

理化性质及 IR、EI-MS、 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据, 对照文献, 鉴定化合物 III 为槲皮素^[7]。

化合物 IV: 淡黄色针状结晶, mp 233~214 °C。盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应阳性。分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。FAB-MS m/z : 433 $[\text{M}+1]^+$; ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.05 (1H, s, OH-5), 10.38 (1H, OH-4'), 7.96 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, H-3), 6.82 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.9 (C-2), 103.8 (C-3), 182.7 (C-4), 162.8 (C-5), 100.2 (C-6), 163.7 (C-7), 95.5 (C-8), 157.6 (C-9), 106.0 (C-10), 121.7 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 116.7 (C-3', 5'), 161.8 (C-4'), 100.6 (C-1''), 73.8 (C-2''), 77.1 (C-3''), 70.3 (C-4''), 77.8 (C-5''), 61.3 (C-6'')。根据以上理化性质及光谱数据, 对照文献鉴定化合物 IV 为芹菜素-7- β -D-葡萄糖苷^[8]。

化合物 V: 无色针状结晶, mp 178~180 °C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 420, 2 950, 2 930, 2 860, 1 453, 1 380, 1 058, 965。EI-MS m/z (%): 412 $[\text{M}]^+$ (100), 379 (19), 369 (23), 351 (35), 300 (44), 283 (8), 271 (57), 255 (89), 229 (15), 213 (32), 159 (46)。与豆甾醇对照品比较, Rf 值相同, 混合熔点不下降, IR 同图一致, 鉴定化合物为豆甾醇。

化合物 VI: 无色针状结晶, mp 135~137 °C, 与 β -谷甾醇对照品做 TLC 比较, 两者 Rf 值相同, 分析斑点不分离, 其红外数据与文献报道的 β -谷甾醇一致。证明化合物 VII 为 β -谷甾醇。

化合物 VII: 白色粉末, mp 286~288 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400, 2 930, 2 860, 1 460, 1 370, 1 070 1 020。与胡萝卜苷对照品 TLC 展开, Rf 值相同, 混合后熔点不下降, IR 同图一致。由以上结果确定此化合物为胡萝卜苷。

References:

- [1] Bai Y Q. *Chinese Medicinal Encyclopedia—The Mogonlian Medicine* (中国医学百科全书·蒙医学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1990.
- [2] Ma Y Q, F X Q. *The Innermongolian Plant Annals* (内蒙古植物志) [M]. Huhhot: Innermongolian People's Publishing House, 2000.
- [3] Bohlmann B, Bader G, Frank G, et al. Immunomodulatory and antitumor effects of triterpenoid saponins [J]. *Pharmazie*, 1997, 52(12): 953-957.
- [4] Bader G, Seibold M, Tintelnit K, et al. Cytotoxicity of triterpenoid saponins. Part 2. Relationships between the structures of glycosides of polygalacic acid and their activities against pathogenic candida species [J]. *Pharmazie*, 2000, 55(1): 72-74.
- [5] Bader G, Tuja D, Wray V, et al. Flavonol glycosides from *Heteropappus altaicus* and *H. biennis* [J]. *Planta Med*, 1993, 59(3): 284-285.
- [6] Hildebert W, Vedantha M C. ^{13}C -NMR-Spektren Natürlicher vorkommender flavonoide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 21: 1799-1802.
- [7] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry—NMR Analysis* (分析化学手册·核磁共振波谱分析) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [8] Wang J X, Hou J N. Studies on the chemical constituents of the flowers of *Ligustrum lucidum* Ait. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1990, 15(3): 40-42.

化州柚中香豆素成分的研究

古淑仪, 宋晓虹, 苏薇薇

(中山大学生命科学院, 广东 广州 510275)

化州柚 *Citrus grandis* (L.) Osbeck var. *tomentosa* Hort. 又称化州仙橘, 系芸香科柑橘属植物, 为柚 *C. grandis* (L.) Osbeck 的栽培变种, 主产于广东化州, 是广东的地道药材。化州柚的未成熟或近成熟的干燥外层果皮经加工即为中药化橘红, 习称“毛橘红”, 具有化痰、理气、健胃、消食之功效, 用

于治疗胸中痰滞, 咳嗽气喘, 呕吐呃逆, 饮食积滞等症^[1]。目前对化州柚的化学成分研究主要集中于其外层果皮的挥发油中、黄酮类及多糖成分的研究。柑橘属植物是富含香豆素的一类植物, 但对化州柚的香豆素类成分, 除异欧前胡素 (isoimperatorin)^[2] 和佛手柑内酯 (bergapten)^[3] 外, 其他均未见报道。笔

收稿日期: 2004-07-03

作者简介: 苏薇薇 (1959—), 女, 教授, 药学博士, 在核心期刊发表论 70 余篇, 出版专著 3 本。

Tel: (020) 84110808 E-mail: lssww@zsu.edu.cn

者对化州柚未成熟干燥幼果的化学成分进行了研究,从中分离得到3个7-甲氧基香豆素:meranzin hydrate(I)、pranferin(II)和isomeranzin(III)。化合物I、III系首次从该植物中分离得到。化合物III的结构主要通过X光单晶衍射来确定。

1 仪器与材料

北京泰克X-4显微熔点仪;日本岛津UV-2501PC紫外-可见光谱仪;北京普析通用TU-1901紫外-可见光分光光度仪;德国Bruker Equinox 55型傅里叶变换红外光谱仪;美国Varian Inova 500NB超导核磁共振谱仪;英国VG ZAB-HS双聚焦磁质谱仪;德国Bruker Smart 1000 CCD X射线单晶衍射仪;德国Elementar Vario EL CHNS-O元素分析仪。薄层色谱用硅胶和柱色谱用硅胶(100目)均为青岛海洋化工厂产品。药材采集于广东化州市太平镇。所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取化州柚干燥幼果1.5 kg,粉碎,丙酮冷浸提取2次,每次2 d,浓缩得浸膏。对该浸膏进行硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱。其中石油醚-醋酸乙酯(10:90)洗脱部分再经多次硅胶柱色谱分离纯化得化合物I;石油醚-醋酸乙酯(20:80)洗脱部分经两次硅胶柱色谱分离得化合物II;石油醚-醋酸乙酯(50:50)洗脱部分经多次硅胶柱色谱得化合物III。此外,对化合物III以醋酸乙酯-甲醇进行了单晶培养。

3 结构鉴定

化合物I:白色丝状结晶(甲醇),可溶于甲醇、乙醇、丙酮,mp 114~116℃;分子式为 $C_{16}H_{18}O_5$ 。紫外灯254 nm下呈蓝色荧光。UV λ_{max}^{MeOH} (nm):322.8, 257.2, 249.0, 203.0。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} :3 494.5(中等强度,尖锐,游离-OH), 3 376.7(中等强度,宽,缔和-OH), 3 085.0、3 045.0(弱, Ar-H), 2 924.0、2 847.0、1 438.7(亚甲基), 1 717.8(六元内酯环的C=O伸缩振动), 1 604.6、1 562.6、1 495.5、1 466.6(苯环碳原子特征峰)。FAB-MS m/z :279($M^+ + H$, 弱), 261($M^+ - H_2O$, 20%), 189(16%), 123(19%), 95(44%), 69(82%), 55(100%)。¹H-NMR中6.18(1H, d, $J=9.5$ Hz)与7.86(1H, d, $J=9.5$ Hz)为香豆素母核 C_3 -H、 C_4 -H的特征信号, δ 3.95(3H, s)为与苯环相连的甲氧基的信号, δ 3.35(1H, d)及 δ 3.24(1H, d)为活泼H的信号, δ 2.98(1H, dd, $J=13.5, 10$ Hz)与 δ 3.06(1H, dd, $J=13.5, 3$ Hz)为亚甲基上偕偶氢的信号, 该亚甲

基与 δ 3.67(1H, m)次甲基偶合,表明结构中存在一个-CH₂-CH<的基团。DEPT(135°)谱显示结构中只有一个亚甲基(δ 25.7)。¹H-NMR(丙酮) δ :1.25(3H, s, CH₃), 1.26(3H, s, CH₃), 2.98(1H, dd, -CH₂-), 3.06(1H, dd, -CH₂-), 3.35(1H, d, OH), 3.24(1H, d, OH), 3.67(1H, m, -CH<), 3.95(3H, s, OCH₃), 6.18(1H, d, $J=9.5$ Hz, C_3 -H), 7.02(1H, d, $J=8.5$ Hz, C_6 -H), 7.50(1H, d, $J=8.5$ Hz, C_5 -H), 7.86(1H, d, $J=9.5$ Hz, C_4 -H)。¹³C-NMR(丙酮) δ :25.7(C-1'), 24.7, 25.8(两个甲基碳), 56.1(OCH₃), 72.5(C-3'), 77.7(C-2'), 107.8(C-6), 112.8(C-3), 113.3(C-8), 116.5(C-9), 127.3(C-5), 144.5(C-4), 154.0(C-10), 160.9(C-2), 161.2(C-7)。以上数据与文献中的熔点数据及光谱数据一致^[4,5],鉴定化合物I为meranzin hydrate。

化合物II:浅黄色针晶(甲醇),可溶于乙醇、甲醇、丙酮,mp 160~165℃;分子式为 $C_{18}H_{22}O_5$ 。紫外灯254 nm下呈蓝色荧光。UV λ_{max}^{MeOH} (nm):320.4、256.2、245.6。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} :3 419.7(弱峰), 2 982.1、2 891.2(甲基反对称及对称伸缩振动峰), 2 932.7、2 854.5(亚甲基反对称及对称伸缩振动峰), 1 723.3(内酯的C=O伸缩振动峰), 1 603.7、1 563.6、1 498.7、1 455.1(苯环碳原子的特征峰), 1 371.3、1 249.3(酯基C-O-C的振动), 1 118.5、1 090.2(2个C-O-C键振动偶合), 997.7。FAB-MS m/z :319($M^+ + H$, 弱), 303($M^+ - O$, 10%), 216(100%), 243(14%), 189(61%), 129(24%), 91(140%), 57(32%)。C、H、N元素分析:C 68.08%, H 7.04%, N 0.00%, C:H:O=18:22:5。¹H-NMR中6.21(1H, d, $J=9.5$ Hz)、7.88(1H, d, $J=9.5$ Hz)、7.07(1H, d, $J=8.5$ Hz)、7.55(1H, d, $J=8.5$ Hz)分别为香豆素母核 C_3 -H、 C_4 -H、 C_6 -H、 C_5 -H的特征信号,这与化合物I的氢谱相似,表明化合物II与化合物I均为7,8取代的香豆素; δ 3.98(3H, s)为苯环上取代的甲氧基的信号; δ 2.92(1H, dd, $J=13.5, 4.5$ Hz)与 δ 3.17(1H, dd, $J=13.5, 8.5$ Hz)亚甲基上偕偶氢的信号,该亚甲基与 δ 4.11(1H, dd, $J=8, 4.5$ Hz)次甲基偶合,表明结构中存在一个-CH₂-CH<的基团。DEPT(135°)谱表明结构中只有一个亚甲基(δ 23.7)。¹³C-NMR中 δ 80.8与 δ 82.8为连氧碳, δ 106.8为缩酮的特征信号。¹H-NMR(丙酮) δ :1.16(3H, s, CH₃), 1.17(3H, s, CH₃), 1.25(3H, s, CH₃), 1.34(3H, s, CH₃), 2.92

(1H, dd, $J=13.5, 4.5$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 3.17 (1H, dd, $J=13.5, 8.5$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 3.98 (3H, s, OCH_3), 4.11 (1H, dd, $J=8, 4.5$ Hz, $-\text{CH}<$), 6.21 (1H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_3\text{-H}$), 7.07 (1H, d, $J=8.5$ Hz, $\text{C}_6\text{-H}$), 7.55 (1H, d, $J=8.5$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$), 7.88 (1H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$). ^{13}C -NMR (丙酮) δ : 23.7 (亚甲基碳), 23.3, 26.3, 27.2, 28.9 (四个甲基碳), 56.7 (OMe), 80.8 ($\text{C}-5'$), 82.8 ($\text{C}-4'$), 106.8 ($\text{C}-2'$), 108.6 ($\text{C}-6$), 113.5 ($\text{C}-3$), 113.9 ($\text{C}-8$), 115.3 ($\text{C}-9$), 128.4 ($\text{C}-5$), 144.9 ($\text{C}-4$), 154.3 ($\text{C}-10$), 160.7 ($\text{C}-7$), 161.6 ($\text{C}-2$)。经与文献中的光谱数据对照, 鉴定化合物Ⅱ为 pranferin^[6]。

化合物Ⅲ: 浅黄色单晶(甲醇), 可溶于乙醇、甲醇、丙酮; 紫外灯 254 nm 下呈蓝色荧光。X 光单晶衍射分析: 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$, 相对分子质量为 260.28, 该单晶属于三斜晶系, 空间群为 $P-1$, 晶胞参数: 1.030 17 (13) nm, $\alpha=100.543(2)^\circ$, $b=1.046 13(13)$ nm, $\beta=92.198(3)^\circ$; $c=1.281 20(15)$ nm, $\gamma=90.357(2)^\circ$, 晶胞体积 $V=1.356 3(3)$ nm³; 晶胞内分子数 $Z=4$, 晶胞密度 $D_c=1.275$ mg/m³。见图 1。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 321.0, 204.0。FAB-MS m/z : 283 ($\text{M}^+ + \text{Na}$, 弱), 261 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 28%), 205, 189, 149, 131, 109, 95, 81, 55 (100%)。其 ^1H -NMR 数据和 ^{13}C -NMR 数据与文献一致^[7], 鉴定化合物Ⅲ为 isomeranzin。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Chen Z X, Lin L, Sun D M. Determination of isomeranzin in *Exocarpium Citri Grandis* from various species and origins by TLC scanning [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2003, 25(2): 124-126.
- [3] Yuan X J, Lin L, Chen Z X. Effects of fruit-age on chemical composition in *Exocarpium Citri Grandis* [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2003, 14(3): 188-190.

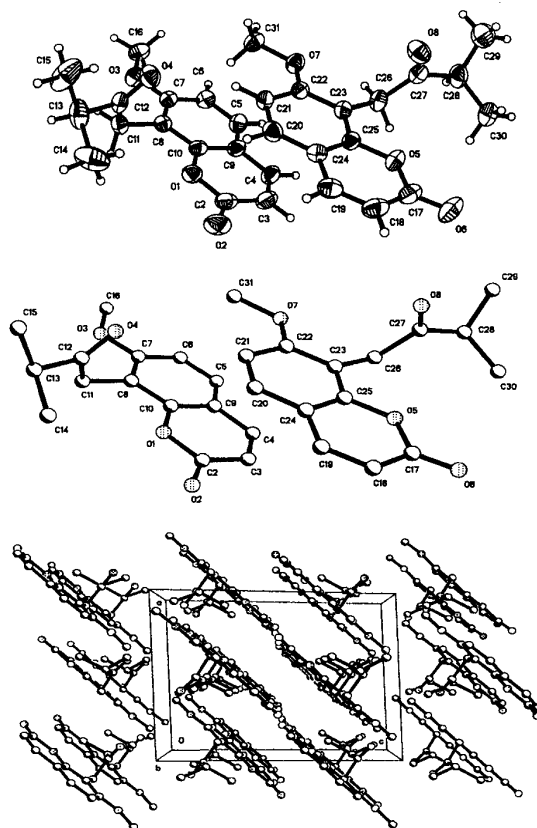


图 1 化合物Ⅲ的单晶衍射图谱

Fig. 1 X-ray single crystal diffraction analysis of compound Ⅲ

- [4] Mchale D, Khopkar P P, Sheridan J B. Coumarin glycosides from *Citrus flavedo* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(9): 2547-2549.
- [5] Imai F, Kinoshita T, Sankawa U. Constituents of the leaves of *Murraya paniculata* collected in Taiwan [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(2): 358-362.
- [6] Feng B M, Pei Y H. Research on the chemical constituents of the coumarins from *Citrus grandis* Osbeck [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17(4): 253-255.
- [7] Stanley W L, Waiss A C, Lundin R E, et al. Auraptenol, a new coumarin compound in bitter (seville) orange oil [J]. *Tetrahedron*, 1965, 21: 89-92.

敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本, 包括: 1974-1975 年、1976 年、1979 年、1985-1994 年 (80 元/年)、1995-1997 年 (110 元/年)、1998 年 (120 元/年)、1999 年 (135 元/年)、2000 年 (180 元/年)、2001-2003 年 (200 元/年)、2004 年 (220 元/年)。1996 年增刊 (50 元)、1997 年增刊 (45 元)、1998 年增刊 (55 元)、1999 年增刊 (70 元)、2000 年增刊 (70 元)、2001 年增刊 (70 元)、2002 年增刊 (65 元)、2003 年增刊 (65 元)、2004 年增刊 (65 元)。欢迎订购。订购者请直接与《中草药》杂志编辑部联系。

电话: (022) 27474913 23006821 传真: (022) 23006821 E-mail: zcyzzbjb@tjipr.com