

紫丁香树枝化学成分研究

赵明, 韩晶, 吕嵩岩, 张树军*

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究紫丁香 *Syringa oblata* 树枝的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和高效液相色谱等进行分离纯化, 通过薄层色谱及波谱数据分析进行结构鉴定。结果 分离得到了 20 个化合物, 分别鉴定为橄榄苦苷 (1)、(8*E*)-ligstroside (2)、对羟基苯乙醇乙酸酯 (3)、4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲醛 (4)、对羟基苯乙醇 (5)、3, 5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛 (6)、3, 4-亚甲基二氧苯酚 (7)、(+)-pinoresinol (8)、芹菜素 (9)、2-(3, 4-二羟基) 苯乙醇乙酸酯 (10)、(+)-丁香树脂酚 (11)、落叶松脂醇 (12)、落叶松脂醇-9-乙酸酯 (13)、丁香苦苷 (14)、丁香素 (15)、(9*R*)-9-*O*-methylcubebin (16)、胡萝卜苷 (17)、(9*S*)-9-*O*-methylcubebin (18)、4, 4', 8, 9-四羟基-3, 3'-二甲氧基-7, 9'-单环氧木脂素 (19)、4, 4'-二羟基-3, 3', 5-三甲氧基双四氢呋喃木脂素 (20)。结论 化合物 4、6、7、13、16、18~20 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 紫丁香; 橄榄苦苷; 丁香素; 丁香苦苷; 落叶松脂醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)02-0251-04

Study on chemical constituents in twigs of *Syringa oblata*

ZHAO Ming, HAN Jing, LV Song-yan, ZHANG Shu-jun

Institute of Chemistry and Chemistry Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Key words: *Syringa oblata* Lindl.; oleuropein; syringin; syringopicroside; lariciresinol

紫丁香 *Syringa oblata* Lindl. 为木犀科丁香属植物, 以叶入药, 具有抗菌消炎、保肝利胆等功效, 临床广泛用于治疗脾胃湿寒、心腹冷痛、风湿痛、肾虚等。由于紫丁香作为观赏植物被广泛种植, 大量的树枝被修剪, 资源未得到良好利用。研究表明, 紫丁香树皮和树枝中都含有大量的橄榄苦苷^[1-3], 最高可达 7.6 mg/g。为进一步开发利用紫丁香植物资源, 本课题组对紫丁香树枝的化学成分进行了研究, 从中分离得到了 20 个化合物, 分别鉴定为橄榄苦苷 (oleuropein, 1)、(8*E*)-ligstroside (2)、对羟基苯乙醇乙酸酯 (*p*-hydroxyphenyl acetate, 3)、4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲醛 (4-hydroxyl-3, 5-dimethoxybenzaldehyde, 4)、对羟基苯乙醇 (*p*-hydroxyphenylethanol, 5)、3, 5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛 (3, 5-dimethoxy-4-hydroxyl cinamaldehde, 6)、3, 4-亚甲基二氧苯酚 (3, 4-methylenedioxyphenol, 7)、(+)-pinoresinol (8)、芹菜素 (5, 7, 4'-trihydroxyl flavanone, 9)、2-(3, 4-二羟基) 苯乙醇乙酸酯 [2-(3, 4-dihydroxylphenyl)-ethyl acetate, 10]、(+)-丁香树脂

酚 [(+)-syringaresinol, 11]、落叶松脂醇 (lariciresinol, 12)、落叶松脂醇-9-乙酸酯 (lariciresinol acetate, 13)、丁香苦苷 (syringopicroside, 14)、丁香素 (syringin, 15)、(9*R*)-9-*O*-methylcubebin (16)、胡萝卜苷 (17)、(9*S*)-9-*O*-methylcubebin (18)、4, 4', 8, 9-四羟基-3, 3'-二甲氧基-7, 9'-单环氧木脂素 (4, 4', 8, 9-tetrahydroxyl-3, 3'-dimethoxy-7, 9'-monoepoxy lignin, 19)、4, 4'-二羟基-3, 3', 5-三甲氧基双四氢呋喃木脂素 (4, 4'-dihydroxyl-3, 3', 5-trimethoxy bisepoxy lignan, 20), 其中化合物 4、6、7、13、16、18~20 为首次从该植物中分离得到。

1 材料与仪器

X-6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Bruker AM-400 型核磁共振波谱仪 (TMS 为内标); 高效液相色谱仪: HITACHI L-7100, GL Sciences Inc. Inertsil PREP-ODS (250 mm×10 mm) 不锈钢柱; 青岛海洋化工厂产柱色谱用硅胶 (200~300 目), 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂产品, 有机试剂为国药集团上海试剂厂产品。

收稿日期: 2011-09-12

基金项目: 教育部留学回国基金项目 (2005383)

*通讯作者 张树军 E-mail: shjzhang2005@126.com

紫丁香树枝 2007 年 4 月 15 日采于齐齐哈尔大学校园内, 放置室内阴干, 经齐齐哈尔大学生物系沙伟教授鉴定为紫丁香 *Syringa oblata* Lindl.。

2 提取与分离

将干燥的紫丁香树枝 4.75 kg, 用无水乙醇 17 L 浸泡 3 d, 滤过, 重复 3 次, 合并浸泡液, 浓缩, 加水约 500 mL 混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 浓缩得石油醚萃取物 18.5 g、醋酸乙酯萃取物 18.8 g、正丁醇萃取物 16.0 g。

将醋酸乙酯萃取物(18.8 g)用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(8:2、4:6)、醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇(5:5)、甲醇进行洗脱, TLC 跟踪分析, 合并相同馏份得到 8 个部分。将各部分经多次硅胶柱色谱和高效液相色谱进一步分离纯化得化合物 **1** (1.0 g)、**2** (87.2 mg)、**3** (68.4 mg)、**4** (13.6 mg)、**5** (70.1 mg)、**6** (4.2 mg)、**7** (5.1 mg)、**8** (9.8 mg)、**9** (3.4 mg)、**10** (5.9 mg)、**11** (5.1 mg)、**12** (12.0 mg)、**13** (4.1 mg)、**14** (24.6 mg)、**16** (7.2 mg)、**18** (5.2 mg)、**19** (3.6 mg)、**20** (7.8 mg)。正丁醇萃取物 16.0 g, 用硅胶柱色谱分离, 依次用醋酸乙酯-甲醇、甲醇梯度洗脱, 得 7 个组分, 各部分经多次硅胶柱色谱和高效液相色谱进一步分离纯化得化合物 **15** (3.7 g)、**17** (78.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色固体 (EtOAc), mp 106.5~109.6 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.50 (1H, s, H-3), 6.68 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-5''), 6.65 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2''), 6.54 (1H, dd, *J* = 7.6, 2.4 Hz, H-6''), 6.07 (1H, q, *J* = 7.2 Hz, H-8), 5.90 (1H, s, H-1), 4.82 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 4.10, 4.22 (2H, dt, *J* = 10.7, 7.0 Hz, H-α), 3.96 (1H, dd, *J* = 9.0, 4.8 Hz, H-5), 3.72 (3H, s, 11-OCH₃), 3.50~3.00 (6H, m, Glc-H), 2.75 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-β), 2.71 (1H, dd, *J* = 1.2, 4.8 Hz, H-6b), 2.43 (1H, dd, *J* = 14.2, 9.2 Hz, H-6a), 1.65 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-10)。光谱数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为橄榄苦苷。

化合物 **2**: 淡黄色固体粉末 (MeOH), mp 96.1~99.5 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.45 (1H, s, H-3), 7.02 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2'', 6''), 6.65 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3'', 5''), 5.96 (1H, q, *J* = 7.0 Hz, H-8), 5.91 (1H, brs, H-1), 4.80 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'), 4.16 (2H, m, H-α), 3.87 (1H, dd, *J* = 11.8, 6.7 Hz, H-5), 3.86 (3H, s, 11-OCH₃), 3.21~3.19 (5H, m,

Glc-H), 3.08 (1H, m, H-2'), 2.73 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-β), 2.66 (1H, dd, *J* = 14.5, 6.7 Hz, H-6b), 2.42 (1H, dd, *J* = 14.5, 11.8 Hz, H-6a), 1.66 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-10)。光谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 (8*E*)-ligstroside。

化合物 **3**: 浅黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.08 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.77 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3, H-5), 4.24 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.86 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.04 (3H, s)。以上数据与 SDBS 数据库标准图谱对照, 鉴定化合物 **3** 为对羟基苯乙醇乙酸酯。

化合物 **4**: 白色粉末, 有芳香气味。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.83 (1H, s), 7.16 (2H, s), 6.04 (1H, s, 4-OH), 3.98 (6H, s)。以上数据与 SDBS 数据库标准图谱对照, 鉴定化合物 **4** 为 4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲醛。

化合物 **5**: 白色固体 (石油醚-丙酮), mp 82.9~84.1 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.10 (1H, s), 7.10 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.65 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 4.55 (2H, d, *J* = 5.2 Hz), 3.51 (2H, dd, *J* = 7.2, 5.2 Hz), 2.59 (2H, t, *J* = 7.2 Hz)。以上数据与 SDBS 数据库标准图谱对照, 鉴定化合物 **5** 为对羟基苯乙醇。

化合物 **6**: 白色粉末 (EtOAc), mp 104~106 °C, 有芳香气味。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.66 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.39 (1H, d, *J* = 16.0 Hz), 6.80 (2H, s), 6.61 (1H, dd, *J* = 16.0, 8.0 Hz), 3.96 (6H, s)。光谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为 3, 5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛。

化合物 **7**: 浅黄色油状物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.71 (1H, dd, *J* = 2.8, 8.0 Hz), 6.59 (1H, s), 6.58 (1H, s), 5.93 (2H, s)。以上数据与 SDBS 数据库标准图谱对照, 鉴定化合物 **7** 为 3, 4-亚甲基二氧苯酚。

化合物 **8**: 无色固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.89 (2H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2, 2'), 6.88 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, *J* = 2.4, 8.4 Hz, H-6, 6'), 4.74 (2H, d, *J* = 4.0 Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.87 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.10 (2H, m, H-8, 8')。光谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **8** 为 (+)-pinoselinol。

化合物 **9**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.93 (1H, s, 5-OH), 7.89 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.13 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6)。光谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **9** 为芹菜素。

化合物 **10**: 浅黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.79 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.74 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.64 (1H, dd, J = 8.8, 2.0 Hz), 4.23 (2H, t, J = 7.2 Hz), 2.82 (2H, t, J = 7.2 Hz), 2.04 (3H, s)。以上数据与 SDBS 数据库标准图谱对照, 鉴定化合物 **10** 为 3, 4-二羟基苯乙醇乙酸酯。

化合物 **11**: 白色晶体(EtOAc), mp 173.1~175.0 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.59 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.73 (2H, d, J = 3.6 Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, dd, J = 8.0, 6.0 Hz, H-9a, 9'a), 3.91 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.90 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.09 (2H, m, H-8, 8')。光谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **11** 为(+)-丁香树脂酚。

化合物 **12**: 白色粉末(EtOAc), mp 154.5~156.0 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.86 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.86 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.85 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.81 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.70 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6'), 6.68 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 4.78 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7), 4.05 (1H, dd, J = 8.4, 6.8 Hz, H-9'b), 3.91 (1H, m, H-9b), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (1H, dd, J = 8.4, 6.8 Hz, H-9'a), 3.78 (1H, m, H-9a), 2.91 (1H, dd, J = 13.6, 4.2 Hz, H-7'b), 2.73 (1H, m, H-8'), 2.55 (1H, dd, J = 13.6, 4.2 Hz, H-7'a), 2.41 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.6 (C-4), 146.5 (C-4'), 145.0 (C-3), 144.0 (C-3'), 134.8 (C-1), 132.3 (C-1'), 121.2 (C-6'), 118.7 (C-6), 114.4 (C-5'), 114.2 (C-5), 111.2 (C-2'), 108.3 (C-2), 82.8 (C-7), 72.9 (C-9'), 60.9 (C-9), 55.9 (3,3'-OCH₃), 55.6 (C-8), 42.4 (C-8'), 32.8 (C-7')。光谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **12** 为落叶松脂醇。

化合物 **13**: 白色粉末(EtOAc), mp 156.2~157.0 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.92~6.75 (4H, m), 6.67 (2H, m), 4.76 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7), 4.36 (1H, dd, J = 11.2, 7.2 Hz, H-9a), 4.18 (1H, dd, J = 11.2, 7.2 Hz, H-9b), 4.06 (1H, dd, J = 8.4, 6.4 Hz, H-9'b), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.73 (1H, dd, J = 8.4, 6.8 Hz, H-9'a), 2.83 (1H, dd, J = 13.6, 5.2 Hz, H-7'b), 2.73 (1H, m, H-8'), 2.54 (2H, m, H-7'a, 8), 2.01 (3H, s, -OAc); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 171.0 (-OAc), 146.6 (C-4), 146.5 (C-4'), 145.1 (C-3), 144.1 (C-3'), 134.3 (C-1), 131.9 (C-1'), 121.1 (C-6'), 118.9 (C-6), 114.5 (C-5'), 114.2 (C-5),

108.3 (C-2), 83.1 (C-7), 72.8 (C-9'), 62.7 (C-9), 56.0 (3, 3'-OCH₃), 49.0 (C-8), 42.5 (C-8'), 33.3 (C-7'), 20.9 (-OAc)。该化合物在碱性条件下水解得化合物 **12**, 故鉴定化合物 **13** 为落叶松脂醇-9-乙酸酯。

化合物 **14**: 白色粉末(EtOAc), mp 106.5~109.6 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.36 (1H, s, H-3), 7.03 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2'', 6''), 6.68 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3'', 5''), 5.54 (1H, d, J = 3.2 Hz, 4''-OH), 4.49 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.16 (2H, m, H- α), 3.75~2.90 (6H, m, Glc-H), 2.92 (1H, m, H-5), 2.78 (2H, t, J = 6.8 Hz, H- β), 2.54 (1H, m, H-8), 2.47 (1H, m, H-9), 2.30 (1H, m, H-6a), 1.94 (1H, m, H-6b), 1.05 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-10)。光谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **14** 为丁香苦苷。

化合物 **15**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.73 (2H, s, H-2, 6), 6.46 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.33 (1H, dt, J = 16.0, 5.5 Hz, H-8), 4.89 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 4.10 (2H, m, H-9), 3.76 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.57 (1H, dd, J = 11.2, 2.5 Hz, H-6'b), 3.40 (1H, m, H-6'a), 3.18 (2H, m, H-2', 3'), 3.12 (1H, m, H-4'), 3.03 (1H, m, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.7 (C-2, 6), 133.8 (C-1), 132.6 (C-4), 130.2 (C-8), 128.4 (C-7), 104.5 (C-3,5), 102.5 (C-1'), 77.2 (C-3'), 76.5 (C-5'), 74.2 (C-2'), 69.9 (C-4'), 61.4 (C-9), 60.9 (C-6'), 56.3 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **15** 为丁香素。

化合物 **16**: 无色固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.80 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.59 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.54 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.50 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.42 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 4.72 (1H, s, H-9), 4.01 (1H, dd, J = 8.8, 7.2 Hz, H-9'a), 3.81 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.65 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-9'b), 3.31 (3H, s, 9-OCH₃), 2.69 (1H, dd, J = 13.6, 7.6 Hz, H-7a), 2.54 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-7'), 2.40 (1H, dd, J = 13.6, 8.0 Hz, H-7b), 2.14 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.5 (C-3'), 146.4 (C-3), 144.0 (C-4'), 143.8 (C-4), 132.5 (C-1'), 131.6 (C-1), 121.6 (C-6'), 121.2 (C-6), 114.0 (C-2'), 111.1 (C-2), 111.0 (C-5'), 110.0 (C-5), 100.0 (C-9), 72.2 (C-9'), 55.7 (4, 4'-OCH₃), 54.7 (9-OCH₃), 52.3 (C-8), 45.8 (C-8'), 39.3 (C-7), 38.7 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **16** 为 (9*R*)-9-*O*-methylcubebin。

化合物 **17**: 白色粉末 (MeOH), mp 277.0~279.0 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.35 (1H, dd, *J* = 5.2, 2.0 Hz, H-6), 4.23 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 3.52 (1H, tt, *J* = 8.4, 4.4 Hz, H-3), 3.70~2.98 (6H, m), 2.29~1.03 (29H, m), 0.96 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-21), 0.84 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 0.65 (3H, s, H-18)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **17** 为胡萝卜苷。

化合物 **18**: 淡黄色固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.82 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5, 5'), 6.68 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6'), 6.67 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2'), 6.64 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.60 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 4.66 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, H-9), 3.99 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-9'a), 3.86 (6H, s, 3,3'-OCH₃), 3.59 (1H, dd, *J* = 8.0, 6.8 Hz, H-9'b), 3.32 (3H, s, 9-OCH₃), 2.75 (1H, dd, *J* = 10.8, 2.8 Hz, H-7a), 2.72 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-7'a), 2.53 (1H, dd, *J* = 10.8, 5.2 Hz, H-7b), 2.41 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-7'b), 2.39 (1H, m, H-8'), 2.01 (1H, m, H-8)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **18** 为 (9*S*)-9-*O*-methylcubebin。

化合物 **19**: 白色固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.93 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 6.92 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.86 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.80 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.71 (2H, m, H-2', 6'), 4.93 (1H, s, H-7), 4.20 (1H, dd, *J* = 8.8, 6.4 Hz, H-9'a), 3.85 (1H, d, *J* = 11.6 Hz, H-9a), 3.75 (1H, dd, *J* = 8.8, 4.4 Hz, H-9'b), 3.63 (1H, d, *J* = 11.6 Hz, H-9b), 3.08 (1H, dd, *J* = 12.8, 3.6 Hz, H-7'a), 2.66 (1H, m, H-8'), 2.46 (1H, t, *J* = 12.8 Hz, H-7'b)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **19** 为 4, 4', 8, 9-四羟基-3, 3'-二甲氧基-7, 9'-单环氧木脂素。

化合物 **20**: 白色固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.90 (1H, brs, H-2''), 6.90 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5''), 6.83 (1H, brd, *J* = 8.0 Hz, H-6''), 6.59 (2H, s, H-2', 6'), 4.75 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-7), 4.72 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, H-7'), 4.27 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.91 (9H, s, 3, 3', 5-OCH₃), 3.89 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.11 (2H, m, H-8, 8')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **20** 为 4, 4'-二羟基-3, 3', 5-三甲氧基双四氢呋喃木脂素。

4 讨论

对比紫丁香树皮的化学成分^[1-2], 采集时间基本相同 (均为 4 月) 的紫丁香树枝中橄榄苦苷的量高

达新鲜树皮量的 1.4%, 而干燥树枝中仅含 0.2 mg/g, 明显减少, 但树枝中丁香素的量高达 0.8 mg/g, 该结果表明, 树枝中的主要成分为丁香素、橄榄苦苷及多种苯丙素类成分。

参考文献

- [1] 张树军, 张军锋, 王金兰. 紫丁香树皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(11): 1624-1626.
- [2] 张军锋, 焦 华, 王金兰, 等. 紫丁香树皮的化学成分研究 II [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(4): 617-619.
- [3] 尉小慧, 张淑霞, 翟卫峰, 等. RP-HPLC 同时测定不同采集地紫丁香树枝中丁香苷和橄榄苦苷的含量 [J]. 中国药理学杂志, 2009, 44(3): 176-178.
- [4] Park H, Lee K, Sohn C, *et al.* Studies on constituents with cytotoxic activity from the stem bark of *Syringa velutina* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(7): 1029-1031.
- [5] Machida K, Kaneko A, Miyasa T. Five new iridoid glycosides from the leaves of *Syringa reticulata* (Blume) Hara [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(4): 493-497.
- [6] Dawidar A M, Ezmiriy S T, Abdel M M, *et al.* New stilbene carboxylic acid from *Convolvulus hystrix* [J]. *Pharmazie*, 2000, 55(11): 848-849.
- [7] 周立新, 丁 怡. 水蜡树化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(9): 541-545.
- [8] 陈腾飞, 萧 伟, 李 成, 等. 二至丸处方提取物化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 447-449.
- [9] Abe F, Yamauchi T. 9-Hydroxypinoresinol, 9-hydroxy-medioresinol and related lignans from *Allamanda nerifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27: 575-577.
- [10] Xie L H, Teruaki A. Biotransformation of pinoresinol diglucoside to mammalian lignans by human intestinal microflora and isolation of *Enterococcus faecalis* strain PDG-1 responsible for the transformation of (+)-pinoresinol to (+)-lariciresinol [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(5): 508-515.
- [11] 王金兰, 章钢峰, 董丽巍, 等. 紫丁香籽外壳的化学成份研究 [J]. 中草药, 2010, 41(10): 1598-1601.
- [12] Masatake N, Yasuhiko I, Wu Y H, *et al.* Two new phenylpropanoid glycosides from *Wikstroemia sikokana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(3): 1158-1161.
- [13] Marco A J, Sanz C F, Morante D. Tricyclic sesquiterpenes from *Artemisia chamaemelifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 837-844.
- [14] Shengmin S, Hiroe K. Sphingolipid and other constituents from almond nuts (*Prunus amygdalus* Batsch) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 4709-4712.
- [15] Tan X R, Jakupovic J, Jia J Z. Aromatic constituents from *Vladimiria souliei* [J]. *Planta Med*, 1990, 56: 475-477.
- [16] Li N, Wu J L, Hasegawa T, *et al.* Bioactive lignans from *Peperomia duclouxii* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(4): 544-548.