

川佛手化学成分研究(I)

崔红花, 高幼衡*, 梁盛林, 蔡鸿飞, 魏志雄

(广州中医药大学 中药化学教研室, 广东 广州 510006)

摘要:目的 研究川佛手 *Citrus medica* var. *sarcodactylis* 的化学成分。方法 对川佛手 95%乙醇提取物的石油醚和醋酸乙酯部分进行色谱分离, 根据光谱数据和理化性质确定各化合物的结构。结果 分离得到 5 种已知成分, 分别为柠檬内酯(limettin, I)、6,7-二甲氧基香豆素(scoparone, II)、5-异戊烯氧基-7-甲氧基香豆素(7-methoxy-5-prenyloxy-coumarin, III)、白当归素(byak-angelicin, IV)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, V)。结论 化合物 V 为首次从芸香科植物中分离得到, 其余 4 个化合物为首次从川佛手中分离得到。

关键词: 川佛手; 芸香料; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)09-1304-03

Chemical constituents of *Citrus medica* var. *sarcodactylis* from Sichuan Province (I)

CUI Hong-hua, GAO You-heng, LIANG Sheng-lin, CAI Hong-fei, WEI Zhi-xiong

(Department of Phytochemistry, Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in *Citrus medica* var. *sarcodactylis* from Sichuan Province. **Methods** The constituents of the petroleum ether- and ethyl acetate-soluble portions in the 95% ethanol extract were isolated and purified by means of chromatography. Their structures were identified by their physicochemical characteristics and spectral data. **Results** Five known-compounds were isolated and identified as limettin (I), scoparone (II), 7-methoxy-5-prenyloxy-coumarin (III), byak-angelicin (IV), and β -sitosterol (V). **Conclusion** Compound V is isolated from the plants of Rutaceae for the first time. The other four are isolated from *C. medica* var. *sarcodactylis* from Sichuan Province for the first time.

Key words: *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle from Sichuan Province; Rutaceae; chemical constituents

佛手为芸香科植物佛手 *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle 的干燥果实, 又名佛手柑、佛手香橼、密筒柑、密罗柑、福寿柑、五指柑等^[1], 为芸香科柑桔属香橼的变种。其味辛苦酸, 性温, 入肝、胃、经, 具有疏肝理气、和胃止痛的功效, 用于治疗肝胃气滞、胸胁胀痛、胃脘痞满、食少呕吐等症^[2], 临床上主要用于消化不良、慢性支气管炎、肺气肿、肝病胸痛、妇产科疾病。临床上广佛手、川佛手和金佛手均入药^[3]。佛手化学成分的研究报道多集中在广佛手。为寻找活性成分, 本实验对川佛手进行了化学成分研究, 从中分离得到 5 个化合物, 并鉴定了其结构, 分别为柠檬内酯(I)、6,7-二甲氧基香豆素(II)、5-异戊烯氧基-7-甲氧基香豆素(III)、白当归素(IV)、

β -谷甾醇(V)。

1 仪器和材料

显微熔点测定仪, AB-HS 型质谱仪, UV-2501PC 光谱仪, EQVINOXTM55-A590/3F 型红外光谱仪, DRX-400 型超导核磁共振仪, TMS 为内标。柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品, 化学试剂均为分析纯。川佛手药材于 2005 年 7 月采自四川洪雅, 经本校高幼衡教授鉴定为佛手 *C. medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle 的干燥果实。

2 提取和分离

川佛手切片 16.7 kg, 粉碎, 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 减压回收乙醇得 3.15 kg 浸膏。取

收稿日期: 2007-03-17

基金项目: 国家“十五”重大科技专项“创新药物和中药现代化”资助项目(2001BA701A38); 广东省科技厅重点项目(2004B33001010)

作者简介: 崔红花(1976-), 女(朝鲜族), 2004 级中药学专业博士, 研究方向为中药及天然药物化学的研究与开发, 发表论文 10 余篇。

E-mail: honghuacui@163.com

* 通讯作者 高幼衡 Tel: (020)39358083 E-mail: gaoyouheng@yahoo.com.cn

2.60 kg 浸膏(剩余部分留样)加入适量水混悬后,分别用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇进行萃取。分别回收萃取溶剂,得石油醚部分(103.5 g)、醋酸乙酯部分(180 g)、正丁醇部分(442.5 g)、水部分。石油醚部分用160~200目硅胶常压柱色谱分离,经石油醚-丙酮(20:1~10:1)梯度洗脱,重结晶精制得化合物 I (3.4 g)、II (13.8 mg)、III (21.3 mg)、V (63.4 mg);醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(20:1)洗脱,分成3份,其中组分3经Sephadex LH-20柱色谱分离,氯仿-甲醇(1:1)洗脱,又经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(2:1)洗脱,用甲醇重结晶得化合物 N (25.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(MeOH)。分子式 $C_{11}H_{10}O_4$, mp 146~148 °C, 紫外光 365 nm 下有强烈蓝色荧光。FAB-MS m/z (%): 206(M^+ , 100), 178, 163, 135; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 206, 246, 254, 326; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 1 709, 1 610, 1 497, 1 464, 1 419, 1 223, 1 152, 817; 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.96(1H, d, $J=10$ Hz, H-4), 6.40(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.28(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.14(1H, d, $J=10$ Hz, H-3), 3.85 和 3.89(各 3H, s, $OCH_3 \times 2$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ : 163.6(s, C-2), 110.8(d, C-3), 138.6(d, C-4), 156.7(s, C-5), 94.7(d, C-6), 156.9(s, C-7), 92.8(d, C-8), 161.1(s, C-9), 103.9(s, C-10), 55.7(q, $-OCH_3$), 55.9(q, $-OCH_3$)。以上数据与文献报道^[4]基本一致,故鉴定化合物 I 为柠檬内酯。

化合物 II: 淡黄色针晶(CD_3COCD_3), 分子式 $C_{11}H_{10}O_4$, mp 144~145 °C, 紫外光 365 nm 下有强烈蓝色荧光。EI-MS m/z : 206, 178, 163, 135, 69。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 1 712, 1 616, 1 560, 1 517, 1 458, 1 423, 1 383, 1 280, 1 249, 1 138, 1 005; 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.60(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 6.83(1H, s, H-5), 6.82(1H, s, H-8), 6.26(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 3.90 和 3.93(各 3H, s, $OCH_3 \times 2$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ : 161.4(s, C-2), 113.5(d, C-3), 143.3(d, C-4), 108.0(d, C-5), 146.4(s, C-6), 152.9(s, C-7), 100.0(d, C-8), 150.0(s, C-9), 111.4(s, C-10), 56.4(q, $-OCH_3 \times 3$)。其理化常数和光谱数据与文献报道^[5]基本一致,故鉴定化合物 II 为 6,7-二甲氧基香豆素。

化合物 III: 淡黄色针晶(MeOH), 分子式 $C_{15}H_{16}O_4$, 紫外光 365 nm 下有强烈蓝色荧光。EI-

MS m/z : 260, 192, 164, 135, 69, 41; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 247, 257, 327; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 423, 2 921, 1 675, 1 498, 1 459, 1 438, 1 384, 1 361, 1 307, 1 224, 1 201, 1 116, 1 087, 1 045, 987, 950, 896, 848, 813; 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.97(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 6.38(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.26(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.12(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 5.46(1H, t, $J=6.8$ Hz, H-2'), 4.55(2H, d, $J=6.8$ Hz, H-1'), 3.82(3H, s, 7- OCH_3), 1.79, 1.73(各 3H, s, H-4', 5'); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ : 163.6(s, C-2), 110.8(d, C-3), 139.0(d, C-4), 156.3(s, C-5), 95.7(d, C-6), 156.8(s, C-7), 92.7(d, C-8), 161.6(s, C-9), 104.3(s, C-10), 55.8(q, $-OCH_3$), 65.6(t, C-1'), 118.7(d, C-2'), 139.0(d, C-3'), 18.3(q, C-4'), 25.8(q, C-5')。其波谱数据与文献报道^[6]基本一致,故鉴定化合物 III 为 5-异戊烯氧基-7-甲氧基香豆素。

化合物 N: 淡黄色针晶(MeOH), 分子式 $C_{17}H_{18}O_7$, mp 124~125 °C, 紫外灯 365 nm 下有暗棕荧光。EI-MS m/z : 334, 319, 232, 217, 189, 175, 161, 143, 133, 105, 89, 59, 44; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 233, 271, 312; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 565, 3 534, 3 172, 3 126, 3 072, 2 969, 1 720, 1 592, 1 546, 910; 1H -NMR (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 8.19(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.91(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.29(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-3'), 6.26(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 4.58(1H, dd, $J=2.8, 10.4$ Hz, H-1'a), 4.27(1H, dd, $J=2.8, 10.4$ Hz, H-1'b), 4.23(3H, s, OCH_3), 3.84(1H, m, H-2''), 3.51(1H, s, 加重水消失, OH), 2.85(1H, s, 加重水消失, OH), 1.24(3H, s, H-4''), 1.21(3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3) δ : 160.3(s, C-2), 113.4(d, C-3), 140.2(d, C-4), 145.5(s, C-5), 115.5(s, C-6), 151.1(s, C-7), 128.0(s, C-8), 144.9(s, C-9), 108.2(s, C-10), 146.6(d, C-2'), 106.3(d, C-3'), 71.8(t, C-1''), 76.8(d, C-2''), 77.6(s, C-3''), 26.7(q, C-4''), 25.6(q, C-5''), 61.3(q, $-OCH_3$)。综合分析并参考文献报道^[7], 鉴定化合物 N 为白当归素。

化合物 V: 白色片晶(丙酮), mp 136~137 °C。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 340, 2 920, 2 850, 1 610, 1 555, 1 510, 1 415, 1 370, 1 050, 960, 800; 1H -NMR ($DM-SO-d_6$, 400 MHz) δ : 6.78(1H, s), 6.76(1H, s), 6.20(1H, d, $J=9$ Hz), 3.86(3H, s), 3.89(3H, s)。在薄层色谱上与 β -谷甾醇对照品 Rf 值和显色行为完全一

致,与 β -谷甾醇对照品对照,红外光谱和熔点完全一致,混合熔点亦不下降,故确定为 β -谷甾醇。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2004.
- [2] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
- [3] Zhang G J. *Identification of Common Traditional Chinese Medicine* (常用中药鉴定大全) [M]. Harbin: Heilongjiang Scientific and Technical Publishing House, 1993.
- [4] Gao Y H, Xu H H, Diao Y M, *et al.* Studies on chemical

components of *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2002, 13(5): 315-316.

- [5] Xie T, Liang J Y, Liu J, *et al.* Chemical study on *Artemisia scopar* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2004, 35(5): 401-403.
- [6] Bonaventure T N, Johnson F A, Beibam L, *et al.* Coumarins from *Clausea anisata* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(2): 585-589.
- [7] Huang P, Zheng X Z, Lai M X, *et al.* Studies on chemical constituents of *Peucedanum medium* Dunn var. *garcile* Dunn ex Shan at Sheh [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(4): 222-224.

罗布麻花化学成分研究

蔡玉鑫,阿依别克·马力克,肖正华*

(新疆大学化学化工学院,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:目的 研究新疆产罗布麻花的化学成分。方法 硅胶柱色谱和薄层色谱进行分离和纯化,通过理化性质和光谱分析鉴定其结构。结果 从罗布麻花中分离鉴定了3个香豆素类和6个黄酮类化合物,分别为东莨菪素(I)、异白蜡树定(II)、秦皮甲素(III)、山柰酚(IV)、槲皮素(V)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(VI)、山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(VII)、芸香苷(VIII)、 β -胡萝卜素(IX)。结论 以上I~III、VIII、IX化合物为首次从该植物花中分离而得。

关键词:罗布麻;香豆素;黄酮

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)09-1306-02

Chemical constituents from flower of *Apocynum venetum*

CAI Yu-xin¹, Ayibieke · MA-LI-KE^{1,2}, XIAO Zheng-hua²

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Key words: *Apocynum venetum* L.; coumarin; flavone

新疆罗布麻 *Apocynum venetum* L. 系夹竹桃科罗布麻属植物,生于沙丘低地、河漫滩、湖边、渠旁、河岸、盐渍化沙地。产于科尔沁沙地、腾格里沙漠、河西走廊沙地、伊犁河谷、准噶尔盆地、塔里木盆地、柴达木盆地等地,全疆均有分布,自然资源丰富。茎皮为良好纤维,用于纺织造纸等;根含生物碱供药用;乳汁能愈合伤口;叶药用,可治疗高血压、神经衰弱、脑震荡后遗症、浮肿等疾病^[1];花与叶具有相同的疗效,并且气味芳香宜人,一直是维吾尔族传统的降压饮品,并且该花花期长为良好蜜源。为了充分利用该植物资源,笔者对其花的化学成分进行了较系统地研究。从95%乙醇提取物中分离得到十几个化合物,并分别鉴定了其中9个化合物,分别为东莨菪素(scopoletin, I)、异白蜡树定(isofraxidin, II)、七叶

灵(秦皮甲素 esculin, III)、山柰酚(kaempferol, IV)、槲皮素(quercetin, V)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(quercitrin-3-O- β -D-glucoside, VI)、山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-O- β -D-glucoside, VII)、芸香苷(rutin, VIII)和 β -胡萝卜素(β -daucosterol, IX)。其中I~III、VIII、IX化合物为首次从该植物中分离而得。

1 仪器、药品与材料

日本 Yanaco MP-S3 型熔点仪; Yarian Inova-400 超导核磁共振仪(TMS 为内标); HP1100LC-MS(ESI)型质谱仪; Bruker Equinox 55FT-IR(KBr 压片)红外光谱仪; Pekin-Elmer lambda17UV/VIS 型紫外光谱仪。薄层和柱色谱用硅胶系青岛海洋化工厂产品。罗布麻花购于二道桥

收稿日期:2007-02-08

作者简介:蔡玉鑫(1979-),女,山东文登人,新疆大学2004级有机化学硕士研究生,研究方向为天然产物化学。

Tel:(0991)8538867 13659985817 E-mail:06caiyuxin@sohu.com

* 通讯作者 肖正华