

• 化学成分 •

藤香树茎藤中一个新酚苷的结构鉴定

王光凤, 李 燕, 吴 彤*, 孔德云, 李惠庭

(上海医药工业研究院, 上海 200040)

摘要:目的 研究藤香树 *Schisandra propinqua* var. *intermedia* 的化学成分。方法 应用多种色谱技术进行分离纯化, 根据化合物的理化常数测定和光谱数据分析鉴定其结构。结果 得到9个化合物, 分别鉴定为香草酸-4-O- β -D-阿洛糖苷(I)、红景天苷(II)、2-hydroxy-5-(2-hydroxyethyl)-phenyl- β -D-glucopyranoside(III)、3, 4-dimethoxyphenyl-4- β -D-glucopyranoside(IV)、3, 5-二羟基苯甲酸-4-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(V)、3, 5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸(VI)、对甲氧基苯甲酸(VII)、香草酸(VIII)和原儿茶酸(IX)。结论 化合物I为新的酚苷化合物, 命名为藤香酚苷(intermedoside), 其余均为首次从藤香树中获得。

关键词: 藤香树; 酚苷; 香草酸-4-O- β -D-阿洛糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)09-1293-03

Structural identification of one new phenolic alloside from stems of *Schisandra propinqua* var. *intermedia*

WANG Guang-feng, LI Yan, WU Tong, KONG De-yun, LI Hui-ting

(Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200040, China)

Abstract; Objective To study the bioactive components from stems of *Schisandra propinqua* var. *intermedia*. **Methods** Compounds were separated with a combination of multi-chromatography. Their chemical structures were determined on the basis of spectral analysis and chemical evidence. **Results** Nine compounds were isolated from *S. propinqua* var. *intermedia*. The structures were elucidated as vanillic acid-4-O- β -D-allopyranoside (I), salidroside (II), 2-hydroxy-5-(2-hydroxyethyl)-phenyl- β -D-glucopyranoside (III), 3, 4-dimethoxyphenyl-4- β -D-glucopyranoside (IV), 3, 5-dihydroxybenzoic acid-4-O- β -D-glucopyranoside (V), 3, 5-dimethoxy-4-hydroxy-benzoic acid (VI), 4-methoxy-benzoic acid (VII), vanillic acid (VIII) and protocatechuic acid (IX). **Conclusion** Compound I is a new phenolic alloside and others are isolated from *S. propinqua* var. *intermedia* for the first time.

Key words: *Schisandra propinqua* (Wall.) Baill var. *intermedia* A. C. Smith; phenolic alloside; vanillic acid-4-O- β -D-allopyranoside

藤香树 *Schisandra propinqua* (Wall.) Baill. var. *intermedia* A. C. Smith 又名中间近缘五味子, 是合蕊五味子 *S. propinqua* (Wall.) Baill. 的一个变种, 系五味子科五味子属植物^[1], 林祁将其与另一变种铁箍散 *S. propinqua* (Wall.) Baill. var. *sinensis* Oliv. 及合蕊五味子原变种归并为一个种^[2]。云南将藤香树作为药材满山香的原植物, 用于舒筋活血、消肿止痛^[3], 现用于治疗心脑血管疾病的复方制剂中。但其研究仅分离鉴定了7个化合物^[4,5]。为了进一步寻找有效成分, 笔者对藤香树的茎藤进行系统的化学成分研究。前文已报道脂肪硝基酚苷和四氢呋

喃并四氢呋喃木脂素等化合物^[6]。本文报道从中分离得到9个化合物, 其中化合物I为新化合物。在药效活性筛选中, 化合物VIII和IX显示较强的抑制血小板聚集的活性, 化合物V显示了对缺氧再给氧诱导牛脑微血管内皮细胞凋亡有一定的保护作用。

化合物I为白色针状结晶, mp 132~133 °C。ESI-MS 给主分子离子峰 m/z 353[M+Na]⁺, m/z 369[M+K]⁺, 表明其相对分子质量为330, 结合¹H-NMR和¹³C-NMR谱, 确定其分子式为C₁₄H₁₈O₉。

红外光谱显示3 352 cm⁻¹为羟基吸收峰, 1 680 cm⁻¹为不饱和羰基吸收峰, 1 597 cm⁻¹, 1 513 cm⁻¹

收稿日期: 2006-02-27

作者简介: 王光凤(1975—), 博士研究生, 主要从事计算机辅助药物活性成分筛选及天然产物活性筛选。

* 通讯作者 吴 彤 Tel: (8621)62479808-467 Fax: (8621)62790148 E-mail: Tongwu88@163.com

为芳环的吸收峰,说明化合物 I 是一个酚性化合物。在¹H-NMR谱低场区:δ 7.46(1H,d,*J*=1.2 Hz,H-2),7.52(1H,dd,*J*=8.4,1.2 Hz,H-6),7.11(1H,d,*J*=8.4 Hz,H-5),表明是1,3,4-三取代苯环;这也可由¹³C-NMR谱中3个芳环的季碳信号:δ 124.2(C-1),148.7(C-3),150.7(C-4)和3个次甲基信号δ 112.9(C-2),114.4(C-5),123.1(C-6),来确证。δ 3.80(3H,s)是一个甲氧基的质子信号,δ 167.2是不饱和羰基的碳信号。¹H-NMR谱中糖的端基质子δ 5.24(1H,d,*J*=7.6 Hz),表明存在一个己糖,因此,化合物 I 为一个新的酚苷类化合物,命名为藤香酚苷(intermedoside)。薄层酸水解并与豆腐果苷(helicid)对照,检出阿洛糖。根据¹H-NMR谱中阿洛糖端基质子的偶合常数*J*=7.6 Hz和¹³C-NMR谱中C-1'的化学位移δ 98.1可以确定阿洛糖为β构型。糖与苷元的连接位置由HMBC谱确定:阿洛糖端基质子H-1'(δ 5.24)和C-4(δ 150.7)之间有远程相关峰,说明β-D-阿洛糖连在C-4位上。3个取代的位置亦由HMBC谱确定:δ 7.46(H-2),7.52(H-6)与δ 167.2(C-7)有相关性;δ 7.11(H-5)与δ 124.2(C-1)有相关性;δ 7.46(H-2),3.80(H-8),7.11(H-5)与δ 148.7(C-3)有相关性;δ 7.46(H-2),7.52(H-6),7.11(H-5)与C-4(δ 150.7)有相关性。因此,化合物 I 的结构确定为香草酸-4-O-β-D-阿洛糖苷(vanillic acid-4-O-β-D-allopyranoside),其化学结构式见图1。

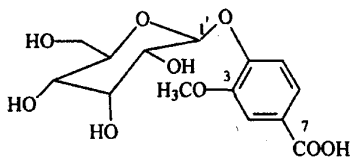


图1 化合物 I 的化学结构式

Fig. 1 Structure of compound I

其余化合物通过与文献比较,分别鉴定为红景天苷^[7](II)、2-hydroxy-5-(2-hydroxyethyl)-phenyl-β-D-glucopyranoside^[8](III)、3,4-dimethoxyphenyl-4-O-β-D-glucopyranoside^[9](IV)、3,5-二羟基-苯甲酸-4-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷^[10](V)、3,5-二甲氧基-4-羟基-苯甲酸^[10](VI)、对甲氧基苯甲酸^[11](VII)、香草酸^[12](VIII)和原儿茶酸^[13](IX)。

1 仪器与材料

熔点用 Reichert 显微熔点测定,温度计未校正;红外光谱用 Perkin Elmer 683 红外分光光度仪测定;NMR 用 Varian INOVA-400 核磁共振仪测定,TMS 内标;质谱用 MAT-212 磁式质谱仪和

Q-Tofmicro 四极杆飞行质谱仪测定;硅胶用 H60 型青岛海洋化工厂产品(粒度 10~40 μ)和上海五四化学试剂厂产品(200~300 目),硅胶色谱板为 HSGF254 预制板(烟台市化工研究院);葡聚糖凝胶为 Sephadex LH-20(Pharmacia);大孔树脂用 D₁₀₁(天津);反相硅胶为 ODS S₁₈(Merk)。藤香树于 1998 年 7 月采自西双版纳,由中国药科大学药学院研究室乔春峰博士鉴定,凭证标本保存于本研究室。中国科学院上海药物研究所朱大元教授惠赠豆腐果苷对照品(质量分数为 98%)。

2 提取与分离

藤香树茎藤 20 kg,经 95%乙醇渗漉提取,合并渗漉液,减压浓缩蒸干,得浸膏 1 054 g。用 10%乙醇配制成悬浊液,依次用石油醚、醋酸乙酯萃取。醋酸乙酯萃取后的水溶液浓缩,不断有红橙色絮状沉淀,滤过,正丁醇萃取,回收溶液,分别得到醋酸乙酯部位 170 g,正丁醇部位 238 g。正丁醇部位经 D₁₀₁大孔树脂柱色谱,以水及 30%、50%、70%乙醇洗脱,得到 5 个部分。30%、50%乙醇部分经硅胶常压、减压、反相柱色谱,Sephadex LH-20 纯化,HPLC 半制备得到化合物 I (10 mg)、II (11 mg)、III (6 mg)、IV (5 mg)、V (46 mg)。醋酸乙酯部位经多次硅胶柱色谱,TLC 制备等方法得到化合物 VI (12 mg)、VII (20 mg)、VIII (5 mg)、IX (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:白色针状结晶,mp 132~133 °C,分子式:C₁₄H₁₈O₉,相对分子质量为 330,ESI-MS:*m/z* 353 [M + Na]⁺,*m/z* 369 [M + K]⁺,¹H-NMR,¹³C-NMR数据见表 1。

表 1 化合物 I 的 NMR 数据(400 MHz,DMSO-d₆)

Table 1 NMR Data for compound I
(400 MHz, DMSO-d₆)

No.	¹ H-NMR	¹³ C-NMR ^a	HMBC
1		124.2 s	H-5
2	7.46 d (1.2)	112.9 d	H-6
3		148.7 s	H-2, H-5, H-8
4		150.7 s	H-1', H-5, H-2, H-6
5	7.11 d (8.4)	114.4 d	H-6
6	7.52 dd (8.4, 1.2)	123.1 d	H-2
7		167.2 s	H-2, H-6
8	3.80 s	55.8 q	
1'	5.24 d (7.6)	98.1 d	H-3', H-2'
2'	c	70.3 d	H-3'
3'	3.92 brs	71.7 d	
4'	c	67.2 d	H-3', H-5'
5'	3.68 m	74.9 d	H-3', H-4'
6'/α	3.64 m	61.1 t	
6'/β	c		

a: DEPT 数据的分析性 c: H₂O 峰重叠

a: multiplicity was established from DEPT data

c: overlapped by H₂O peak

化合物 I 的薄层酸水解:将点有 I 和豆腐果苷对照品的薄层板放入已充满 HCl 蒸汽的层析缸中,在 80 ℃ 水浴中水解 4 h 后取出挥发尽 HCl,用 $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ (7 : 3 : 0.5) 展开。用 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$ 显色,二者有相同的 Rf 值斑点(Rf=4.5),证明为阿洛糖。

致谢:上海医药工业研究院华丹宇、杨良衍、王惠敏、李悦及陈益在光谱测定工作中的支持和帮助。昆明制药股份有限公司李南高总裁、杨兆祥所长和云南白药集团王明辉总裁提供了研究用的药材。

References:

- [1] Di W Z. *Taxonomy of Medicinal Seed Plants* (药用种子植物) [M]. Xi'an: Northwest University Press, 1984.
- [2] Lin Q. Taxonomic notes on the genus *Schisandra* Michx [J]. *Acta Phytotaxon Sin* (植物分类学报), 2000, 38(6): 532-550.
- [3] Li Y C. *Handbook of Standard Species of Traditional Chinese Medicine* (药材标准品种大全) [S]. 2001.
- [4] Li Y, Yang C B, Zhang H B, et al. Studies on the chemical constituents of *Schisandra propinqua* var. *intermedia* [J]. *J Yunnan Univ* (云南大学学报), 1995, 17(1): 379-380.
- [5] Li Z Y, Li L, Zhang H B. Studies on the chemical constituents of *Schisandra propinqua* var. *intermedia* [J]. *Chin*

Tradit Herb Drugs (中草药), 1996, 27(1): 3-4.

- [6] Wu T, Kong D Y, Li H T. Identification of the structure of two new nitro group phenolic glycosides from *Schisandra propinqua* var. *intermedia* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2004, 39(7): 534-537.
- [7] Takeshi H, Yuka K, Kazuhiro O, et al. Cyclohexylethanoids and related glucosides from *Millingtonia hortensis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(1): 235-241.
- [8] Sugiyama S, Kikuchi M. Studies on the constituents of *Osmanthus* species. X. Structures of phenolic glycosides from the leaves of *Osmanthus asiaticus* Nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(2): 325-326.
- [9] Gerardo P. Characterization of the main secondary components of the liquid sugars from cane molasses [J]. *J Agric Food Chem*, 1983, 31: 545-548.
- [10] Katsuhito S, Sueo H, Inagaki I. Isolation of glucosyringic acid from *Anodendron affine* [J]. *Phytochemistry*, 1971, 10: 894-895.
- [11] Yu R, Ye Q, Chen B, et al. Chemical study on *Mitrephora maingay* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(3): 212-215.
- [12] Shen X L, Zeng H F, Chen Z, et al. Study on chemical constituents isolated from *Glycosmis citrifolia* [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2002, 37(1): 14-17.
- [13] Zhang W D, Li H T, Kong D Y. Study on chemical constituents of *Erigeron breviscapus* [J]. *Chin J Pharm* (中国医药工业杂志), 2000, 31(8): 347-348.

枳实中一个新的酚苷成分

张永勇¹, 倪 丽¹, 范春林¹, 叶文才^{1,2*}

(1. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009; 2. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632)

摘要:目的 对枳实的化学成分进行研究。方法 采用色谱技术进行分离, 应用波谱技术和化学手段, 对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 自枳实乙醇提取物中分离得到 4 个化合物, 分别为 3,5-二羟基苯基 1-O-(6'-O-阿魏酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷[3,5-dihydroxyphenyl 1-O-(6'-O-trans-feruloyl)-β-D-glucopyranoside, I], 橙皮素(hesperetin, II), 4',5,7,8-四甲氧基黄酮(4',5,7,8-tetramethoxyflavone, III)及柠檬苦素(limonin, IV)。结论 化合物 I 为新化合物。

关键词:芸香科; 酸橙; 酚苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)09-1295-03

A new phenolic glycoside from fruits of *Citrus aurantium*

ZHANG Yong-yong¹, NI Li¹, FAN Chun-lin¹, YE Wen-cai^{1,2}

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China; 2. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract; Objective To study the bioactive constituents of the immature fruits of *Citrus aurantium*.

Methods Silica gel and Sephadex LH-20 were used to isolate the constituents of this plant. The spectroscopic methods were applied for their structural elucidation. **Results** Four compounds were isolated from the ethanol extract of the immature fruits of *C. aurantium*. These compounds were elucidated as 3, 5-di-