

化学成分

胡柚皮的化学成分研究(0)

赵雪梅¹, 叶兴乾², 朱大元³

(11 泰山医学院药学院, 山东 泰安 271016; 21 浙江大学生物系统工程与食品科学学院 食品科学与营养系, 浙江 杭州 310029; 31 中国科学院上海药物研究所 植物化学研究室, 上海 201203)

摘 要: 目的 进一步研究常山胡柚 *Citrus changshan2huyou* Yl B1 Chang 皮中的化学成分。方法 利用反复硅胶柱色谱分离和纯化, 并通过波谱分析鉴定化合物结构。结果 分离并鉴定了 10 个化合物, 分别为胡柚甲素(22 羟基 2 丙二酰 23, 42 二羟基 2 苯甲酸, $\tilde{N}$), 32 羟基 24c, 5, 6, 7, 82 五甲氧基黄酮($\hat{O}$), 圣草酚($\acute{O}$), 二十四酸($\hat{O}$), 十二酸甘油酯($\check{O}$), 新圣草枸橼苷($\check{O}$), 柚皮苷($\times$), 新橙皮苷($\emptyset$), 42 甲氧基 232 羟基苯甲酸($\acute{U}$), 3, 42 二羟基苯甲酸($\acute{U}$)。结论 胡柚甲素为新化合物, 这 10 个化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 常山胡柚; 柚皮苷; 胡柚甲素(22 羟基 2 丙二酰 23, 42 二羟基 2 苯甲酸)

中图分类号: R284 1 文献标识码: A 文章编号: 025322670(2009) 0 20006203

Chemical constituents in peels of *Citrus changshan2huyou* (0)

ZHAO Xu2mei¹, YE Xing2qian², ZHU Da2yuan³

(11 College of Pharmacy, Taishan Medical University, Taian 271016, China; 21 Department of Food Science and Nutrition, College of Biosystem Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 31 Department of Phytochemistry, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

Abstract: Objective To further study on the chemical constituents in the peels of *Citrus changshan2huyou*l Methods The chemical constituents were separated by repeated silica gel column chromatography, the structures were determined by spectral analysesl Results Ten compounds were obtained and identified as huyoujiasu (22hydroxy2malony23, 42dihydroxybenzoic acid, $\tilde{N}$), 32hydroxy24c, 5, 6, 7, 82pentam2thoxyflavone ($\hat{O}$), eriodictyol ($\acute{O}$), tetracosanoic acid ($\hat{O}$), glyceryl dodecanoate ($\check{O}$), neoeriocitrin ($\check{O}$), naringin ($\times$), neohesperidin ($\emptyset$), 42methoxy232hydroxybenzoic acid ($\acute{U}$), and 3, 42dihydroxy2 benzoic acid ($\acute{U}$)l Conclusion 22hydroxy2malony23, 42dihydroxybenzoic acid is a new compound and the above ten compounds are obtained from this plant for the first time

Key words: *Citrus Changshan2huyou* Yl B1 Chang; naringin; huyoujiasu (22hydroxy2malony23, 42 dihydroxybenzoic acid)

常山胡柚 *Citrus changshan2huyou* Yl B1 Chang 为芸香科植物柚 *Cl grandis* (L1) Osbeck 与甜橙 *Cl sinensis* (L1) Osbeck 的杂交品种^[1], 主产于浙江常山、衢州、龙游、江山、开化等地, 以常山为重点产区。胡柚皮为果实柚的果皮, 又名柚子皮、气柑皮、橙子皮。其性味辛、甘、苦、温, 功用有化痰、消食、下气、快膈, 治气郁胸闷, 脘腹冷痛, 食滞, 咳嗽, 疝气^[2]。前文已报道从胡柚的皮中得到 6 个黄酮类化合物^[3]和 5 个其他化合物^[4]。本实验继续对其化学成分进行研究, 又从胡柚皮乙醇提取物的醋

酸乙酯萃取部位分离得到 6 个化合物, 经理化鉴定和波谱分析, 分别鉴定为胡柚甲素($\tilde{N}$)、新圣草枸橼苷($\check{O}$)、柚皮苷($\times$)、新橙皮苷($\emptyset$)、42 甲氧基 232 羟基苯甲酸($\acute{U}$)和 3, 42 二羟基苯甲酸($\acute{U}$)。从胡柚皮乙醇提取物的氯仿萃取部位分离得到 4 个化合物, 经波谱分析分别鉴定为 32 羟基 24c, 5, 6, 7, 82 五甲氧基黄酮($\hat{O}$)、圣草酚($\acute{O}$)、二十四酸($\hat{O}$)和十二酸甘油酯($\check{O}$)。这 10 个化合物均为首次从该植物中得到, 其中胡柚甲素为新化合物。

1 仪器和材料

¹ 收稿日期: 2008206208
作者简介: 赵雪梅(1970) , 女, 山东寿光人, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然药物化学的教学及科研工作。
Tel: (0538) 6229751 E2mail: zhaoxuemei@eyou. com

Buchi 510 熔点测定仪, Perkin Elmer 599B 型红外光谱仪, Bruker AM 400 型核磁共振波谱仪, Varian MAT 95 型质谱仪。

柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工有限公司生产。

胡柚皮为上海宜山路果品批发市场购常山胡柚鲜果, 取其皮, 烘干, 破碎作为实验材料, 由中国科学院上海药物研究所植物化学研究室马晓强博士鉴定。

2 提取与分离

20 kg 干燥胡柚皮破碎, 依次用 95% 和 70% 乙醇回流提取, 合并提取液, 减压浓缩, 浓缩液分别用氯仿、醋酸乙酯及正丁醇萃取, 浓缩。其中氯仿部分 (330 g) 经反复硅胶柱色谱, 石油醚₂丙酮、石油醚₂醋酸乙酯、氯仿₂醋酸乙酯、二氯甲烷₂醋酸乙酯、氯仿₂甲醇系统梯度洗脱, 得到化合物 $\hat{0} \sim \hat{5}$ 。醋酸乙酯部分 (380 g) 先用硅胶柱色谱, 石油醚₂醋酸乙酯、醋酸乙酯₂甲醇梯度洗脱, 再经 Sephadex LH220 柱色谱 (甲醇洗脱)、硅胶柱色谱 (石油醚₂氯仿、氯仿₂甲醇系统梯度洗脱) 和 RP218 硅胶反相柱色谱 (甲醇水洗脱), 分得化合物 $\hat{N}$ 、 $\hat{6} \sim \hat{U}$ 。

3 结构鉴定

化合物 $\hat{N}$: 分子式 $C_{10}H_6O_7$, 相对分子质量 238。IR $\hat{M}_{\text{ax}}^{\text{Br}}(\text{cm}^{-1})$ 显示有羟基 (3442 cm^{-1})、酯基 (1632 cm^{-1}), 苯环 (972 和 800 cm^{-1})。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) 波谱给出一组 1, 3, $\hat{4}$ 三取代苯环的质子信号 $\text{D } 7140(\text{dd}, J = 810, 118\text{ Hz})$, $7135(\text{d}, J = 118\text{ Hz})$, $6178(\text{d}, J = 810\text{ Hz})$ 及一单峰信号 $\text{D } 5178(1\text{H})$ 。其 ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) 波谱出现 10 个碳信号, 除此三取代苯环 ($\text{D } 15210$, 14615 , 12414 , 12316 , 11813 , 11613) 外, 还有 3 个酯羰基信号 ($\text{D } 17018$, 16015 , 16015) 及 1 个连氧原子的叔碳 ($\text{D } 961$)。从苯环碳信号可以判断是连有两个氧原子, 还有一季碳连碳原子 ($\text{D } 17018$); 分子结构中有一个自然界常见的 3, $\hat{4}$ 二羟基苯甲酸片断。3 个羰基信号有两个 (酯羰基) 相等, 应该是对称结构。而且它们的化学位移值偏低, 应有一共轭系统相连, 故化合物 $\hat{N}$ 被鉴定为 $2\hat{2}$ 羟基 2 丙二酐 23 , 42 二羟基苯甲酸, 命名为胡柚甲素, NMR 数据见表 1, 结构式见图 1。

化合物 $\hat{0}$: 浅黄色结晶。分子式 $C_{20}H_{20}O_8$ 。E $\hat{L}$ MS $m/z: 388[\text{M}]^+$, 373 , 327 , 211 , 165 , 99 。IR $\hat{M}_{\text{ax}}^{\text{Br}}(\text{cm}^{-1}): 2918, 1373(2\text{CH}_3)$, $1651(\text{C}=\text{O})$, 1593 , 1518 , 1464 (苯环, $\text{C}=\text{C}$), 841 , $798(\text{Ar}2\text{H})$ 。

表 1 化合物 $\hat{N}$ 的 NMR 数据(CD_3OD)
Table 1 NMR Data of compound $\hat{N}$ (CD_3OD)

位置	^1H NMR (400 MHz)	^{13}C NMR (100 MHz)
1		12316
2	7140, dd, $J = 810, 118\text{ Hz}$	12414
3	6178, d, $J = 810\text{ Hz}$	11613
4		15210
5		14615
6	$\text{D } 7135, \text{d}, J = 118\text{ Hz}$	11813
7		17018
$\hat{k}$		16015
$\hat{2}$	5178 s	961
$\hat{3}$		16015

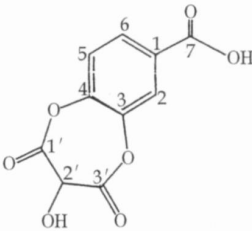


图 1 化合物 $\hat{N}$ 的结构式

Fig 1 Structure of compound $\hat{N}$

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\text{D } 3196(3\text{H}, \text{s}, \text{OCH}_3)$, $3197(3\text{H}, \text{s}, \text{OCH}_3)$, $3198(3\text{H}, \text{s}, \text{OCH}_3)$, $3199(3\text{H}, \text{s}, \text{OCH}_3)$, $4110(3\text{H}, \text{s}, \text{OCH}_3)$, $6160(1\text{H}, \text{s}, \text{H}23)$, $7100(1\text{H}, \text{d}, J = 814\text{ Hz}, \text{H}25\text{c})$, $7142(1\text{H}, \text{d}, J = 211\text{ Hz}, \text{H}22\text{c})$, $7158(1\text{H}, \text{dd}, J = 212, 814\text{ Hz}, \text{H}26\text{c})$, 故鉴定该化合物为 $3\hat{2}$ 羟基 24c , $5, 6, 7, \hat{8}$ 五甲氧基黄酮。

化合物 $\hat{0}$: 浅黄色针状结晶。分子式 $C_{15}H_{12}O_6$ 。E $\hat{L}$ MS $m/z: 288[\text{M}]^+$, 271 , 245 , 179 , 153 , 136 , 123 , 91 。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\text{D } 2154(1\text{H}, \text{dd}, J = 1712, 219\text{ Hz}, \text{H}123)$, $2190(1\text{H}, \text{dd}, J = 1712, 1218\text{ Hz}, \text{H}23)$, $5112(1\text{H}, \text{dd}, J = 1217, 219\text{ Hz}, \text{H}22)$, $5170(1\text{H}, \text{d}, J = 210\text{ Hz}, \text{H}26)$, $5172(1\text{H}, \text{d}, J = 117\text{ Hz}, \text{H}28)$, $6161(1\text{H}, \text{s}, \text{H}22\text{c})$, $6161(1\text{H}, \text{s}, \text{H}25\text{c})$, $6172(1\text{H}, \text{s}, \text{H}26\text{c})$ 。 ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\text{D } 19812(\text{C}24)$, $16818(\text{C}27)$, $16519(\text{C}25)$, $16513(\text{C}29)$, $14713(\text{C}24\text{c})$, $14710(\text{C}23\text{c})$, $13212(\text{C}1\text{c})$, $11917(\text{C}26\text{c})$, $11617(\text{C}25\text{c})$, $11512(\text{C}2\text{2c})$, $10318(\text{C}210)$, $9715(\text{C}26)$, $9616(\text{C}28)$, $8019(\text{C}22)$, $4415(\text{C}23)$ 。与文献报道的化合物结构一致^[5], 故确定该化合物为圣草酚。

化合物 $\hat{0}$: 白色油脂状物。从 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 波谱数据确定该化合物为二十四酸。

化合物 $\hat{0}$: 白色油脂。分子式 $C_{15}H_{30}O_4$, 相对分子质量 274。IR $\hat{M}_{\text{ax}}^{\text{Br}}(\text{cm}^{-1}): 3311, 2918, 2850$,

1 730, 1 470, 1 180, 1 047, 721。从 NMR 波谱数据鉴定该化合物为十二酸甘油酯。

化合物 δ : 白色粉末。分子式 $C_{27}H_{32}O_{15}$, 相对分子质量 596。 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ 11.12 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, $Rha-CH_3$), 2.172 和 3.117 (2H, H₂₃), 5.108 (Glu-H₂₁, d, $J = 6.5$ Hz), 5.108 (Rha-H₂₁, d, $J = 11.1$ Hz), 5.145 (1H, H₂₂), 6.108 (2H, H₂₆, 8), 6.172 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H_{25c}), 9.108 (2H, m, OH_{23c}, 4c), 12.102 (1H, s, OH₂₅); ^{13}C NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ 197.1 (C₂₄), 164.8 (C₂₇), 162.9 (C₂₅), 162.7 (C₂₉), 145.18 (C_{3c}), 145.2 (C_{24c}), 129.12 (C_{21c}), 118.1 (C_{26c}), 115.3 (C_{22c}), 114.4 (C_{25c}), 103.13 (C₂₁₀), 100.4 (C_{21E}), 97.4 (C_{21d}), 96.2 (C₂₆), 95.1 (C₂₈), 78.16 (C₂₂), 77.1 (C_{23d}), 76.9 (C_{25d}), 76.1 (C_{22d}), 7.118 (C_{24E}), 70.3 (C_{24d}, 2E), 69.6 (C_{23E}), 68.3 (C_{25E}), 60.4 (C_{2d}), 42.2 (C₂₃), 18.0 (C_{26E})。与文献报道数据一致^[6], 故鉴定该化合物为新圣草枸橼苷。

化合物 $\times$: 白色固体, mp 170~172 e。分子式 $C_{27}H_{31}O_{14}$ 。EIMS m/z : 579 [M]⁺, 272, 255, 179, 153, 120, 73。IR ν_{max} (cm⁻¹): 3 388, 1 063 (糖片断上羟基), 1 643 (C=O), 1 520, 1 448 (苯环, C=C), 835 (Ar-H)。 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献报道数据一致^[5], 故确定该化合物为柚皮苷。

化合物 θ : 白色粉末。分子式 $C_{28}H_{34}O_{15}$, 相对分子质量 610。 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ 11.18 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, $Rha-CH_3$), 2.176 和 3.110 (2H, H₂₃), 3.12~3.19 (10H, rhamnosylglucose), 3.188 (OCH₃), 5.113 (d, $J = 11.1$ Hz, $Rha-H_{21}$), 5.118 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, Glu-H₂₁), 5.151 (1H, H₂₂), 6.114 (1H, H₂₆), 6.118 (1H, H₂₈); ^{13}C NMR (100

MHz, $DMSO-d_6$) δ 196.9 (C₂₄), 164.8 (C₂₇), 162.9 (C₂₅), 162.6 (C₂₉), 145.10 (C_{23c}), 146.4 (C_{24c}), 130.9 (C_{21c}), 117.8 (C_{26c}), 114.0 (C_{22c}), 112.0 (C_{25c}), 103.13 (C₂₁₀), 100.3 (C_{21E}), 97.4 (C_{21d}), 96.2 (C₂₆), 95.1 (C₂₈), 78.4 (C₂₂), 77.1 (C_{23d}), 76.8 (C_{25d}), 76.0 (C_{22d}), 7.117 (C_{24E}), 70.3 (C_{24d}, 2E), 69.5 (C_{23E}), 68.2 (C_{25E}), 60.4 (C_{26d}), 55.7 (2OCH₃), 40.1 (C₂₃), 与文献报道数据一致^[7,8], 故鉴定化合物 θ 为新橙皮苷。

化合物 ψ : 分子式 $C_8H_8O_4$, 相对分子质量 168。NMR 数据与文献报道的基本一致^[9], 鉴定为 42 甲氧基-2,3-二羟基苯甲酸。

化合物 υ : 分子式 $C_7H_6O_4$, 相对分子质量 154。NMR 数据与文献报道的基本一致^[10], 鉴定为 3, 42 二羟基苯甲酸。

参考文献:

- [1] 韦直, 何业祺. 浙江植物志 [M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1986.
- [2] 江苏新医学院编. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [3] 赵雪梅, 叶兴乾, 席屿芳, 等. 1 胡柚皮中的黄酮类化合物 [J]. 中草药, 2003, 34(1): 11213.
- [4] 赵雪梅, 叶兴乾, 席屿芳, 等. 1 胡柚皮中的化学成分研究 (N) [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(3): 232239.
- [5] Harborne J B, Mabry T J. The Flavonoids Advances in Research [M]. London, New York: Chapman & Hall, 1986.
- [6] Kazuya K, Katsuyoshi M, Kazuo K, et al. Studies on the constituents of Ailanthus integrifolia [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(8): 1669216711.
- [7] Kenneth R M. Kaempferol 3-O-sophoroside 2-O-Arabinofuranoside, neohesperidosides and other flavonoids from Pyrrosia Serpens [J]. Phytochemistry, 1990, 29(12): 39193920.
- [8] Markham K R. The Flavonoids: Advances in Research [M]. London, New York: Chapman & Hall, 1982.
- [9] 段静雨, 阮金兰. 1 小连翘化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(10): 146121463.
- [10] 王素娟, 裴月湖. 1 白桦叶化学成分的研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 2562257.

萝卜秦艽中的一个新的环烯醚萜苷

薛恒跃¹, 于黎明¹, 王钢力², 林瑞超^{2*}, 李萍³

(1 大连市药品检验所, 辽宁 大连 116021; 2 中国药品生物制品检定所, 北京 100050;

3 中国药科大学, 江苏 南京 210038)

摘要: 目的 研究萝卜秦艽的化学成分。方法 采用大孔树脂、薄层色谱、硅胶柱色谱和制备高效液相色谱进行分离纯化, 通过理化实验和波谱分析等方法进行结构鉴定。结果 从 95% 乙醇提取物的大孔树脂 10% 乙醇洗脱

¹ 收稿日期: 200820213

作者简介: 薛恒跃 (1978), 男, 辽宁大连人, 主管药师, 硕士研究生在读, 主要从事中药检验工作。

Tel: (0411)84255294 E-mail: xuehengyue@163.com

* 通讯作者 林瑞超 Tel: (010)67095307 Fax: (010)67023650 E-mail: Linrch307@sina.com