

• 化学成分 •

大果藤黄中 2 个新的香豆素类化学成分

武瑞芳^{1,2}, 宣利江^{1*}

1. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 目的 研究大果藤黄 *Garcinia pedunculata* 果实的化学成分, 以期发现新的活性化合物。方法 运用硅胶、Sephadex LH-20、Chromatorex C₁₈、Diol silica gel、MCI gel CHP-20P 以及反相半制备型高效液相等各种现代色谱分离技术进行系统的分离纯化, 根据化合物的光谱数据和理化性质进行结构鉴定。结果 从大果藤黄中共分离得到 11 个香豆素类化合物, 分别鉴定为 (*S*)-5-羟基-7-甲氧基-8-(2-羟基-3-甲基-3-丁烯-1-基)-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮 (1)、(*S*)-5-羟基-7-甲氧基-8-(2-羟基-3-乙氧基-3-甲基丁基)-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮 (2)、异欧前胡素 (3)、橙皮油内酯 (4)、(-)-3'-乙基-橙皮内酯水合物 (5)、(+)-2'-羟基-异蛇床子素 (6)、(+)-2'-乙酰基-3'-羟基-蛇床子素 (7)、(-)-yuehgesin B (8)、异橙皮内酯 (9)、(-)-橙皮内酯水合物 I (10)、(-)-橙皮内酯水合物 (11)。结论 化合物 1、2 是新香豆素类化合物, 命名为 (*S*)-5,2'-二羟基-异蛇床子素和橙皮内酯水合物 V, 以上香豆素类成分均在大果藤黄中首次分离得到。

关键词: 大果藤黄; 香豆素; (*S*)-5,2'-二羟基-异蛇床子素; 橙皮内酯水合物 V; 异欧前胡素; 异橙皮内酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)06-1549-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.06.001

Two new coumarins from fruit of *Garcinia pedunculata*

WU Rui-fang^{1,2}, XUAN Li-jiang¹

1. Shanghai Institute of Materia, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Objective For the purpose of finding new bioactive compounds from natural resources, the phytochemical investigation on the fruit of *Garcinia pedunculata* was carried out. **Methods** The chemical constituents from *G. pedunculata* were isolated through various modern chromatographic separation techniques including silica gel, Sephadex LH-20, Chromatorex C₁₈, Diol silica gel, MCI gel CHP-20P, and semi-preparative HPLC. The structures of compounds were identified based on spectroscopic data and physicochemical properties. **Results** Eleven coumarins were isolated and identified as (*S*)-5-hydroxy-7-methoxy-8-(2-hydroxy-3-methyl-3-buten-1-yl)-2*H*-1-benzopyran-2-one (1), (*S*)-5-hydroxy-7-methoxy-8-(2-hydroxy-3-ethoxy-3-methylbutyl)-2*H*-1-benzopyran-2-one (2), isoimperatorin (3), auraptene (4), (-)-3'-ethyl-meranzin hydrate (5), (+)-2'-hydroxyl-isoosthole (6) (+)-2'-acetoxy-3'-hydroxy-osthole (7), (-)-yuehgesin B (8), isomeramazin (9), (-)-meranzin hydrate I (10), and (-)-meranzin hydrate (11). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are identified as two new coumarins named as (*S*)-5,2'-dihydroxy-isoosthole and meranzin hydrate V.

Key words: *Garcinia pedunculata* Roxb.; coumarins; (*S*)-5,2'-dihydroxy-isoosthole; meranzin hydrate V; isoimperatorin; isomeramazin

大果藤黄为藤黄科(Guttiferae)藤黄属 *Garcinia* Linn. 植物大果藤黄 *Garcinia pedunculata* Roxb. 的果实。藤黄属植物全世界约有 450 种, 主要分布于亚洲热带地区、非洲南部和波利尼西亚西部。我国

有 20 多种, 主产于福建、海南、广西、云南以及湖南等地区^[1]。大果藤黄又名减肥果, 其中含有大量的羟基柠檬酸, 能抑制脂肪的合成。同时, 大果藤黄中的藤黄新酸对肿瘤有一定的抑制作用^[2]。国内

收稿日期: 2020-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (8147311)

作者简介: 武瑞芳, 硕士研究生, 从事中药及天然药物的活性成分研究。Tel/Fax: (021)20231000 E-mail: 15529526285@163.com

*通信作者: 宣利江, 研究员, 博士生导师, 从事中药及天然药物的活性成分研究。Tel/Fax: (021)20231968 E-mail: ljxuan@simm.ac.cn

外学者对于该植物化学成分研究较少, 分离得到的化合物主要为咕酮类化合物^[3]。针对该植物的活性研究也多集中于粗提物, 研究表明该植物粗提物具有降血糖和抗氧化^[4]、肝保护^[5]、调血脂^[6]等多种活性。为了进一步明确大果藤黄的药效物质基础, 确定其活性成分。本课题组对其 95%乙醇提取物经萃取得到的醋酸乙酯层进行系统的化学成分研究, 分离得到 11 个香豆素类化合物。分别鉴定为 (*S*)-5-羟基-7-甲氧基-8-(2-羟基-3-甲基-3-丁烯-1-基)-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮 [(*S*)-5-hydroxy-7-methoxy-8-(2-hydroxy-3-methyl-3-buten-1-yl)-2*H*-1-benzopyran-2-one, **1**]、(*S*)-5-羟基-7-甲氧基-8-(2-羟基-3-乙氧基-3-甲基丁基)-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮 [(*S*)-5-hydroxy-7-methoxy-8-(2-hydroxy-3-ethoxy-3-methylbutyl)-2*H*-1-benzopyran-2-one, **2**]、异欧前胡素 (isoimperatorin, **3**)、橙皮油内酯 (auraptene, **4**)、(-)-3'-乙基-橙皮内酯水合物 [(-)-3'-ethyl-meranzin hydrate, **5**]、(+)-2'-羟基-异蛇床子素 [(+)-2'-hydroxyl-isoothole, **6**]、(+)-2'-乙酰基-3'-羟基-蛇床子素 [(+)-2'-acetyloxy-3'-hydroxy-osthole, **7**]、[(-)-yuehesin B, **8**]、异橙皮内酯 (isomeramazin, **9**)、(-)-橙皮内酯水合物 I [(-)-meranzin hydrate I, **10**]、(-)-橙皮内酯水合物 [(-)-meranzin hydrate, **11**]。其中, 化合物 **1** 和 **2** 为新香豆素类化合物, 分别命名为 (*S*)-5,2'-二羟基-异蛇床子素和 (-)-橙皮内酯水合物 V。

1 仪器与材料

Rudolph Autopol VI automatic polarimeter 旋光仪 (Rudolph, 美国); Bruker AM-400 spectrometer (400 MHz) 以及 Bruker Advance III 600 spectrometer (600 MHz, 150 MHz) 核磁共振波谱仪 (Bruker, 瑞士); Agilent 1100 serie 半制备型高效液相色谱仪 (Agilent, 美国), 半制备色谱柱为 YMC-Pack ODS-A 型号 (250 mm×10 mm, 5 μm); Agilent G6224A TOF 型液相质谱联用仪 (Agilent, 美国)。

柱色谱硅胶 (200~300、300~400 目, 青岛海洋化工有限公司); MCI-gel CHP-20P 树脂 (75~150 μm, Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.); Diol 柱硅胶 (60 μm, Fuji Silysia Chemical Ltd.); C₁₈ 键合硅胶 (20~45 μm, Fuji Silysia Chemical Ltd.); Sephadex LH-20 (20~80 μm, Amersham, Pharmacia Biotech AB); GF₂₅₄ 硅胶板 (烟台江友硅胶开发有限公司); AR 级甲醇、二氯甲烷、丙酮、醋酸乙酯、石油醚 (60~90 °C), 中国医药集团 (上海) 化学

试剂公司; 氘代甲醇、氘代氯仿和氘代吡啶, 中国医药集团 (上海) 化学试剂公司。

大果藤黄果实 15 kg, 于 2018 年 7 月从中国广西采集, 由广西药检所杨鹤鸣教授鉴定确定为大果藤黄 *G. pedunculata* Roxb. 的果实, 标本 (SIMM880) 保存于中国科学院上海药物研究所海科路园区 2319 室。

2 提取与分离

取大果藤黄果实切片 15 kg, 粉碎后用 95%乙醇水溶液常温浸提 3 次, 每次 48 h。提取液浓缩蒸干得到粗浸膏。将植物浸膏用水混悬后用醋酸乙酯进行萃取, 重复 3 次得到水层和醋酸乙酯层, 醋酸乙酯层 (340 g) 利用硅胶拌样后进行柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯 (20:1、10:1、4:1、2:1、1:1、1:2、1:4、0:1) 梯度洗脱, 得到 6 个组分 (Fr. 1~6)。随后用 Silica gel、Diol silica gel、Chromatorex C₁₈、MCI gel CHP-20P、Sephadex LH-20 柱色谱和半制备高效液相色谱等多种技术进行了分离纯化, 从 Fr. 3 得到化合物 **3** (19.8 mg)、**4** (149.6 mg), 从 Fr. 4 得到化合物 **1** (3.8 mg)、**2** (7.9 mg)、**5** (107.9 mg)、**6** (22.1 mg)、**7** (17.8 mg)、**8** (110.0 mg)、**9** (26.5 mg), 从 Fr. 5 得到化合物 **10** (14.2 mg)、**11** (404.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色固体, 易溶于甲醇、氯仿。HR-ESI-MS 测定其准分子离子峰为 m/z 277.106 6 [M+H]⁺ (计算值为 277.107 1), 结合 ¹³C-NMR 谱图分析, 确定其分子式为 C₁₅H₁₆O₅, 不饱和度为 8。

¹H-NMR 谱 (表 1) 可以明显看出 2 个甲基信号 [δ_H 1.80 (3H, s), 3.85 (3H, s)], 其中 δ_H 3.85 是 1 个甲氧基信号, 2 组烯氢信号 [δ_H 8.08 (1H, d, J = 9.5 Hz), 6.06 (1H, d, J = 9.5 Hz)] 和 [δ_H 4.59 (2H, m)] 和 1 个孤立的苯环氢信号 [δ_H 6.38 (1H, s)]。¹³C-NMR 谱 (表 1) 显示 15 个碳信号, 其中包括 7 个季碳、4 个次甲基、2 个亚甲基、2 个甲基。根据其化学位移确认为 1 组苯环碳信号 (δ_C 163.3, 156.0, 155.3, 106.7, 104.1, 95.1), 1 个内酯羰基信号 (δ_C 164.1), 2 组烯烃信号 (δ_C 141.57, 109.86) 和 (δ_C 148.53, 111.34)。这些特征信号与已知化合物 2'-hydroxyl-isoothole^[7]类似, 区别在于化合物 **1** 中 5 位碳化学位移明显向低场移动, 结合该化合物分子式中有 5 个氧原子确定 C-5 (δ_C 156.0) 位置处连氧取代。该化合物结构可进一步由 HMBC 谱图确定。

表 1 化合物 1 和 2 的 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (150 MHz, CD_3OD)
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) and $^{13}\text{C-NMR}$ data (150 MHz, CD_3OD) of compounds 1 and 2

碳位	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
2		164.1		164.3
3	6.06 (d, $J = 9.5$ Hz)	109.9	6.06 (d, $J = 9.5$ Hz)	109.8
4	8.08 (d, $J = 9.5$ Hz)	141.6	8.09 (d, $J = 9.5$ Hz)	141.6
4a		104.1		104.3
5		156.0		155.9
6	6.38 (s)	95.1	6.40 (s)	95.2
7		163.3		163.3
8		106.6		108.0
8a		155.3		155.4
1'	3.00 (dd, $J = 13.3, 7.2$ Hz), 2.91 (dd, $J = 13.3, 7.2$ Hz)	29.5	2.88 (m)	25.6
2'	4.28 (t, $J = 7.2$ Hz)	76.4	3.73 (dd, $J = 7.5, 5.3$ Hz)	77.0
3'		148.5		78.6
4'	4.59 (m)	111.3	1.24 (s)	21.8
5'	1.80 (s)	17.4	1.25 (s)	22.5
7-OCH ₃	3.85 (s)	56.3	3.85 (s)	56.4
1''			3.51 (m)	57.8
2''			1.12 (t, $J = 7.0$ Hz)	16.4

在 HMBC 谱 (图 1) 中, H-6 (δ_{H} 6.38) 和 C-4a (δ_{C} 104.1)、C-8 (δ_{C} 106.6) 相关, 甲氧基信号 (δ_{H} 3.85) 与 C-7 (δ_{C} 163.3) 信号相关, 说明 7 位是甲氧基取代, H-4 (δ_{H} 8.08) 与 C-5 (δ_{C} 156.0) 相关确定 5 位羟基取代。H-1' (δ_{H} 3.00, 2.91) 与 C-7 (δ_{C} 163.3)、C-8a (δ_{C} 155.3)、C-3' (δ_{C} 148.5) 相关确定 8 位取代支链的结构。化合物 1 的平面结构被确定如图 1 所示。

化合物 1 绝对构型通过 Mosher 法确定。取化合物 1 (1 mg) 于 EP 管中, 以 200 μL 无水吡啶溶解后, 加入 10 μL 的 (R)-或 (S)-MTPA-Cl, 振摇使

其均匀混合, 室温静置 12 h。反应液用硅胶柱[石油醚-醋酸乙酯 (7:1)]进行纯化, 得到化合物 1 的 (R)-MTPA 酯 (0.7 mg) 或 (S)-MTPA 酯 (0.7 mg)。化合物 1 的 7-OCH₃、H-1'、H-4' 和 H-5' 的化学位移差 ($\Delta\delta_{\text{S}} - \Delta\delta_{\text{R}}$) 分别为 +0.07、+0.06、+0.11、-0.15、-0.08 和 -0.11 (图 2)。因此化合物 1 的 2' 为羟基绝对构型为 S, 确定化合物 1 的结构为 (S)-5-羟基-7-甲氧基-8-(2-羟基-3-甲基-3-丁烯-1-基)-2H-1-苯并吡喃-2-酮, 命名为 (S)-5,2'-二羟基-异蛇床子素。

化合物 2: 淡黄色固体, 易溶于甲醇、氯仿。HR-ESI-MS 测定其准分子离子峰为 m/z 345.130 3

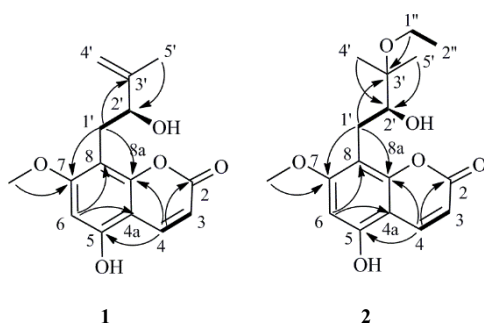


图 1 化合物 1 和 2 的结构及关键 COSY (粗线)、HMBC (箭头) 相关信号

Fig. 1 Structure and COSY (bold line) and HMBC (arrow) correlations of compounds 1 and 2

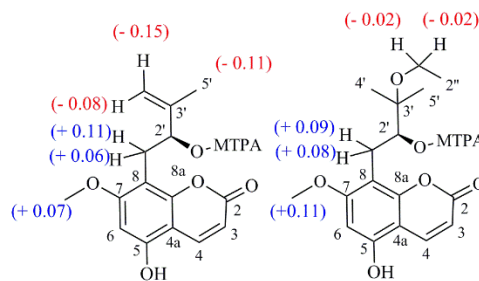


图 2 化合物 1 和 2 (S)-和 (R)-MTPA 酯的化学位移差 (600 MHz, CD_3OD)

Fig. 2 $\Delta\delta_{\text{S}} - \Delta\delta_{\text{R}}$ values of MTPA esters of compounds 1 and 2 (600 MHz, CD_3OD)

$[M+Na]^+$ (计算值为 345.130 9)。结合 ^{13}C -NMR 谱图分析, 确定其分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6$, 不饱和度为 7。

^1H -NMR 谱 (表 1) 可以明显看到 4 个甲基氢信号 [δ_{H} 1.12 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.23 (3H, s), 1.24 (3H, s), 3.85 (3H, s)], 其中 1 个 t 峰推测可能是乙基取代 [δ_{H} 3.51 (2H, m), 1.12 (3H, t, $J = 7.0$ Hz)], 1 对烯氢信号 [δ_{H} 8.09 (1H, d, $J = 9.5$ Hz), 6.06 (1H, d, $J = 9.5$ Hz)], 1 个孤立的苯环氢信号 [δ_{H} 6.40 (1H, s)]。 ^{13}C -NMR 谱 (表 1) 显示 17 个碳信号, 其中包括 7 个季碳、4 个次甲基、2 个亚甲基、4 个甲基。根据其化学位移确认其有 1 组苯环碳信号 (δ_{C} 163.3, 155.9, 155.4, 108.0, 104.3, 95.2)、1 个内酯羰基信号 (δ_{C} 164.3), 1 组烯烃信号 (δ_{C} 141.6, 109.8)。这些特征信号文献中 meranzin hydrate I^[8] 的核磁数据类似, 只多出一组连氧乙基取代基 (δ_{C} 57.8, 17.6) 信号。在 HMBC 谱 (图 1) H-1'' (δ_{H} 3.54, 3.49) 与 C-3' (δ_{C} 78.6) 相关, 确定连氧乙基的取代位置为 C-3' 位。甲氧基氢信号 (δ_{H} 3.85) 与 C-7 (δ_{C} 163.3) 信号相关, 确定 7 位是甲氧基取代。化合物 2 的平面结构被确定, 如图 1 所示。

化合物 2 绝对构型是通过 Mosher 法确定, 取化合物 2 (1 mg) 于 EP 管中, 以 200 μL 无水吡啶溶解后, 加入 10 μL 的 (R)-或 (S)-MTPA-Cl, 振荡使其均匀混合, 室温静置 12 h。反应液用硅胶柱 [石油醚-醋酸乙酯 (7:1)] 进行纯化, 得到化合物 1 的 (R)-MTPA 酯 (0.7 mg) 或 (S)-MTPA 酯 (0.6 mg)。化合物 2 的 7-OCH₃, H-1' 和 H-1'' 的 $\Delta\delta_{\text{S}} - \Delta\delta_{\text{R}}$ 分别为 +0.11、+0.08、+0.09、-0.02 (图 2)。2 结构确定为 (S)-5-羟基-7-甲氧基-8-(2-羟基-3-乙氧基-3-甲基丁基)-2H-1-苯并吡喃-2-酮, 命名为橙皮内酯水合物 V。

化合物 3: 白色块状结晶 (甲醇), ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.16 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.59 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-10), 7.15 (1H, s, H-8), 6.95 (1H, dd, $J = 2.4, 1.0$ Hz, H-9), 6.27 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 5.53 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'), 4.92 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 1.80 (3H, s, H-5'), 1.70 (3H, s, H-4'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 161.5 (C-2), 158.3 (C-7), 152.8 (C-5), 149.1 (C-8a), 145.0 (C-10), 140.0 (C-3'), 139.7 (C-4), 119.2 (C-2'), 114.3 (C-6), 112.7 (C-3), 107.7 (C-4a), 105.2 (C-9), 94.4 (C-8), 69.9 (C-1), 26.0 (C-4'), 18.4 (C-5')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 3 为异欧前胡素。

化合物 4: 白色块状结晶 (甲醇), ^1H -NMR (400

MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.34 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.82 (1H, dd, $J = 8.6, 2.4$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 5.44 (2H, qt, $J = 6.5, 1.3$ Hz, H-2'), 5.05 (1H, m, H-6'), 4.57 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 2.08 (4H, m, H-4', 5'), 1.73 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-9'), 1.64 (3H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8'), 1.57 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-10'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 162.2 (C-2), 161.4 (C-7), 155.9 (C-8a), 143.6 (C-4), 142.4 (C-3'), 132.0 (C-7'), 128.8 (C-5), 123.7 (C-6'), 118.5 (C-2'), 113.3 (C-6), 112.9 (C-3), 112.5 (C-4a), 101.6 (C-8), 65.5 (C-1'), 39.6 (C-4'), 26.3 (C-5'), 25.7 (C-8'), 17.8 (C-10'), 16.8 (C-9')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 4 为橙皮油内酯。

化合物 5: 淡黄色油状体, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -18^\circ$ (c 0.1, MeOH)。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.84 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.45 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 7.01 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 6.22 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 3.81 (1H, dd, $J = 7.9, 4.0$ Hz, H-2'), 3.56 (2H, m, H-1''), 3.01 (2H, m, H-1'), 1.30 (3H, s, H-4'), 1.30 (3H, s, H-5'), 1.17 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 163.6 (C-2), 162.5 (C-7), 154.8 (C-8a), 146.3 (C-4), 128.3 (C-5), 117.4 (C-4a), 114.3 (C-8), 113.0 (C-3), 108.9 (C-6), 78.6 (C-3'), 76.7 (C-2'), 57.9 (C-1''), 56.6 (7-OCH₃), 26.2 (C-1'), 22.6 (C-5'), 21.7 (C-4'), 16.4 (C-2'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 5 为 (-)-3'-乙基-橙皮内酯水合物。

化合物 6: 淡黄色结晶 (甲醇), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +14^\circ$ (c 0.1, MeOH)。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.87 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.49 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 7.03 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 6.23 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 4.60 (2H, m, H-4'), 4.37 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 3.12 (2H, m, H-1'), 1.85 (3H, s, H-5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 163.4 (C-2), 162.5 (C-7), 154.6 (C-8a), 148.5 (C-3'), 146.3 (C-4), 128.6 (C-5), 115.8 (C-4a), 114.2 (C-8), 113.1 (C-3), 111.3 (C-4'), 108.9 (C-6), 76.1 (C-2'), 56.6 (7-OCH₃), 30.0 (C-1'), 17.4 (C-5')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 6 为 (+)-2'-羟基-异蛇床子素。

化合物 7: 淡黄色油状体, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +24^\circ$ (c 0.1, MeOH)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (1H, d,

$J = 9.4$ Hz, H-4), 7.50 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 7.02 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 6.24 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 5.13 (1H, dd, $J = 10.7, 2.4$ Hz, H-2'), 3.96 (3H, s, 7-OCH₃), 3.25 (1H, dd, $J = 13.6, 10.7$ Hz, H-1'), 3.08 (1H, dd, $J = 13.6, 2.4$ Hz, H-1'), 1.74 (3H, s, H-2''), 1.33 (3H, s, H-4'), 1.30 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 170.7 (C-1''), 161.3 (C-2), 160.8 (C-7), 153.6 (C-8a), 144.0 (C-4), 127.4 (C-5), 114.8 (C-4a), 113.0 (C-3), 112.8 (C-8), 107.3 (C-6), 79.2 (C-2'), 72.6 (C-3'), 56.3 (7-OCH₃), 26.6 (C-4'), 25.4 (C-5'), 23.4 (C-1'), 20.8 (C-2''). 以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为 (+)-2'-乙酰基-3'-羟基-蛇床子素。

化合物 **8**: 淡黄色油状体, $[\alpha]_D^{19} -26^\circ$ (c 0.1, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.82 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 7.43 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.99 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 3.80 (1H, dd, $J = 9.9, 3.0$ Hz, H-2'), 3.32 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.00 (1H, dd, $J = 13.5, 9.9$ Hz, H-1'), 2.91 (1H, dd, $J = 13.5, 3.0$ Hz, H-1'), 1.30 (3H, s, H-4'), 1.29 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 163.5 (C-2), 162.3 (C-7), 154.5 (C-8a), 146.2 (C-4), 128.3 (C-5), 117.1 (C-4a), 114.2 (C-8), 112.9 (C-3), 108.8 (C-6), 78.7 (C-3'), 76.5 (C-2'), 56.6 (7-OCH₃), 49.8 (3'-OCH₃), 26.1 (C-1'), 21.7 (C-4'), 21.2 (C-5')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 (-)-yuegesin B。

化合物 **9**: 淡黄色结晶 (甲醇), ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.86 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.52 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 7.02 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 6.21 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 4.02 (2H, s, H-1'), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃), 2.89 (1H, hept, $J = 6.9$ Hz, H-3'), 1.21 (3H, s, H-4'), 1.19 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 213.6 (C-2'), 162.9 (C-2), 162.0 (C-7), 154.4 (C-8a), 146.1 (C-4), 129.3 (C-5), 114.2 (C-4a), 113.2 (C-3), 112.7 (C-8), 108.8 (C-6), 56.8 (7-OCH₃), 41.9 (C-3'), 35.6 (C-1'), 18.8 (C-4', 5')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为异橙皮内酯。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末, $[\alpha]_D^{19} -27^\circ$ (c 0.1, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.10 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.39 (1H, s, H-6), 6.05 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.85 (3H, s, 7-OCH₃), 3.58 (1H, dd, $J =$

7.7, 5.2 Hz, H-2'), 2.88 (2H, m, H-1'), 1.27 (3H, s, H-4'), 1.24 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 164.6 (C-2), 163.4 (C-7), 156.7 (C-5), 155.3 (C-8a), 141.9 (C-4), 109.4 (C-3), 107.4 (C-8), 104.5 (C-4a), 95.4 (C-6), 79.1 (C-3'), 74.1 (C-2'), 56.4 (7-OCH₃), 25.8 (C-1'), 25.5 (C-4', 5')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **10** 为 (-)-橙皮内酯水合物 I。

化合物 **11**: 黄色油状体。 $[\alpha]_D^{19} -42^\circ$ (c 0.1, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.77 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.38 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.95 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 6.17 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.93 (3H, s, 7-OCH₃) 3.66 (1H, dd, $J = 9.7, 3.1$ Hz, H-2'), 2.92 (2H, m, H-1'), 1.33 (3H, s, H-5'), 1.32 (3H, s, H-4'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 163.4 (C-2), 162.0 (C-7), 154.2 (C-8a), 146.1 (C-4), 128.2 (C-5), 116.7 (C-8), 113.9 (C-4a), 112.7 (C-3), 108.7 (C-6), 78.6 (C-2'), 73.9 (C-3'), 56.6 (7-OCH₃), 26.1 (C-1'), 25.6 (C-4'), 25.4 (C-5')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为 (-)-橙皮内酯水合物。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 张俊艳, 韩英梅, 常允平. 藤黄属植物的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2012, 27(3): 297-303.
- [2] 李春宇, 张彤, 郭庆华, 等. 大果藤黄乙醇提取物的降血脂与抗氧化性 [J]. 贵州农业科学, 2017, 45(7): 68-73.
- [3] Vo H T, Ngo N T N, Bui T Q, et al. Geranylated tetraoxygenated xanthenes from the pericarp of *Garcinia pedunculata* [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 13: 119-122.
- [4] Ali M Y, Paul S, Tanvir E M, et al. Antihyperglycemic, antidiabetic, and antioxidant effects of *Garcinia pedunculata* in rats [J]. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2017, 2017: 2979760.
- [5] Bhuyan B, Deka T, Rajak P. Assessment of *Garcinia pedunculata* Roxb. role on biological markers in carbon Tetra chloride induced rat model [J]. *Indian J Clin Biochem*, 2020, 35(3): 331-338.
- [6] Sarma R, Kumari S, Elancheran R, et al. Polyphenol rich extract of *Garcinia pedunculata* fruit attenuates the hyperlipidemia induced by high fat diet [J]. *Front Pharmacol*, 2016, 7: 294.
- [7] Lv X, Xin X L, Deng S, et al. Biotransformation of osthole by *Mucor spinosus* [J]. *Process Biochem*, 2012,

- 47(12): 2542-2546.
- [8] Tian D M, Wang F F, Duan M L, *et al.* Coumarin analogues from the *Citrus grandis* (L.) osbeck and their hepatoprotective activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(7): 1937-1947.
- [9] Li Y H, Luo F, Peng S L, *et al.* A new dihydroisocoumarin from the rhizomes of *Notopterygium forbesii* [J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20(9): 860-865.
- [10] Saleem M, Afza N, Anwar M A, *et al.* Aromatic constituents from fruit peels of *Citrus reticulata* [J]. *Nat Prod Res*, 2005, 19(6): 633-638.
- [11] Bishay D, El-Sayyad S, Abd El-Hafiz M, *et al.* Phytochemical study of *Murraya exotica* l. cultivated in egypt ii-coumarins of the leaves [J]. *Bull Pharm Sci Assiut*, 1988, 11(1): 88-104.
- [12] Lin J K, Wu T S. Constituents of flowers of *Murraya paniculata* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1994, 41(2): 213-216.
- [13] 牛艳, 王磊, 黄晓君, 等. 化橘红香豆素类的化学成分 [J]. 暨南大学学报: 自然科学与医学版, 2012, 33(5): 501-505.
- [14] Zhou P, Takaishi Y, Duan H, *et al.* Coumarins and bicoumarin from *Ferula sumbul*: Anti-HIV activity and inhibition of cytokine release [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(6): 689-697.

[责任编辑 王文倩]

• 封面图片介绍 •

石海椒



石海椒 *Reinwardtia indica* Dumort., 小灌木, 高达 1 m。树皮灰色, 无毛, 枝干后有纵沟纹。叶纸质, 椭圆形或倒卵状椭圆形, 长 2~8.8 cm, 宽 0.7~3.5 cm, 先端急尖或近圆形, 有短尖, 基部楔形, 全缘或有圆齿状锯齿, 表面深绿色, 背面浅绿色, 干后表面灰褐色, 背面灰绿色, 背面中脉稍凸; 叶柄长 8~25 mm; 托叶小, 早落。花序顶生或腋生, 或单花腋生; 花有大有小, 直径 1.4~3 cm; 萼片 5, 分离, 披针形, 长约 9~12 mm, 宽约 3 mm, 宿存; 同一植株上的花的花瓣有 5 片有 4 片, 黄色, 分离, 旋转排列, 长 1.7~3 cm, 宽 1.3 cm, 早萎; 雄蕊 5, 长约 13 mm, 花丝下部两侧扩大成翅状或瓣状, 基部合生成环, 花药长约 2 mm, 退化雄蕊 5, 锥尖状, 与雄蕊互生; 腺体 5, 与雄蕊环合生; 子房 3 室, 每室有 2 小室, 每小室有胚珠 1 枚; 花柱 3 枚, 长 7~18 mm, 下部合生, 柱头头状。蒴果球形, 3 裂, 每裂瓣有种子 2 粒; 种子具膜质翅, 翅长稍短于蒴果。花果期 4~12 月, 直至翌年 1 月。

分布于我国湖北、福建、广东、广西、四川、贵州和云南。生于海拔 550~2300 m 的林下、山坡灌丛、路旁和沟坡潮湿处, 常喜生于石灰岩土壤上。印度、巴基斯坦、尼泊尔、不丹、缅甸、泰国北部、越南和印度尼西亚也有分布。花黄, 颇大, 常栽培供观赏。嫩枝、叶入药, 有消炎解毒和清热利尿的功效。