

## 小叶臭黄皮中的苯丙素苷和降类胡萝卜素苷

张建新<sup>1</sup>, 何红平<sup>2</sup>, 沈月毛<sup>2</sup>, 左国营<sup>2</sup>, 郝小江<sup>1,2</sup>

(1. 贵州省中国科学院贵州省天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

**摘要** 从云南西双版纳的小叶臭黄皮(*Clausena excavata* Burm. f.)中分离到三苯丙素苷和两个降类胡萝卜素苷, 他们的结构分别鉴定为4-丙烯基-2,6-二甲氧基苯酚1-O-β-葡萄糖苷, 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚1-O-β-葡萄糖苷, 4-丙基-2,6-二甲氧基苯酚1-O-β-葡萄糖苷, icariside B<sub>1</sub>和B<sub>6</sub>。这五个化合物均为首次从黄皮属植物中首次分离得到。

**关键词** 小叶臭黄皮; 4-丙烯基-2,6-二甲氧基苯酚1-O-β-葡萄糖苷, 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚1-O-β-葡萄糖苷; 4-丙基-2,6-二甲氧基苯酚1-O-β-葡萄糖苷; icariside B<sub>1</sub>

**中图分类号** Q946.83 **文献标识码** A **文章编号** 1003-6563(2005)04-0078-03

## PHENYLPROPANOID AND NOR-ISOPRENOID GLYCOSIDES FROM *CLAUSENA EXCAVATA*

Zhang Jian-xin<sup>1</sup>, He Hong-ping<sup>2</sup>, Shen Yue-mao<sup>2</sup>, Zuo Guo-ying<sup>2</sup>, Hao Xiao-jiang<sup>1,2</sup>

(1. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and the Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002; 2. The State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

**ABSTRACT** Three phenylpropanoid glycoside and two nor-isoprenoid Glycosides, 4-propenyl-2,6-dimethoxyphenol 1-O-β-glucopyranoside, 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol 1-O-β-glucopyranoside, 4-propyl-2,6-dimethoxyphenol 1-O-β-glucopyranoside, icariside B<sub>1</sub> and icariside B<sub>6</sub> were isolated from *C. excavata*. They were firstly isolated from the genus of *Clausena*.

**KEY WORDS** *clausena excavata*; 4-propenyl-2,6-dimethoxyphenol 1-O-β-glucopyranoside; 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol 1-O-β-glucopyranoside; 4-propyl-2,6-dimethoxyphenol 1-O-β-glucopyranoside; icariside B<sub>1</sub>

### 1 引言

小叶臭黄皮(*Clausena excavata* Burm. f.)系芸香科(Rutaceae)黄皮属植物,主要分布于越南、老挝、柬埔寨、缅甸、印度和我国南方地区。其根、叶入药,用于治疗感冒发烧,痢疾,肠炎,尿道感染

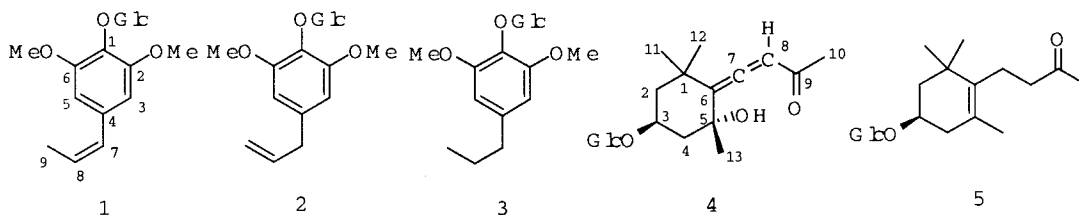
等<sup>[1]</sup>。据报道黄皮属植物含香豆素<sup>[2]</sup>、生物碱<sup>[3-5]</sup>、四降三萜等<sup>[6]</sup>。我们研究了云南西双版纳的小叶臭黄皮的化学成分<sup>[2,6]</sup>。本文报道从小叶臭黄皮中分离得到的苯丙素成分和两个降类胡萝卜素苷:4-丙烯基-2,6-二甲氧基苯酚1-O-β-葡萄糖苷(1),4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚1-O-β-葡萄糖苷(2),4-丙基-2,6-二甲氧基苯

收稿日期:2005-10-13

基金项目:国家自然科学基金资助课题(No.30200350)。

作者简介:张建新(1955-),男,贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室副研究员,从事核磁共振分析测试研究。

酚 1-O-β-葡萄糖苷(3), icariside B<sub>1</sub>(4) 和 icariside B<sub>6</sub>(5)。



## 2 结果与讨论

在化合物 1 的氢谱中, 1.83 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz), 6.22 (1H, dd,  $J = 6.0, 11.2$  Hz) 和 6.27 (1H, d,  $J = 11.2$  Hz) 表明该化合物含有丙烯基。氢谱信号 · 6.66 (2H, s) 和碳谱数据 (104.1d, 133.1s, 135.4s 和 152.6s) 表明 1 含有一对称取代的芳环。HMBC 中, H 6.27 与 · C 18.1q, 104.1d, 124.8d 和 133.1s 远程相关; H 6.22 与 C 18.1q, 130.7d, 133.1s 远程相关, 说明丙烯基连在芳环的 C-1 位 (133.1)。氢谱中, · 6.22 (1H, dd, 6.0,  $J = 11.2$  Hz) 和 6.27 (1H, d,  $J = 11.2$  Hz) 的信号表明丙烯基的双键为顺式。此外, 碳谱中, C 102.6s, 77.2d, 76.5d, 74.2d, 69.9d 和 60.9t 的一组碳信号说明化合物 1 为一葡萄糖甙。HMBC 中, H 4.91 (d, 4.4) 与 C 135.4 (C-4) 远程相关, 显示出葡萄糖的 C-1' 位连在 C-4 位。因此, 化合物 1 鉴定为 4-丙烯基-2,6-二甲氧基苯酚 1-O-β-葡萄糖苷。

## 3 实验部分

### 3.1 材料及仪器

植物样品于 1997 年采自云南省西双版纳, 经中科院云南省西双版纳植物园王洪副研究员鉴定为 *Clausena excavata*。MS 用 VG-Autospec-3000 质谱仪测定。NMR 谱用 INOVA-400 型核磁共振仪测定 (TMS 为内标)。

### 3.2 化合物分离

小叶臭黄皮风干的枝叶 (地上部分) 6.0kg 粉碎后用 90% 乙醇回流提取三次, 浓缩得棕色浸膏, 分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇和水提取。正丁醇部分 58g 反复经硅胶柱层析、葡聚糖凝胶 LH-20 和 RP-18 柱层析得到化合物 1~5。

4-丙烯基-2,6-二甲氧基苯酚 1-O-β-葡

萄糖苷(1),  $FAB^-$ : 355  $[M-1]^-$ ,  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz): 6.66 (2H, s, H-3, H-5), 6.27 (1H, d, 11.2, H-7), 6.22 (1H, dt, 11.2, 6.0, H-8), 1.83 (3H, d, 6.0, H-9), 3.72 (6H, s, OMe-2, OMe-6), 4.91 (1H, d, 6.4, H-1');  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz): 136.3 (C-1), 152.6 (C-2, C-6), 104.1 (C-3, C-5), 133.1 (C-4), 130.7 (C-7), 124.8 (C-8), 18.1 (C-9), 102.6 (C-1'), 74.1 (C-2'), 76.5 (C-3'), 69.9 (C-4'), 77.2 (C-5'), 60.9 (C-6'), 56.3 (OMe-2, OMe-6)。NMR 数据与文献<sup>[7]</sup>报道的一致。

4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚 1-O-β-葡萄糖苷(2): EIMS (70 eV)  $m/z$  (%):  $FAB^-$ : 355  $[M-1]^-$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz): 6.30 (2H, s, H-3, H-5), 3.33 (2H, H-7), 5.99 (1H, H-8), 5.13 (1H, d, 16.8, H-8), 5.06 (1H, m, H-8), 3.75 (6H, s, OMe-2, OMe-6), 4.89 (1H, d, 6.8, H-1');  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz): 135.4 (C-1), 152.7 (C-2, C-6), 106.6 (C-3, C-5), 133.6 (C-4), 39.7 (C-7), 137.5 (C-8), 115.9 (C-9), 102.7 (C-1'), 74.2 (C-2'), 76.5 (C-3'), 69.9 (C-4'), 77.2 (C-5'), 60.9 (C-6'), 56.3 (OMe-2, OMe-6)。化合物苷元的 NMR 数据与文献<sup>[8]</sup>报道的一致。

4-丙基-2,6-二甲氧基苯酚 1-O-β-葡萄糖苷(3),  $FAB^-$ : 357  $[M-1]^-$ ;  $^{13}C$  NMR ( $C_5D_5N$ , 100 MHz): 138.0 (C-1), 153.8 (C-2, C-6), 107.2 (C-3, C-5), 134.6 (C-4), 45.2 (C-7), 30.3 (C-8), 29.8 (C-9), 105.2 (C-1'), 76.1 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.7 (C-5'), 62.7 (C-6'), 56.7 (OMe-2, OMe-6)。

Icariside B<sub>1</sub>(4),  $FAB^+$ : 387;  $FAB^-$ : 385;  $^1H$  NMR ( $C_5D_5N$ , 400 MHz): 4.99 (1H, m, H-3),

5.88 (1H, s, H-8), 2.18 (3H, s, H-10), 1.46 (3H, s, H-11), 1.06 (3H, s, H-12), 1.48 (3H, s, H-13), 5.11 (d, 7.6, H-1');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 100 MHz): 36.3 (C-1), 48.1 (C-2), 72.0 (C-3), 47.2 (C-4), 71.3 (C-5), 119.9 (C-6), 209.6 (C-7), 100.5 (C-8), 197.6 (C-9), 26.4 (C-10), 29.2 (C-11), 32.0 (C-12), 31.1 (C-13), 103.2 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.7 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.9 (C-6')。更加 2D-NMR 修正了碳谱中 C-2 和 C-4, C-7 和 C-9 归属, 其余归属与文献<sup>[9]</sup>一致。

Icariside B<sub>1</sub> (5), FAB<sup>-</sup>: 371;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz): 38.7 (C-1), 47.3 (C-2), 73.2 (C-3), 39.7 (C-4), 126.1 (C-5), 137.5 (C-5), 22.9 (C-7), 45.0 (C-8), 211.6 (C-9), 29.7 (C-10), 19.9 (C-11), 28.7 (C-12), 30.0 (C-13), 102.3 (C-1'), 78.0 (C-2'), 75.1 (C-3'), 77.8 (C-4'), 71.6 (C-5'), 62.7 (C-6')。NMR 数据与文献<sup>[10]</sup>报道的一致。

## 参考文献

- [1] 吴征镒. 云南植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1995
- [2] Wu T S, Huang S C, Wu P L. Carbazole-pyranocoumarin dimer and binary carbazole alkaloid from *Clausena excavata* [J]. *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37 (43): 7819-7822
- [3] Ngadjui B T, Ayafor J F, Sondengam B L, et al. Prenylated coumarins from the leaves of *Clausena anisata* [J]. *J. Nat. Prod.*, 1989, 52 (2): 243-247
- [4] He H P, Shen Y M, He Y N, et al. Six New O-terpenoidal Coumarins from *Clausena excavata* [J]. *Heterocycles*, 2000, 53 (9): 2067-2070
- [5] Ito C, Itogawa M, Katsuno S, et al. Chemical constituents of *Clausena excavata*: Isolation and structure elucidation of novel furanone-coumarins with inhibitory effects for tumor-promotion [J]. *J. Nat. Prod.*, 2000, 63 (9): 1218-1224
- [6] He H P, Zhang J X, Shen Y M, et al. Tetranortriterpenoids from *Clausena excavata* [J]. *Helv. Chim. Acta.*, 2002, 85 (2): 671-677
- [7] Kiem P V, Minh C V, Dat N T, et al. Two new phenylpropanoid glycosides from the stem bark of *Acanthopanax trifoliatum* [J]. *Archives of Pharmacol Research*, 2003, 26 (12), 1014-1017
- [8] Shibuya M, Abe K, Nakahashi Y, et al. Phenolic components from leaf oil of *Illicium anisatum* L. *Chem. Pharm. Bull.*, 1978, 26 (9), 2671-2673
- [9] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (MIQ.) Nakai. I [J]. *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35 (3): 1109-1117
- [10] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (MIQ.) Nakai. III [J]. *Chem. Pharm. Bull.*, 1988, 36 (7): 2475-2484