(1H, brs, H-2) 为典型苯环的 ABX 系统。由 ¹H-NMR 谱中 δ 9.67(1H, s) 氢信号, 结合 ¹³C-NMR 谱中 δ 191.1 碳信号, 推测该化合物含有醛基官能团。¹³C-NMR 谱中给出 7 个碳信号, δ 152.4(C-4), 146.0(C-3) 推测为两个连有羟基的芳碳信号。将以上理化性质和光谱数据与文献报道的原儿茶醛比较基本一致^[5], 鉴定其为原儿茶醛。

化合物 IV: 白色针晶(甲醇), mp 200 ~ 202。三氯化铁和溴甲酚绿反应均呈阳性, 推测其可能为酚酸类化合物。¹H-NMR 谱中给出 δ 7.33(1H, s, H-2), 7.28(1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 6.8(1H, d, J = 8.1 Hz, H-5) 为苯环典型 ABX 系统, δ 9.70 处给出活泼氢质子。¹³C-NMR 谱中给出 6 个碳信号, δ 167.5 为羧基的碳信号, δ 150.0(C-4) 和 144.9(C-3) 为连有酚羟基的碳信号, δ 121.9(C-1, 6) 碳信号的

* 收稿日期: 2003-07-22

作者简介: 李 霞(1978-), 现在天津大学化工学院制药工程系任教。Tel: (022) 87401546

* 通讯作者 Tel: (024) 23902286