小叶丁香化学成分的研究(Ⅰ)

吴鸣建[1,2],赵天增[2],张海艳[2],尹卫平[3],付经国[4*]

(1. 郑州大学,河南 郑州 450002; 2. 河南省生物技术开发中心,河南 郑州 450002; 3. 洛阳工学院,河南 洛阳 471039; 4. 河南省化学研究所,河南 郑州 450002)

摘 要:目的 对小叶丁香 *Syringa pubescens*的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱进行分离纯化,通过光谱分析鉴定其化学结构。结果 首次从小叶丁香的乙醇提取物中分得 4个化合物,并鉴定为橄榄苦苷(oleuropein,Ⅰ)、10羟基橄榄苦苷(10-hydroxyoleuropein,Ⅱ),oleoside-11-methyl ester,Ⅲ及 2-(3,4-二羟基苯基)乙醇[2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethanol,Ⅳ]。结论 4种化合物均为首次从该种植物中分得的裂环环烯醚萜苷类化合物。

关键词:小叶丁香;丁香属;木犀科;裂环环烯醚萜苷;橄榄苦苷

中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2003)01-0007-03

Studies on chemical constituents of *Syringa pubescens* (Ⅰ)

WU Ming-jian[1,2], ZHAO Tian-zeng[2], ZHANG Hai-yan[2], YIN Wei-ping[3], FU Jing-guo[4]

(1. Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. Biotechnology Developing Center of Henan Province, Zhengzhou 450002, China; 3. Luoyang Institute of Technology, Luoyang 471039, China; 4. Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract **Object** A study on the chemical constituents of *Syringa pudescens* Turcz. was carried out. **Methods** The constituents were isolated and repeatedly purified on silica gel column chromatography. They were identified and structurally elucidated by spectral analysis. **Results** Four compounds were obtained. They were oleuropein (Ⅰ), 10-hydroxyoleuropein (Ⅱ), oleoside-11-methyl ester (Ⅲ) and 2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethanol (Ⅳ). **Conclusion** All of them are secoiridoid glycosides isolated for the first time from this plant.

Key words *Syringa pubescens* Turcz.; *Syringa* L.; Oleaceae; secoiridoid glycosides; oleuropein

小叶丁香 *Syringa pubescens* Turcz.又名巧玲花、雀舌花、毛丁香,为木犀科丁香属植物,分布于河南、河北、陕西、山西、甘肃等地,生长在海拔 800~2 400 m山地、沟内或崖石上[1]。民间用其花、果实泡茶饮用,有消炎、镇咳、治疗肝炎和肝硬化之疗效,但至今未被药典收录,亦未见有关化学成分的报道。我们首次对小叶丁香的化学成分进行了研究,从中分离并鉴定出多种化合物,本文报道属于裂环环烯醚萜苷类结构的橄榄苦苷(Ⅰ)、10羟基橄榄苦苷(Ⅱ),oleoside-11-methyl ester(Ⅲ)及芳醇类的2-(3,4-二羟基苯基)乙醇(Ⅳ),均首次从该种植物中分离得到。据文献[2~6]报道,Ⅰ具有抗菌、消炎、抗病毒、抗氧化、抗癌、降血糖作用,且毒性很低,小鼠 1 g/kg未见死亡。

1 仪器和试剂

MS: HP990196(FABMS-G); IR: PE-580B; UV: Shimadzu UV2100; ^{1}HNMR ^{13}CNMR和2DNMR: Bruker DPX 400;柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

小叶丁香采自河南省嵩县车村镇南山坡,经河南农业大学朱长山教授鉴定为小叶丁香 *S. pubescens* Turcz.。

2 提取和分离

取小叶丁香花和果实用 75%乙醇浸泡后回流提取,回流液离心并减压浓缩得浸膏 A;浸膏 A加去离子水溶解后离心,用乙酸乙酯-环己烷萃取,分出水层并用正丁醇萃取,将正丁醇层减压浓缩得浸膏 B;用硅胶拌样,经多次硅胶柱层析,得化合物Ⅰ~Ⅳ。

3 鉴定

* 收稿日期:2002-04-27

作者简介:吴鸣建,女,硕士,副教授,郑州大学 2000级博士研究生,主要研究方向为天然有机与药物化学。

Tel:(0371)5725915 E-mail:wumj@zzu.edu.cn

化合物Ⅰ：淡黄色透明胶状物，$[\alpha]_D^{20}$ - 147°（H_2O），UV λ_{max}^{MeOH}（nm）：282.0，231.5 IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3 400，1 730，1 705，1 630，1 520，1 440，1 280，1 200 FAB-MS *m/z*：541 [M+1]$^+$，361，287，225，193，181，167，165，153，151，137（100%），136 ^{1}HNMR（CD_3COCD_3，400 MHz）：δ_H 5.91（1H，s，H-1），7.47（1H，s，H-3），3.94（1H，dd，*J*= 9.6，4.0 Hz，H-5），2.39（1H，dd，*J*= 14.0，9.6 Hz，H-6a），2.70（1H，dd，*J*= 14.0，4.0 Hz，H-6b），6.01（1H，q，*J*= 6.8 Hz，H-8），1.64（1H，d，*J*= 6.8 Hz，H-10），3.67（3H，s，OMe），4.87（1H，d，*J*= 8.0 Hz，H-1′），3.41~3.45（3H，m，H-2′，4′，5′），3.55（1H，t，*J*= 8.8 Hz，H-3′），3.66（1H，dd，*J*= 11.6，6.0 Hz，H-6′a），3.87（1H，d，*J*= 11.6 Hz，H-6′b），4.07（1H，dt，*J*= 10.8，7.2 Hz，H-1″a），4.18（1H，dt，*J*= 10.8，7.2 Hz，H-1″b），2.74（1H，t，*J*= 7.2 Hz，H-2″），6.73（1H，d，*J*= 1.6 Hz，H-4″），6.74（1H，d，*J*= 8.0 Hz，H-7″），6.56（1H，dd，*J*= 8.0，1.6 Hz，H-8″）。^{13}CNMR（CD_3COCD_3，100 MHz）：δ_C 94.3（C-1），154.1（C-3），108.7（C-4），31.1（C-5），40.4（C-6），171.6（C-7），124.0（C-8），129.8（C-9），13.3（C-10），167.1（C-11），51.4（OMe），100.1（C-1′），74.1（C-2′），77.2（C-3′），70.9（C-4′），77.4（C-5′），62.3（C-6′），65.9（C-1″），34.6（C-2″），130.0（C-3″），116.5（C-4″），145.4（C-5″），144.1（C-6″），115.8（C-7″），120.7（C-8″）。以上数据与文献中oleuropein的数据[7,8]比较对照，鉴定为 oleuropein，NMR数据解析见文献[9]。

化合物Ⅱ：白色固体粉末，$[\alpha]_D^{20}$ - 157.30（MeOH），^{1}HNMR（CD_3COCD_3，400 MHz）：δ_H 5.94（1H，s，H-1），7.51（1H，s，H-3），3.97（1H，dd，*J*= 4.0，9.6 Hz，H-5），2.43（1H，dd，*J*= 9.6，14.8 Hz，H-6a），2.74（1H，dd，*J*= 4.0，14.8 Hz，H-6b），6.13（1H，*J*= 6.8 Hz，H-8），4.06（1H，dd，*J*= 7.6，6.8 Hz，H-10a），4.09（1H，*J*= 7.6，6.8 Hz，H-10b），3.68（3H，s，OMe），4.85（1H，d，*J*= 8.0 Hz，H-1′），3.87（1H，d，*J*= 11.2 Hz，H-6′），4.13（1H，t，*J*= 7.2 Hz，H-1″），2.76（1H，t，*J*= 7.2 Hz，H-2″），6.75（1H，d，*J*= 2.0 Hz，H-4″），6.74（1H，d，*J*= 8.0 Hz，H-7″），6.57（1H，dd，*J*= 8.0，2.0 Hz，H-8″）。^{13}CNMR（CD_3COCD_3，100 MHz）：δ_C 93.4（C-1），153.2（C-3），108.0（C-4），30.4（C-5），39.6（C-6），170.7（C-7），128.9（C-8），129.2（C-9），57.8（C-10），166.8（C-11），50.4（OMe），99.5（C-1′），73.4（C-2′），70.3（C-4′），76.6，76.8（C-3′，C-5′数据可互换），61.7（C-6′），65.0（C-1″），33.9（C-2″），130.6（C-3″），116.1（C-4″），144.6（C-5″），143.4（C-6″），115.0（C-7″），119.9（C-8″）。以上数据与文献中的数据[10,11]比较，鉴定为 10-hydroxyoleuropein。

化合物Ⅲ：无色固体粉末，$[\alpha]_D^{20}$ - 52.1°（c，0.96 MeOH）。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3 400，2 923，1 735，1 691，1 581，1 404，1 308，1 084 FAB-MS：404 [M$^+$]。^{1}HNMR（D_2O，400 MHz）：δ_H 5.89（1H，s，H-1），7.48（1H，s，H-3），3.92（1H，dd，*J*= 9.6，4.8 Hz，H-5），3.68（3H，s，COOMe），2.54（1H，dd，*J*= 13.6，4.8 Hz，H-6a），2.12（1H，dd，*J*= 13.6，9.6 Hz，H-6b），6.01（1H，q，*J*= 6.8 Hz，H-8），1.66（3H，d，*J*= 6.8 Hz，10-Me），4.88（1H，d，*J*= 8.0 Hz，H-1′）。^{13}CNMR（D_2O，100 MHz）：δ_C 95.6（C-1），154.5（C-3），110.1（C-4），31.5（C-5），44.3（C-6），180.7（C-7），124.7（C-8），129.5（C-9），13.5（C-10），170.1（C-11），52.5（OMe），100.2（C-1′），73.3（C-2′），77.1，76.3（C-3′，5′数据可互换），70.1（C-4′），61.2（C-6′），以上数据与文献数据比较[12,13]，鉴定化合物Ⅲ为 oleoside-11-methyl ester。

化合物Ⅳ：淡黄色固体粉末。^{1}HNMR（CD_3COCD_3，400 MHz）：δ_H 3.65（2H，t，*J*= 7.2 Hz，H-1），2.64（2H，t，*J*= 7.2 Hz，H-2），6.70（1H，d，*J*= 2.0 Hz，H-4），6.71（1H，d，*J*= 8.0 Hz，H-7），6.53（1H，dd，*J*= 8.0，2.0 Hz，H-8）。^{13}CNMR（CD_3COCD_3，100 MHz）：δ_C 64.0（C-1），39.6（C-2），131.8（C-3），116.7（C-4），145.5（C-5），143.9（C-6），115.7（C-7），120.9（C-8），由以上数据鉴定化合物Ⅳ为 2-（3，4-二羟基苯基）乙醇。

References

[1] Beijing Institute of Botany, CAS. *Iconographia Cormophytorum Sinicorum* (中国高等植物图鉴) [M]. Beijing: Science Press, 1983.

[2] Petkov V, Manolov P. Pharmacological studies on substances of plant origin with coronary dilatating and anti-arrhythmic action [J]. *Comp Med East West*, 1978, 6(2): 123-130.

[3] Tranter H S, Tasson S C, Nychas G J. The effect of the olive phenolic compound, oleuropein in broth and enterotoxin B production by *Staphylococcus aureus* [J]. *J Appl Bacteriol*, 1993, 74(3): 253-259.

[4] Metz G. Medical effects of polyphenols [J]. *Pharm Ztg*, 2000, 145(6): 1278.

[5] Trovato A, Forestieri A M, Iank L, *et al*. Hypoglycemic activity of different extracts of *Oleaeuropace* L. in rats [J]. *Plant Med Phytother*, 1993, 26(4): 300-308.

[6] Visili F, Cillard C. Oleuropein protects low density lipoprotein from oxidation [J]. *Life Sci*, 1994, 55(24): 1965-1971.

[7] Gariboldi P, Jommi G, Verotta L. Secoiridoids from *Olea eu-*

ropaea [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(4): 865-869.
[8] Kuwajima H, Morita M, Takaishi K, *et al*. Secoiridoid, coumarin and secoiridoid-coumarin glucosides from *Fraxinus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(4): 1277-1280.
[9] Zhao T Z, Yin W P, Zhang H Y, *et al*. NMR study on oleuropein [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 2002, 19(1): 57-61.
[10] Inoue K, Nishioka T, Tanahashi T, *et al*. Three secoiridoid glucosides from *Ligustrum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(9): 2305-2311.
[11] Hosny M. Secoiridoid glucosides from *Fraxinus oxycarba* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(8): 1569-1576.
[12] Damtoft S, Franzyk H, Rosendal S J. Excelsioside, a secoiridoid glucoside from *Fraxinus excelsior* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 4197-4201.
[13] Shen Y C, Lin S L, Chen C C. Jaspolyside, a secoiridoid glycoside from *Jasminum polyanthum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(6): 1629-1631.

藏药花锚中新化学成分的鉴定

张 德[1],祝亚非[2],林少琨[2*]
(1. 青海师范大学 理化中心,青海 西宁 810008; 2. 中山大学 测试中心,广东 广州 510275)

摘 要: 目的 分离并鉴定高原植物椭圆叶花锚 *Halenia elliptica* 全草中的化学成分。方法 采用元素分析(EA)、核磁共振波谱(NMR)、质谱(MS)、红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)、差示扫描量热(DSC)等分析方法,测定其理化常数和波谱数据,鉴定其化学结构。结果 确证从椭圆叶花锚中所得到的两种针状结晶化合物,分别为 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基呫酮(1-hydroxy-3, 7, 8-trimethoxyxanthone)和 1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基呫酮(1, 7-dihydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone)。结论 上述两种呫酮衍生物为首次从藏药花锚中分离得到。
关键词: 藏药;椭圆叶花锚;呫酮;化学结构鉴定
中图分类号: R282.13 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)01-0009-03

Identification of new chemical constituents of Tibetan medicinal herb *Halenia elliptica*

ZHANG De, ZHU Ya-fei[2], LIN Shao-kun[2]
(1. Center of Physics and Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008, China;
2. Analysis & Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract **Object** To separate and characterize the chemical constituents of a plateau plant *Halenia elliptica* D. Don. **Methods** Elemental analysis (EA), ^{1}HNMR and ^{13}CNMR, MS, FTIR and UV spectrometry, as well as DSC were employed. **Results** Two needle-shaped crystal chemical constituents obtained from *H. elliptica* were confirmed to be 1-hydroxy-3, 7, 8-trimethoxyxanthone and 1, 7-dihydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone, respectively. **Conclusion** This is the first time for these two chemical constituents to be separated from this Tibetan medicinal plant.

Key words Tibetan medicinal herb; *Halenia elliptica* D. Don; xanthone; identification of chemical structure

龙胆科植物椭圆叶花锚 *Halenia elliptica* D. Don.分布于青藏高原,是一种常用藏药,又称"藏茵陈"。民间全草入药,甘苦、寒,清热解毒、凉血止血,治肝炎、脉管炎,外伤出血。对慢性胆囊炎和急性黄胆型肝炎有明显的疗效[1]。20世纪 80年代初,对花锚化学成分的分离和鉴定工作已有报道,并已从中分离和确定 6种呫酮衍生物[2]。近几年来,我们在对该植物所含化学成分的研究中,又提取和分离得到两种结晶物质。应用元素分析、核磁共振波谱、质谱、傅里叶变换红外光谱、紫外光谱、熔点测定等方法,确定它们分别为具有图 1(a)和(b)所示结构的呫酮衍生物。经文献检索,以前尚未见过有关从藏药花锚中分离出上述两种呫酮衍生物的报道。

1 实验部分

1.1 实验仪器: NETZSCH DSC 204差示扫描量热仪(升温速率 10℃/min,检测气氛: N_2); Elementar Vario EL CHNS-O元素分析仪; VG ZAB-HS双聚焦磁质谱仪, FAB快原子轰击源,基体: 间硝基苯甲

* 收稿日期: 2002-06-21
基金项目: 教育部"西部地区高级访问学者计划"专项基金资助(教技厅函[2001]3号)
作者简介: 张 德(1952-),男,甘肃武威人,副教授,理化中心主任,从事仪器分析教学和分析测试。
* 通讯作者 Fax: (020)84038784 E-mail puslsk@zsu.edu.cn