

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 °C 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-

hydroxyphenyl 1-*O*-(6'-*O*-trans-feruloyl)- β -*D*-glucopyranoside (I), hesperetin (II), 4', 5, 7, 8-tetramethoxyflavone (III), and limonin (IV). **Conclusion** Compound I is a new phenolic glycoside.

Key words: Rutaceae; *Citrus aurantium* L.; phenolic glycoside

枳实为芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其栽培变种或甜橙 *C. sinensis* Osbeck 的干燥幼果。具有破气消积、化痰散痞、理气宽中、行滞消胀之功效。为了从枳实中寻找其治疗消化不良的有效成分,对酸橙干燥幼果的化学成分进行了研究,前文已报道从中分离得到了 10 个化合物^[1],现又从中分离并鉴定出 4 种成分,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)。其中,化合物 I 为新化合物,命名为枳实酚苷 A(aurantiside A)。

1 仪器、试剂与材料

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪测定,温度计未校正;IR 用 JASCO FI/IR-480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪(KBr 压片)测定;NMR 用 BRUKER DRX-400 和 BRUKER AVANCE-500 FT 型核磁共振仪测定;ESI-MS 用 Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪测定。柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司生产;硅胶 GF₂₅₄ 薄层预制板为烟台化学工业研究所产品;所用试剂均为化学或分析纯。

药材购于江西赣州,经中国药科大学药用植物学教研室秦民坚教授鉴定为酸橙 *Citrus aurantium* L. 的干燥幼果。

2 提取和分离

枳实 1.0 kg,粉碎,用 95%乙醇加热回流提取 4 次,合并提取液,减压浓缩至无醇味得稠浸膏。加水使成混悬液,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,合并各萃取液并经浓缩,分别得石油醚萃取物、醋酸乙酯萃取物、正丁醇萃取物和水液。正丁醇萃取物经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱分离纯化,得到化合物 I—IV。

3 结构鉴定

化合物 I:淡黄色粉末,mp 158~159 °C(甲醇);UV 光谱在 205、298(sh.)、326 nm 处有吸收;IR 光谱中 3 405、1 715、1 605、1 515、1 272、1 077、822 cm⁻¹ 的吸收峰表明该化合物含有羟基、共轭羰基和苯环。化合物 I 经 10%盐酸水解,水解液经

TLC 检测,检出葡萄糖。ESI-MS 显示 m/z 487 [M+Na]⁺ 和 463[M-H]⁻ 的准分子离子峰,推测该化合物的相对分子质量为 464;高分辨质谱(HRESIMS)中准分子离子峰 m/z 487.126 0 [M+Na]⁺ (计算值为 487.121 6),确定该化合物的分子式为 C₂₂H₂₄O₁₁。¹H-NMR 谱中,在芳香质子区域显示 δ 7.63(1H,d, J =15.9 Hz)和 6.41(1H,d, J =15.9 Hz)的氢信号,提示存在一个反式双键; δ 7.19(1H,d, J =1.8 Hz),7.09(1H,dd, J =1.8,8.1 Hz)和 6.80(1H,d, J =8.1 Hz)的氢信号,提示存在 1,3,4-三取代苯环; δ 6.10(2H,d, J =2.1 Hz)和 6.80(1H,t, J =2.1 Hz)的氢信号,说明其中的两个芳氢的化学环境相同且与另一氢均为间位偶合,因而存在 1,3,5-三取代苯环,且其中的两个取代基相同。 δ 4.84(1H,d, J =7.2 Hz)为葡萄糖的端基氢信号,考虑到天然存在的葡萄糖绝大多数为 *D* 构型,故推断其为 β -*D* 构型。 δ 3.90(3H,s)为一甲氧基氢信号。在 ¹³C-NMR 和 DEPT 谱中可观察到以下信号: δ_c 169.1 的酯羰基碳信号、5 个季碳信号、7 个次甲基碳信号、一组葡萄糖单元碳信号和一个甲氧基碳信号。结合分子式中碳的个数及碳谱中碳信号的强度可知, δ_c 160.1 为 2 个季碳信号, δ_c 96.9 为 2 个次甲基碳信号。通过以上分析,可知该化合物含有 4 个结构片段,即一个反式双键、一个 1,3,4-三取代苯环、一个 1,3,5-三取代苯环和一分子葡萄糖。

在 HMBC 谱中, δ_c 169.1 的羰基碳与葡萄糖的一个 6'位氢(δ_H 4.30)有远程相关信号,且与 δ_H 7.62、6.41 的反式双键上的氢有远程相关信号,说明该羰基碳一侧与葡萄糖上的 6'-OH 相连,另一侧与反式双键相连。葡萄糖的端基氢 δ_H 4.84(1H,d, J =7.2 Hz)与 δ_c 160.8 有远程相关信号,同时 δ_c 160.8 与 δ_H 6.10(2H,d, J =2.1 Hz)有远程相关;此外, δ_H 6.10(2H,d, J =2.1 Hz)还与 δ_c 98.2、160.1 有远程相关; δ_H 6.80(1H,t, J =2.1 Hz)与 δ_c 96.9、160.1 有远程相关;说明葡萄糖的端基与 1,3,5-三取代苯环相连。反式双键氢 δ_H 7.62 分别与 δ_c 115.3、127.8、111.9、124.2 有远程相关, δ_H 6.41 与 δ_c 147.1、127.8 的碳有远程相关,说明该反式双键与剩下的 1,3,4-三取代苯环相连;该苯环上氢 δ_H 7.19 与反式双键碳 δ_c 147.1 及与 δ_c 124.2、149.3、

150.7 的碳有远程相关, δ_H 7.09 与反式双键碳 δ_C 147.1 及与 δ_C 111.9、116.5、150.7 的碳有远程相关, δ_H 6.81 分别与 δ_C 127.8、124.2、150.7、149.3 的碳有远程相关; 甲氧基氢信号 δ_H 3.90 与 δ_C 149.3 的碳有远程相关, 证明甲氧基连于 C-3'' 位。在 ROESY 谱中, 苯环上 H-2'' (δ_H 7.19) 与 δ_H 3.90 的甲氧基氢有相关信号, 说明该甲氧基与苯环上 H-2'' (δ_H 7.19) 的空间距离靠近, 进一步确定甲氧基连于 C-3'' 位。

综合以上分析, 确认化合物 I 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], 为一新化合物(图 1)。其碳氢信号全归属见表 1。

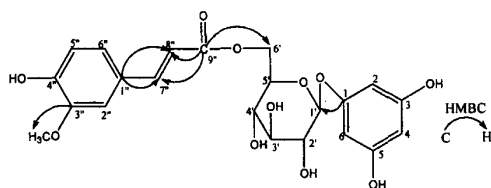


图 1 化合物 I 的化学结构与 HMBC 相关

Fig. 1 Chemical structure and key HMBC correlations of compound I

化合物 II: 白色针状结晶, mp 219~221 °C (EtOAc); 其 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 500, 3 078, 1 640, 1 610, 1 508, 1 498; NMR 数据与文献^[2]一致, 推断化合物 II 为橙皮素。

化合物 III: 淡绿色针状结晶, mp 220~221 °C (petroleum-EtOAc); 其 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1 642, 1 600, 1 513, 1 424, 1 390, 1 250; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献^[3]一致, 推断化合物 III 为 4',5,7,8-四甲氧基黄酮。

化合物 IV: 无色方晶, mp 283~285 °C

表 1 化合物 I 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据 ($\text{CD}_3\text{OD}, \delta$)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ Data of compound I ($\text{CD}_3\text{OD}, \delta$)

位置	氢谱	碳谱	HMBC
1	—	160.8	
2,6	6.10 (2H,d, $J=2.0$ Hz)	96.9	C-1,C-3,C-4,C-5
3,5	—	160.1	
4	5.96(H,t)	98.2	C-2,C-3,C-5,C-6
1'	4.84 (H,d, $J=7.2$ Hz)	102.1	C-1,C-2'
2'	—	74.8	
3'	3.32~3.48 (4H,m)	78.0	
4'	—	71.8	
5'	—	75.5	
6'	4.30 (H,dd), 4.55 (H,dd)	64.7	C-5',C-9"
1"	—	127.8	
2"	7.19 (1H,d, $J=1.8$ Hz)	111.9	C-3",C-4",C-6",C-7"
3"	—	149.3	
4"	—	150.7	
5"	6.81 (H,d, $J=8.1$ Hz)	116.5	C-1",C-3",C-4",C-6"
6"	7.09 (H,dd, $J=1.8,8.1$ Hz)	124.2	C-2",C-4",C-5",C-7"
7"	7.62 (H,d, $J=15.9$ Hz)	147.1	C-1",C-2",C-6",C-8",C-9"
8"	6.41 (H,d, $J=15.9$ Hz)	115.3	C-1",C-7",C-9"
9"	—	169.1	
OCH ₃	3.90(3H,s)	56.5	C-3"

(EtOAc); 其 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1 765, 1 715, 1 315, 1 290, 1 270, 1 170, 1 035, 895, 880; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献^[4]一致, 推断化合物 IV 为柠檬苦素。

References:

- [1] Zhang Y Y, Ye W C, Fan C L, et al. A new coumarin glucoside from the fruits of *Citrus aurantium* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2005, 3(3): 141-143.
- [2] Lin L D, Qin G W, Xu R S. Studies on chemical constituents of *Ilex centrochinensis* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1994, 36(5): 393-397.
- [3] Machida and Osawa K. The flavonoids constituents from the Peels of *Citrus hassaku* Hort. ex Tanaka [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(4): 1092-1094.
- [4] Sugimoto T, Miyase T, Kuroyanagi M, et al. Limonoids and quinolone alkaloids from *Evodia rutaecarpa* Benthham [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(11): 4453-4461.

担子菌亮光铵菌化学成分的研究

杜建厂^{1,2}, 王兴娜^{1,2,3}, 谭仁祥¹, 刘吉开^{2*}

(1. 南京大学生命科学院, 江苏 南京 210093; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204;

3. 中国科学院上海药物研究所 药物发现与设计中心, 上海 201203)

摘要: 目的 研究亮光铵菌 *Coltricum nitidum* 子实体的化学成分。方法 氯仿-甲醇混合溶剂(1:1)浸泡提取,

收稿日期: 2006-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30470027)

作者简介: 杜建厂(1975—), 南京大学生命科学院在读博士。 E-mail: changzi75@hotmail.com

* 通讯作者 刘吉开 E-mail: jkliu@mail.kib.ac.cn