

黄皮茎枝化学成分研究

刘 洁, 李创军, 杨敬芝, 马 洁, 张东明*

北京协和医学院 中国医学科学院药物研究所 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

摘要: 目的 研究黄皮属植物黄皮 *Clausena lansium* 茎枝的化学成分。方法 采用大孔吸附树脂、硅胶柱色谱、反相柱色谱、凝胶柱色谱以及制备 HPLC 等方法进行分离纯化, 运用紫外光谱、质谱和核磁共振谱等方法鉴定化合物的结构。结果 从黄皮茎枝的 95%乙醇提取物的正丁醇萃取部位分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 1,1',1'',1''',1''''-三十碳内五酰胺 (1)、4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-6'-O-紫丁香酰-β-D-吡喃葡萄糖苷 (2)、4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-6'-O-香草酰-β-D-吡喃葡萄糖苷 (3)、4-羟甲基-2-甲氧基苯酚-6'-O-紫丁香酰-β-D-吡喃葡萄糖苷 (4)、4-羟基-2-甲氧基苯酚-6'-O-紫丁香酰-β-D-吡喃葡萄糖苷 (5)、紫丁香苷 (6)、松柏苷 (7)、3,4,5-三甲氧基苯酚-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (8)、tinotuberide (9)、(E)-异松柏苷 (10)、苯乙基-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (11)、araliopsine (12)、geibalansine (13)、全缘喹诺酮 (14)、γ-花椒碱 (15)。结论 化合物 1~14 为首次从该种植物中分离得到, 化合物 1~11 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1 首次从天然产物中分离得到。

关键词: 黄皮; 三十碳内五酰胺; 紫丁香苷; 松柏苷; 3,4,5-三甲氧基苯酚-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; γ-花椒碱

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)01-0032-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.01.006

Chemical constituents from stems of *Clausena lansium*

LIU Jie, LI Chuang-jun, YANG Jing-zhi, MA Jie, ZHANG Dong-ming

State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems of *Clausena lansium*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by macroporous resin, silica gel, ODS column chromatography, Sephadex LH-20, and preparative HPLC. Their structures were determined by the analyses of ultraviolet spectrum, mass spectrum, and nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Results** Fifteen compounds were isolated from the *n*-BuOH fractions of 95% ethanol extract from the stems of *C. lansium*, and their structures were identified as 1,1',1'',1''',1''''-tricontane lactam (1), 4-hydroxy-2,6-dimethoxyphenyl 6'-O-syringoyl-β-D-glucopyranoside (2), 4-hydroxy-2,6-dimethoxyphenyl 6'-O-vanilloyl-β-D-glucopyranoside (3), 4-hydroxymethyl-2-methoxyphenyl-6'-O-syringoyl-β-D-glucopyranoside (4), 4-hydroxy-2-methoxyphenyl-6'-O-syringoyl-β-D-glucopyranoside (5), syingin (6), coniferin (7), 3,4,5-trimethoxyphenyl-O-β-D-glucopyranoside (8), tinotuberide (9), *trans*-isoconiferin (10), phenethyl-O-β-D-glucopyranoside (11), araliopsine (12), geibalansine (13), integriquinolone (14), and γ-fagarine (15). **Conclusion** Compounds 1—14 are isolated from this plant for the first time, compounds 1—11 are isolated from the plants of genus *Clausena* L. for the first time, and compound 1 is a new natural product.

Key words: *Clausena lansium* (Lour.) Skeels; tricontane lactam; syingin; coniferin; 3,4,5-trimethoxyphenyl-O-β-D-glucopyranoside; γ-fagarine

黄皮 *Clausena lansium* (Lour.) Skeels 是芸香科 (Rutaceae) 黄皮属 *Clausena* Burn. f. 植物, 原产于我国。野生黄皮分布于我国福建、广东、广西、海南、贵州南部、云南、四川金沙江河谷以及台湾等地; 现在两广地区广泛栽培, 资源非常丰富, 是一

种果树兼作药用^[1]。黄皮的根、叶、果均可入药。黄皮根具有消肿、止气痛、利小便、治黄疸、治疟疾等功效; 黄皮叶具行气化痰、利尿、解表散热、解毒等功效; 黄皮果主治痰饮咳喘、胸膈满痛、食精不化等^[2]。近年来报道黄皮具有神经保护和促智

收稿日期: 2015-10-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21272278)

作者简介: 刘 洁, 女, 在读博士, 研究方向为天然产物研究。E-mail: liliujie@imm.ac.cn

*通信作者 张东明, 研究员, 博士生导师, 研究方向为活性天然产物的发现。Tel: (010)63165227 E-mail: zhangdm@imm.ac.cn

等生物活性^[3]。已报道的黄皮化学成分有喹啉和酰胺生物碱类、香豆素类及萜类等成分^[4-6]。但是目前关于黄皮化学成分的研究主要集中在正己烷^[7]、三氯甲烷^[8]及丙酮^[9]等部位,有关黄皮正丁醇部位化学成分的研究较少。为了更深入地研究黄皮正丁醇部位的化学成分,本实验对黄皮茎枝的乙醇提取物的正丁醇萃取部位进行了系统的化学成分研究,从中分离得到 15 个化合物,分别鉴定为 1,1',1'',1''',1''''-三十碳内五酰胺(1,1',1'',1''',1''''-tricontane lactam, **1**)、4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-6'-O-紫丁香酰-β-D-吡喃葡萄糖苷(4-hydroxy-2,6-dimethoxyphenyl-6'-O-syringoyl-β-D-glucopyranoside, **2**)、4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-6'-O-香草酰-β-D-吡喃葡萄糖苷(4-hydroxy-2,6-dimethoxyphenyl-6'-O-vanilloyl-β-D-glucopyranoside, **3**)、4-羟甲基-2-甲氧基苯酚-6'-O-紫丁香酰-β-D-吡喃葡萄糖苷(4-hydroxymethyl-2-methoxyphenyl-6'-O-syringoyl-β-D-glucopyranoside, **4**)、4-羟基-2-甲氧基苯酚-6'-O-紫丁香酰-β-D-吡喃葡萄糖苷(4-hydroxy-2-methoxyphenyl-6'-O-syringoyl-β-D-glucopyranoside, **5**)、紫丁香苷(syringin, **6**)、松柏苷(coniferin, **7**)、3,4,5-三甲氧基苯酚-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(3,4,5-trimethoxyphenyl-O-β-D-glucopyranoside, **8**)、tinotuberide (**9**)、(E)-异松柏苷(trans-isoconiferin, **10**)、苯乙基-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(phenethyl-O-β-D-glucopyranoside, **11**)、araliopsine (**12**)、geibalsine (**13**)、全缘喹诺酮(integriquinolone, **14**)、γ-花椒碱(γ-fagarine, **15**)。其中,化合物 **1**~**14** 为首次从该种植物中分离得到,化合物 **1**~**11** 为首次从该属植物中分离得到,化合物 **1** 首次从天然产物中分离得到。

1 仪器与材料

高效液相色谱仪(Agilent 1100,安捷伦科技有限公司);Mercury-400 和 Bruker AVIIIHD 600, VNS-600 核磁共振仪;中压制备液相色谱系统(瑞士步琪有限公司),配有 C-605 型二元梯度液相泵、C-635 型检测器、C-615 型控制单元、C-660 型馏份收集器、进样单元、C-690 型剥离色谱柱(560 mm×60 mm);制备液相色谱仪(LC-6AD,日本岛津公司);反相填料(YMC-ODS C₁₈ 50 μm,日本 YMC 公司);Sephadex LH-20(美国 GE 公司);制备柱(YMC ODS-A C₁₈, 250 mm×20 mm, 5 μm);薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶(100~200、200~300、300~400 目,青岛海洋化工有限公司);

PRP-512A 树脂(北京太阳花科技发展有限公司);色谱纯甲醇、乙腈(美国 Fisher 公司);分析纯甲醇、氯仿(国药集团化学试剂有限公司)。

黄皮茎枝采自广西柳州,经柳州林业局高级工程师龙光鉴定为黄皮 *Clausena lansium* Lour. Skeels 的干燥茎枝。标本(ID-S-2320)存放于中国医学科学院药物研究所。

2 提取与分离

干燥的黄皮茎枝 200 kg,粉碎后用 95%乙醇(1 000 L)回流提取 3 次,每次 2 h,滤过后合并提取液并减压浓缩得浸膏。将浸膏混悬于水中,依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇部位(850 g)经大孔吸附树脂(HPD-100)柱分离(水-95%乙醇洗脱),共得到 3 个组分(A~C)。A 组分(182 g)再经过硅胶柱色谱(100~200 目,2 000 g,12 cm×80 cm)分离,以氯仿-甲醇-水(9:1:0.1、8:2:0.3、7:3:0.5、6:4:0.4)进行梯度洗脱,并根据 TLC 色谱合并相似组分,共得到 18 个组分(A1~A18)。其中 A4 经过中压制备液相(20%~45%甲醇洗脱 6 h)分离,得到 22 个组分(A4-1~A4-22)。A4-9 经制备液相色谱(12%乙腈)进行纯化,得到化合物 **10** (4 mg)。A4-11 进一步通过 Sephadex LH-20 分离,再经制备液相色谱(14%乙腈)进行纯化,得到化合物 **1** (14 mg) 和 **2** (12 mg)。A4-11 经制备液相色谱(16%乙腈)进行纯化,得到化合物 **3** (11 mg) 和 **4** (23 mg)。A5 经过中压制备液相(20%~45%甲醇洗脱 6 h)分离,得到 10 个组分(A5-1~A5-10)。A5-4 进一步经硅胶柱色谱分离,然后再经制备液相色谱(10%乙腈)进行纯化,得到化合物 **12** (9 mg)。A5-6 经制备液相色谱(10%乙腈)进行纯化,得到化合物 **11** (6 mg)。A6 经过中压制备液相(20%~50%甲醇洗脱 6 h)分离,得到 16 个组分(A6-1~A6-16)。A6-10 经制备液相色谱(8%乙腈)进行纯化,得到化合物 **7** (12 mg) 和 **8** (8 mg)。A7 经过硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇-水系统为洗脱溶剂得到 8 个组分(A7-1~A7-8)。A7-1 经中压制备液相(20%~45%甲醇洗脱 6 h)分离,得到 17 个组分(A7-1-1~A7-1-17)。A7-1-2 再经制备液相色谱(9%乙腈)进行纯化,得到化合物 **5** (5 mg)。A7-2 经中压制备液相(20%~45%甲醇洗脱 6 h)进行分离,得到 20 个组分(A7-2-1~A7-2-20)。7-2-5 再经制备液相色谱(8%乙腈)进行纯化,得到化合物 **13** (11 mg)。A7-2-9 进一步经

过硅胶柱色谱和凝胶 Sephadex LH-20 分离, 然后经制备液相色谱 (12%乙腈) 进行纯化, 得到化合物 **9** (7 mg)。A7-3 经中压制备液相 (20%~45%甲醇洗脱 6 h) 进行分离, 得到 24 个组分 (A7-3-1~A7-3-24)。A7-3-13 经制备液相色谱 (9%乙腈) 进行纯化, 得到化合物 **6** (3 mg)。B 组分 (203 g) 再经过硅藻土色谱, 以氯仿、醋酸乙酯、正丁醇、丙酮、甲醇为洗脱溶剂进行洗脱, 减压浓缩后共得到 5 个组分 (B1~B5)。B1 经 PRP-512A 树脂分离 (35%~100%乙醇) 分离得到 10 个组分 B1-1~B1-10。B1-3 进一步经过中压液相制备 (35%~60%甲醇洗脱 6 h), 得到 18 个组分 (B1-3-1~B1-3-18)。B1-3-5 进一步经过凝胶 Sephadex LH-20 和制备液相色谱进行纯化 (28%乙腈), 得到化合物 **13** (4 mg) 和 **14** (22 mg)。B1-3-8 进一步经过硅胶柱色谱 (28%乙腈) 和制备液相色谱进行分离纯化, 得到化合物 **15** (12 mg)。B3 经 PRP-512A 树脂分离 (35%~90%乙醇) 分离得到 5 个组分 B3-1~B3-5。B1-1 进一步经过凝胶 Sephadex LH-20 和反相柱色谱分离, 制备液相制备 (10%乙腈), 得到化合物 **1** (7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。根据 HR-ESI-MS 测得其相对分子质量为 565.126 4, 推测其分子式为 $C_{30}H_{55}N_5O_5$, 不饱和度为 6。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) 中出现 11 个氢信号, 其中 δ 7.73 (1H, t, $J = 5.7$ Hz) 为酰胺氮原子上的氢信号, δ 3.01 (2H, q, $J = 6.4$ Hz) 为与 NH 相连的亚甲基, δ 2.02 (2H, t, $J = 7.1$ Hz) 为与 CO 相连的亚甲基, 以及 3 个亚甲基信号 δ 1.47 (2H, m), δ 1.36 (2H, m), δ 1.22 (2H, m)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) 中出现 6 个碳信号, 除羰基碳信号 [δ_C 171.8 (CONH)] 外, 其余的皆为亚甲基碳信号 (δ_C 25.1, 25.9, 28.9, 35.4, 38.2)。根据 NMR 数据推测为 1 分子的氨基己酸 ($C_6H_{11}NO$), 但高分辨质谱显示该化合物分子式为 $C_{30}H_{55}N_5O_5$, 这说明该化合物为内酰胺, 且 5 个酰胺键处于对称的位置, 即由 5 分子的氨基己酸首尾酰胺化成环而成。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **1** 为 1,1,1,1',1''-三十碳内五酰胺。

化合物 **2**: 淡黄色粉末。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.01 (2H, s, H-3, 5), 4.67 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.23 (3H, m, H-2', 3', 4'), 3.38 (1H, m, H-5'), 4.49 (1H, m, H-6'a), 4.15 (1H, m, H-6'b), 7.12 (2H, s, H-2'', 6''), 3.76 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃), 3.60 (6H,

s, 2, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 127.3 (C-1), 154.1 (C-2, 6), 93.7 (C-3, 5), 153.3 (C-4), 103.5 (C-1'), 74.1 (C-2'), 76.2 (C-3'), 70.2 (C-4'), 74.1 (C-5'), 64.0 (C-6'), 127.3 (C-1''), 107.0 (C-2'', 6''), 153.3 (C-3'', 5''), 147.6 (C-4''), 165.5 (C-7''), 56.0 (2, 6, 3'', 5''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **2** 为 4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-6'-*O*-紫丁香酰- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 淡黄色粉末。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.03 (2H, s, H-3, 5), 4.65 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-1'), 3.23 (3H, m, H-2', 3', 4'), 3.38 (1H, m, H-5'), 4.48 (1H, dd, $J = 11.7, 2.1$ Hz, H-6'), 4.09 (1H, dd, $J = 11.7, 6.6$ Hz, H-6''), 7.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 7.30 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6''), 6.83 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5''), 3.77 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.60 (6H, s, 2, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 127.1 (C-1), 154.1 (C-2, 6), 93.6 (C-3, 5), 153.3 (C-4), 103.4 (C-1'), 74.1 (C-2'), 76.3 (C-3'), 70.2 (C-4'), 74.0 (C-5'), 63.8 (C-6'), 127.1 (C-1''), 112.5 (C-2''), 147.5 (C-3''), 153.3 (C-4''), 115.3 (C-5''), 123.7 (C-6''), 165.5 (C-7''), 57.0 (2, 6-OCH₃), 55.6 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **3** 为 4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-6'-*O*-香草酰- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 淡黄色粉末。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.92 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.99 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 4.36 (2H, s, H-7), 4.74 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-1'), 3.25~3.70 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 4.17 (1H, dd, $J = 11.2, 7.6$ Hz, H-6'a), 4.60 (1H, dd, $J = 11.2, 2.1$ Hz, H-6'b), 3.73 (3H, s, 2-OCH₃), 3.77 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃), 7.19 (2H, s, H-2'', 6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 145.6 (C-1), 149.1 (C-2), 111.5 (C-3), 136.8 (C-4), 118.7 (C-5), 115.2 (C-6), 63.1 (C-7), 100.3 (C-1'), 77.1 (C-2'), 73.6 (C-3'), 70.7 (C-4'), 74.4 (C-5'), 64.6 (C-6'), 119.4 (C-1''), 107.6 (C-2'', 6''), 148.1 (C-3'', 5''), 141.7 (C-4''), 165.9 (C-7''), 56.0 (2-OCH₃), 56.6 (3'', 5''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为 4-羟甲基-2-甲氧基苯酚-6'-*O*-紫丁香酰- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 淡黄色粉末。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.34 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 6.01 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-5), 6.84 (1H, d, $J = 8.0$ Hz,

H-6), 4.74 (1H, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.20~3.63 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 4.16 (1H, dd, $J = 11.2, 8.0$ Hz, H-6'a), 4.56 (1H, dd, $J = 11.2, 2.1$ Hz, H-6'b), 7.18 (2H, s, H-2'', 6''), 3.65 (3H, s, 2-OCH₃), 3.76 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 139.7 (C-1), 150.3 (C-2), 101.4 (C-3), 153.2 (C-4), 106.2 (C-5), 117.3 (C-6), 101.6 (C-1'), 73.7 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.7 (C-4'), 74.3 (C-5'), 64.6 (C-6'), 119.3 (C-1''), 1107.5 (C-2'', 6''), 148.1 (C-3'', 5''), 141.8 (C-4''), 165.9 (C-7''), 56.0 (2-OCH₃), 56.5 (3'', 5''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 4-羟基-2-甲氧基苯酚-6'-*O*-紫丁香酰- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.70 (2H, s, H-2, 6), 6.44 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.31 (1H, dt, $J = 16.0, 5.0$ Hz, H-8), 4.08 (2H, brd, $J = 5.0$ Hz, H-9), 4.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 2.99~3.58 (6H, m, Glc-H), 3.73 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 132.5 (C-1), 104.5 (C-2, 6), 152.7 (C-3, 5), 133.8 (C-4), 130.2 (C-7), 128.4 (C-8), 61.5 (C-9), 102.6 (C-1'), 74.2 (C-2'), 76.6 (C-3'), 69.9 (C-4'), 77.2 (C-5'), 60.9 (C-6'), 56.4 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为紫丁香苷。

化合物 **7**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.97 (1H, dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, H-2), 6.91 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.19 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 6.44 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.23 (1H, dt, $J = 16.0, 5.0$ Hz, H-8), 4.08 (2H, brt, $J = 5.0$ Hz, H-9), 4.94 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 3.16~3.69 (6H, m, Glc-H), 3.75 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 129.9 (C-1), 112.5 (C-2), 148.4 (C-3), 146.6 (C-4), 112.9 (C-5), 120.2 (C-6), 128.6 (C-7), 128.4 (C-8), 61.7 (C-9), 100.5 (C-1'), 73.2 (C-2'), 76.9 (C-3'), 69.7 (C-4'), 77.0 (C-5'), 60.6 (C-6'), 55.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为松柏苷。

化合物 **8**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.38 (2H, s, H-2, 6), 4.77 (1H, d, $J = 7.4, 1.1$ Hz, H-1'), 3.10~3.75 (6H, m, H-2''~6''), 3.73 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.58 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 154.4 (C-1), 94.8 (C-2, 6), 153.5 (C-3, 5), 132.8 (C-4), 101.5 (C-1'), 73.7 (C-2'), 77.7 (C-3'), 70.6 (C-4'), 77.3 (C-5'), 60.6 (C-6'), 60.6

(4-OCH₃), 56.2 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 3,4,5-三甲氧基苯酚-1-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 4.11 (2H, d, $J = 5.0$ Hz, H-1), 6.33 (1H, dt, $J = 15.9, 4.9$ Hz, H-2), 6.46 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 6.73 (2H, s, H-2', 6'), 4.91 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 3.03~3.65 (6H, m, H-2''~6''), 3.77 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.77 (2H, s, 1-OCH₂); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 61.4 (C-1), 128.9 (C-2), 130.6 (C-3), 134.3 (C-1'), 104.9 (C-2', 6'), 153.2 (C-3', 5'), 133.0 (C-4'), 103.0 (C-1''), 74.6 (C-2''), 77.7 (C-3''), 70.4 (C-4''), 77.0 (C-5''), 61.9 (C-6''), 56.8 (3, 5-OCH₃), 56.8 (1-OCH₂)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为 tinotuberide。

化合物 **10**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.72 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.52 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.52 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 6.17 (1H, dt, $J = 15.9, 6.0$ Hz, H-8), 4.39 (1H, dd, $J = 13.3, 5.4$ Hz, H-9a), 4.16 (1H, m, H-9b), 4.20 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 2.99~3.69 (6H, m, H-2''~6''), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 128.0 (C-1), 109.8 (C-2), 147.7 (C-3), 146.5 (C-4), 115.4 (C-5), 119.7 (C-6), 131.9 (C-7), 123.0 (C-8), 68.8 (C-9), 102.0 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.9 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.7 (C-5'), 61.1 (C-6'), 55.6 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为 (*E*)-异松柏苷。

化合物 **11**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.18~7.29 (5H, m, H-2~6), 2.84 (2H, m, H-7), 3.65 (2H, m, H-8), 4.18 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.01~3.15 (4H, m, H-2'~5'), 3.43 (1H, m, H-6'a), 3.93 (1H, m, H-6'b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 138.7 (C-1), 128.3 (C-2, 6), 129.0 (C-3, 5), 126.1 (C-4), 69.5 (C-7), 35.7 (C-8), 102.9 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.1 (C-4'), 77.0 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为苯乙基-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.69 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.62 (1H, m, H-6), 7.26 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.52 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 2.99 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-10), 4.81 (1H,

t, $J = 9.2$ Hz, H-11), 1.14 (3H, s, H-13), 1.17 (3H, s, H-14), 3.56 (3H, s, N-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 140.5 (C-1), 162.1 (C-2), 112.1 (C-3), 160.5 (C-4), 121.9 (C-5), 122.9 (C-6), 131.5 (C-7), 115.5 (C-8), 108.4 (C-9), 28.8 (C-10), 91.7 (C-11), 70.6 (C-12), 25.1 (C-13), 26.0 (C-14), 29.1 (N-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为 araliopsine。

化合物 **13**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.13 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.30 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7), 7.60~7.66 (2H, overlap, H-6, 8), 3.64 (2H, dd, $J = 7.8, 5.4$ Hz, H-9), 4.54 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-10), 4.23 (3H, s, 4-OCH₃), 1.18 (6H, s, H-12, 13), 1.37 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 169.1 (C-2), 102.6 (C-3), 157.4 (C-4), 119.4 (C-4a), 121.7 (C-5), 122.9 (C-6), 129.3 (C-7), 126.3 (C-8), 147.0 (C-8a), 28.2 (C-9), 70.11 (C-10), 85.9 (C-11), 25.9 (C-12), 24.7 (C-13), 58.1 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为 geibalansine。

化合物 **14**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.98 (1H, s, H-3), 7.22 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-5), 7.10 (1H, dd, $J = 2.8, 9.2$ Hz, H-7), 7.34 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-8), 3.51 (3H, s, N-CH₃), 3.90 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 161.8 (C-2), 96.5 (C-3), 161.3 (C-4), 116.4 (C-4a), 116.0 (C-5), 152.1 (C-6), 106.8 (C-7), 120.8 (C-8), 132.8 (C-8a), 28.6 (N-CH₃), 56.1 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为全缘喹诺酮。

化合物 **15**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.77 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.39 (1H, t, $J = 8.1$ Hz, H-6), 7.18 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-7), 8.06 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H- α), 7.48 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H- β), 4.44 (3H, s, 4-OCH₃), 3.95 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.3 (C-2), 103.5 (C-3), 162.6 (C-4), 119.0 (C-4a), 113.6 (C-5), 123.6 (C-6), 108.4 (C-7), 154.3 (C-8), 136.7 (C-8a), 144.6 (C- α), 105.4 (C- β), 59.5 (4-OCH₃), 55.6 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **15** 为 γ -花椒碱。

参考文献

[1] Zhao Z Z, Xiao P G. *Encyclopedia of Medicinal Plants 4*

[M]. Shanghai: Shanghai World Publishing Corporation, 2010.

- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 (下册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] 宋振玉. 中草药现代研究 (第 2 卷) [M]. 北京: 北京医科大学中国协和医科大学联合出版社, 1996.
- [4] Liu H, Li C J, Yang J Z, *et al.* Carbazole alkaloids from the stems of *Clausena lansium* [J]. *J Nat Prod*, 2012, 75(4): 677-682.
- [5] Shen D Y, Chan Y Y, Hwang T L, *et al.* Constituents of the roots of *Clausena lansium* and their potential anti-inflammatory activity [J]. *J Nat Prod*, 2014, 77(4): 1215-1223.
- [6] 李 芳. 黄皮 *Clausena lansium* 化学成分研究 [D]. 北京: 北京协和医学院中国医学科学院, 2009.
- [7] Milner P H, Coates N J, Gilpin M L, *et al.* SB-204900, a novel oxirane carboxamide from *Clausena lansium* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(4): 400-402.
- [8] Li W S, Mcchesney J D, Elferaly F S. Carbazole alkaloids from *Clausena lansium* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(1): 343-346.
- [9] Ito C, Katsuno S, Furukawa H. Structures of lansiumarin-A, -B, -C, three new furocoumarins from *Clausena lansium* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(2): 341-343.
- [10] Chao H S, Hovatter T W. Preparation and characterization of a polyphenylene ether and Nylon-6 block copolymer [J]. *Polymer Bull*, 1987, 17(5): 423-430.
- [11] Min A L, Hee K L, Seung H K, *et al.* Chemical constituents of *Alnus firma* and their inhibitory activity on lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in BV2 microglia [J]. *Plant Med*, 2010, 76(10): 1007-1010.
- [12] Vaquette J, Hifnawy M, Pousset S, *et al.* Alkaloids from *Araliopsis soyauxii*. Isolation of a new alkaloid araliopsine [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15(5): 743-745.
- [13] Fukinaga T, Kajikawa I, Nishiya K, *et al.* Studies on the constituents of the european mistletoe, *Viscum album* L. II¹⁾ [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(3): 1185-1189.
- [14] Sano K, Sanada S, Ida Y, *et al.* Studies on the constituents of the bark of *Kalopanax pictus* Nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(4): 865-870.
- [15] Verotta L, Agli M D, Giolito A, *et al.* *In vitro* antiplasmodial activity of extracts of *Tristaniopsis* species and identification of the active constituents: ellagic acid and 3,4,5-trimethoxyphenyl-(6-*O*-galloyl)-*O*- β -D-glucopyranoside [J]. *J Nat Prod*, 2000, 35(4): 277-278.
- [16] Fukuda N, Yonemitsu M, Kimura T. Studies on the constituents of the stems of *Tinospora tuberculata*

- Beumee. I. *N-trans*- and *N-cis*-Feruloyl tyramine, and a new phenolic glucoside, Tinotuberide [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(1): 156-161.
- [17] Tsutomu N, Naoki I, Yuka I, *et al.* New neolignan and phenylpropanoid glycosides in *Juniperus communis* var. *depressa* [J]. *Heterocycles*, 2004, 63(11): 2573-2580.
- [18] Melnikov V N, Bugorskii P S, Medvedkova V V. Phenethyl β -D-glucopyranoside from the flowers of *Rosa gallica* [J]. *Chem Nat Comp*, 1975, 11(6): 822-822.
- [19] Hiltunen E, Pakkanen T T, Alvila L. Phenolic compounds in silver birch (*Betula pendula* Roth) wood [J]. *Holzforschung*, 2006, 60(5): 519-527.
- [20] Ahond A, Poupat C, Pusset J. Geibalansine et *O*-acetylgeibalansine, nouveaux alcaloïdes isolés de *geijera balansae* [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(8): 1415-1416.
- [21] Ishii H, Chen I S, Akaike M, *et al.* Studies on the chemical constituent of *Rutaceous* plants. XLIV. 1) The chemical constituents of *Xanthoxylum integrifolium* (Merr.) Merr. (*Fagara integrifoliola* Merr.) (1) The chemical constituents of the root wood [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1982, 102(2): 182-184.
- [22] Min Y D, Kwon H C, Yang M C, *et al.* Isolation of limonoids and alkaloids from *Phellodendron amurense* and their multidrug resistance (MDR) reversal activity [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(1): 58-63.