

# 小蜡树化学成分的研究

广西中医学院药理学系(南宁 530001) 蓝树彬\* 思秀玲 韦松 许学健 马胜\*\*

**摘要** 从小蜡树的嫩茎叶中分得4个结晶性成分,经理化常数测定和波谱分析,鉴定为甘露醇(I),卅二烷(II), $\beta$ -谷甾醇(III)和山奈甙(IV)。均为首次从该植物中分得。

**关键词** 小蜡树 甘露醇 山奈甙

小蜡树系木犀科女贞属植物 *Ligustrum sinensis* Lour., 别名山指甲、小叶女贞、冬青等。分布于长江以南各省,野生于山地、路旁或沟边;也有栽培,常作庭院绿篱用。以根、叶入药,有清热解毒,消肿止痛之功效<sup>[1,2]</sup>。广西民间常以其新鲜嫩茎叶捣烂敷于小伤口上,以防止感染。轻度口腔炎症取嫩叶数片嚼含。关于其化学成分文献记载其全草含生物碱、黄酮甙、甾醇、香豆素和树脂等<sup>[1]</sup>。但未见有化学成分的研究报道。鉴于其资源丰富,似具开发价值,故进行了化学成分研究。本文报道其嫩茎叶中D-甘露醇(D-mannitol, I)、正卅二烷(n-dotriacotane, II)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, III)和山奈甙(kaempferitrin, IV)的分离和鉴定。

## 1 仪器和材料

熔点用 X<sub>1</sub> 型显微熔点测定仪测定,温度计未经校正。紫外光谱用 UV-260 型紫外分光光度计测定;红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定;<sup>1</sup>HNMR 和<sup>13</sup>CNMR 用 FX-90Q 型和 Bruker AM-500 型测定, TMS 为内标, DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂;柱层和薄层硅胶均为青岛海洋化工厂产品;聚酰胺为中国人民解放军八三三〇五部队 701 厂产品。药材采自广西中医学院校园内,并经鉴定。

## 2 提取和分离

小蜡树嫩茎叶粗粉 3.3kg 以 95%乙醇渗漉提取,醇液减压浓缩至小体积,放置,有

细针状结晶析出,过滤得 A 部分。滤液继续浓缩成稠膏(879g),加适量水使稠膏混悬,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃取,蒸去溶剂后分别得 B 部分(164g)、C 部分(10.5g)和 D 部分(108g)。A 部分用 95%乙醇重结晶,得无色针状结晶 18.2g(晶 I),得率 0.55%。B 部分进行硅胶柱层析,用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, TLC 检测,石油醚洗脱部分,第 18~22 流份合并浓缩析出颗粒状结晶,石油醚重结晶得无色颗粒状结晶 0.15g(晶 II), 9:1 洗脱部分第 42~60 流份合并浓缩析出结晶,乙醇重结晶,得无色针状结晶 0.35g(晶 III)。D 部分 30g 进行聚酰胺柱层析,以不同浓度乙醇洗脱, 50%乙醇洗脱部分经乙醇重结晶得淡黄针晶 0.2g(晶 IV)。

## 3 鉴定

晶 I: 无色针状结晶,易溶于水、溶于乙醇, mp168~170°C (EtOH), 苯胺-邻苯二甲酸反应阳性,与 D-甘露醇已知品共薄层层析 R<sub>f</sub> 值一致,混合熔点不下降, IR 光谱完全一致;常法乙酰化,乙酰化物 mp120~122°C。故确定晶 I 为 D-甘露醇。

晶 II: 白色颗粒结晶,易溶于石油醚, mp55~57°C, IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2945, 2913, 1456, 1380, 726。MS m/z: 450(M<sup>+</sup>), 409, 310, 267, 253, 211, 183, 169, 155, 71(100)。与文献<sup>[3]</sup>数据基本一致。故确定为正卅二烷。

晶 III: 无色针状结晶,溶于氯仿、难溶于

\* Address: Lan Shubin, Department of Pharmacy, Guangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nan-ning

\*\* 本系毕业实习生

水。mp139~140°C (EtOH), L-B 反应阳性。常法乙酰化, 乙酰化物 mp128~129°C。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3425 (OH), 2960, 1642, 1461, 1375, 1047, 958; MS  $m/z$ : 4. 4 ( $M^+$ )。上列数据与已知品数据一致, 故确定为  $\beta$ -谷甾醇。

晶 IV: 为微黄色针晶, mp188~190°C, (EtOH), 盐酸-镁粉反应呈紫红色,  $\alpha$ -萘酸试验阴性, 提示为黄酮甙。UV  $\lambda_{\text{max}}$  nm, MeOH: 229 (sh), 264, 344; 加 NaOMe: 222, 243 (sh), 274, 382; 加  $\text{AlCl}_3$ : 235, 274, 299 (sh), 345, 399; 加  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$ : 234, 274, 297 (sh), 340, 397; 加 NaOAc: 225, 264, 366; 加 NaOAc/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 225, 265, 346。与文献<sup>(4)</sup>报道的山奈甙一致。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3380 (缔合 OH), 2980 (C-CH<sub>3</sub>), 1651 (C=C-CO-C=C-), 1597, 1487 (Ar-), 1273 (Ar-OH), 892 (1, 2, 3, 5 取代 Ar), 813 (1, 4 取代 Ar), 与文献<sup>(4)</sup>报道一致。<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm: 0. 82 (3H, d, J = 6. 5 Hz, C<sub>3</sub>-O-rha-CH<sub>3</sub>), 1. 05 (3H, d, J = 6. 5 Hz, C<sub>7</sub>-O-rha-CH<sub>3</sub>), 3. 3~4. 0 (8H, m, rha 的 H), 5. 31 (1H, d, J = 2 Hz, C<sub>3</sub>-O-rha-C<sub>1</sub>-H), 5. 48 (1H, d, J = 2 Hz, C<sub>7</sub>-O-rha-C<sub>1</sub>-H), 6. 48 (1H, d, J = 2 Hz, C<sub>6</sub>-H), 6. 80 (1H, d, J = 2 Hz, C<sub>8</sub>-H), 6. 95 (2H, d, J = 9 Hz, C<sub>3', 5'</sub>-H), 7. 85 (2H, d, J = 9 Hz, C<sub>2', 6'</sub>-H)。<sup>13</sup>C NMR 数据见表。FAB-MS  $m/z$ : 601 ( $M^+ + \text{Na}$ ), 579 ( $M^+ + 1$ ), 578 ( $M^+$ ), 433 [( $M^+ + 1$ ) - 147 + 1], 287 (433 - 147 + 1), 286 (甙元)。

晶 IV 的水解及其产物的鉴定: 取晶 IV 0. 1g, 加 0. 36 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25 ml 常法水解, 得甙元为黄色针晶, mp278~280°C, 甙元常法乙酰化, 得乙酰化物 mp184~186°C, 其水解液经薄层层析, 并用已知品对照, 检出鼠李糖。甙元的 UV  $\lambda_{\text{max}}$  nm; MeOH: 218 (sh), 267, 366; 加 NaOMe: 218, 284, 324 (sh), 430; 加

$\text{AlCl}_3$ : 229 (sh), 268, 306 (sh), 348, 422; 加  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$ : 229 (sh), 268, 306 (sh), 351, 422; 加 NaOAc: 221, 274, 309, 391; 加 NaOAc/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 227, 266, 329 (sh), 370。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3335 (br, OH), 1655 (C=C-CO-C=C), 1618, 1565, 1501 (Ar-), 1437, 1376, 1300 (Ar-OH), 884 (1, 2, 3, 5 取代 Ar), 817 (1, 4-取代 Ar)。以上数据与文献<sup>(5)</sup>相符。<sup>1</sup>H NMR [ $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ]  $\delta$  ppm: 6. 28 (1H, d, J = 2 Hz, C<sub>6</sub>-H), 6. 56 (1H, d, J = 2 Hz, C<sub>8</sub>-H), 7. 05 (2H, d, J = 9 Hz, C<sub>3', 5'</sub>-H), 7. 18 (2H, d, J = 9 Hz, C<sub>2', 6'</sub>-H)。以上数据与文献<sup>(6)</sup>相符。EI-MS  $m/z$ : 286 ( $M^+$ , 100), 258 ( $M^+ - 28$ ), 257 ( $M^+ - 29$ ), 152 (a), 153 (a + 1), 134 (b), 124 (a - 28), 121 (c)。以上数据与文献<sup>(7)</sup>相符。

表 晶 IV 的 <sup>13</sup>C NMR 化学位移 (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm)

C	$\delta$	C	$\delta$
2	158.2	3', 5'	116.5
3	136.2	4'	161.9
4	179.2	Rha	
5	162.0	1"	100.1, 100.4
6	100.1	2"	72.4, 72.6
7	162.9	3"	71.9, 72.0
8	95.0	4"	73.3, 73.6
9	157.2	5"	71.3, 71.6
10	107.2	CH <sub>3</sub>	18.3, 18.6
1'	121.7		
2', 6'	131.6		

### 参考文献

- 1 广西卫生局编. 广西本草选编. 上册. 南宁: 广西人民出版社, 1974. 832
- 2 中国科学院植物研究所主编. 中国高等植物图鉴. 第三册. 北京: 科学出版社, 1980. 362
- 3 葛发欢, 等. 中国中药杂志, 1993, 18(12): 741
- 4 史英年, 等. 中草药, 1980, 11(6): 241
- 5 梁龙, 等. 中草药, 1990, 21(11): 482
- 6 谭鸣鸿, 等. 中草药, 1990, 21(6): 246
- 7 从浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社. 1987. 480

(1995-03-20 收稿)