

· 化学成分 ·

女贞小蜡树的木脂素及黄酮类配糖体成分研究

欧阳明安*

(华侨大学 生物工程与技术系,福建 泉州 362011)

摘要: 目的 研究女贞小蜡树 *Ligustrum sinense* 的化学成分。方法 采用液相色谱、光谱和化学方法分离和鉴定植物中化学成分。结果 从小蜡树茎叶甲醇提取物的水溶性部分得到 5 个酚性成分。两个木脂素类化合物: 8'- α -羟基落叶松脂素-4'- $O\beta$ -L-吡喃葡萄糖基苷(I)和 liriodendrin (II), 化合物I 为新的化合物, 命名为小蜡苷I (sinenoside I); 另外三个黄酮类化合物为: 山奈酚-3- $O\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(III), 7- $O\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-山奈酚-3- $O\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(IV)和山奈苷(V)。结论 均为首次从该植物中分得。

关键词: 木犀科;女贞小蜡树;酚性配糖体;小蜡苷I

中图分类号: R283.3 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)03-0196-03

Studies on lignans and flavonoid glycosides of *Ligustrum sinense*

O UYANG Ming-An

(Department of Bio-engineering & Technology, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents in *Ligustrum sinense* Lour. **Methods** One new and four known phenolic glycosides were isolated and identified by column chromatography, MS, IR and NMR data. **Results** Five phenolic and two lignan components were isolated from water soluble part in methanol extract of the stem and leaves of *L. sinense*. The obtained compounds were identified as sinenosides I, 8'- β -hydroxyl-lariciresinol-4'- $O\beta$ -L-glucopyranoside (I), a new compound; liriodendrin (II); kaempferol-3- $O\beta$ -D-glucopyranoside (III); 7- $O\alpha$ -L-rhamnopyransyl-kaempferol-3- $O\beta$ -D-glucopyranoside (IV), 7- $O\beta$ -D-rhamnopyransyl-kaempferol-3- $O\beta$ -D-rhamnopyranoside (V). **Conclusion** All the compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words Oleaceae; *Ligustrum sinense* Lour.; phenolic glycosides; sinenoside I

女贞小蜡树 *Ligustrum sinense* Lour. 系木犀科女贞属植物,广泛分布于我国长江以南各省,又名冬青、山指甲、蚊子花^[1,2]。是一种传统中药,用于治疗急性黄疸型传染性肝炎,有清热解毒、消肿止痛之功效,但其化学成分未见报道。我们从小蜡女贞茎、叶的甲醇提取物的水溶性部分分离得到两类酚性配糖体:木脂素类和黄酮类化合物的配糖体成分。

化合物I:白色晶体, $[\alpha]_D^{20} = -46.67^\circ$ (c, 0.015, C₆H₅N); IR_{KBr} cm⁻¹: 3 600~3 000, 1 710, 1 600, 1 520; FAB-MS *m/z*: 537[M-H]⁻, 375[M-H-162]⁻。通过其¹³CNMR谱的DEPT谱图及FAB-MS可以推断出其分子式为C₂₆H₃₄O₁₂。¹³CNMR谱显示 26 个碳信号峰(表 1),其中包括两个甲氧基信号峰(δ 56.4和 56.7), 12 个苯环碳信号峰和一分子

六碳糖的信号,从这两个苯环和另外 6 个碳的化学位移可以推断出化合物I 是一个木脂素类化合物,酸水解后产生一分子葡萄糖。

¹H NMR谱显示有两个甲氧基信号 δ 3.76[重叠(s)], 3 个亚甲基信号 [δ 3.00(d, *J*= 13.9 Hz), 3.09(d, *J*= 13.9 Hz), δ 3.70(交迭), 3.87(交迭)和 δ 3.80(交迭), 3.90(交迭)], 两组 ABX 自旋体系的质子信号 [δ 7.01(d, *J*= 1.8 Hz), 7.15(d, *J*= 8.2 Hz)和 7.86(dd, *J*= 1.8, 8.2 Hz); δ 7.21(d, *J*= 1.9 Hz), 6.80(d, *J*= 8.0 Hz)和 9.63(dd, *J*= 1.9, 8.0 Hz)], 还有一个糖端基质子 δ 4.99(d, *J*= 7.2 Hz)。从这些质子信号,可以推出化合物I 中含有两组 3,4-二取代苯环和一分子 β 构型的葡萄糖。在二维核磁谱 HMB C 中,主要的 C-H 相关有 H-7 和 C-1, C-

* 收稿日期: 2002-06-10

基金项目: 华侨大学自然科学基金资助

作者简介: 欧阳明安(1963-), 博士, 教授。从事天然产物化学研究。

Tel (0595) 2693976 E-mail maouyang@hqu.edu.cn

2, C-6 相关; H-8, H-9, H-7', H-9' 和 C-8' 相关; H-2', H-6', H-7' 和 C-1' 相关; 一甲氧基质子 δ 3.76 (3H, s, OCH₃) 和 C-3 (δ 56.4) 相关; 另一个甲氧基质子 δ 3.76 (3H, s, OCH₃) 和 C-3' (δ 56.7) 葡萄糖端基质子 (δ 4.99) 和 C-4' 相关。在化合物 I 的 NOESY 谱中, 波谱信号显示出 H-7 和两个亚甲基质子 H-9 和 H-7' 有很强的相关点, 表明在这个环氧结构中 H-7, H-9 和 H-7' 为 β 构型 另一个重要的相关是 H-

表 1 化合物 I 的 ^1H NMR and ^{13}C NMR 数据 (C₅D₅N)Table 1 ^1H NMR and ^{13}C NMR data of compound I in C₅D₅N

碳位	δC	δH (m, J, Hz)	碳位	δC	δH (m, J, Hz)	碳位	δC	δH (m, J, Hz)
1	135.5		3-OCH ₃	56.4	3.76	9'	78.0	3.70, 3.87
2	111.8	7.21 (d, 1.9)	1'	134.1			56.7	3.76 (s)
3	149.0		2'	116.4	7.01 (d, 1.8)	1''	103.1	4.99 (d, 7.2)
4	147.3		3'	146.8		2''	75.0	
5	115.9	6.80 (d, 8.0)	4'	150.4		3''	78.0	
6	120.8	6.93 (dd, 1.9, 8.0)	5'	117.7	7.15 (d, 8.2)	4''	71.5	
7	85.5	4.80 (d, 7.3)	6'	124.0	7.86 (dd, 1.8, 8.2)	5''	78.3	
8	62.1	2.40 (br. s)	7'	40.7	3.00, 3.09 (d, 13.9)	8'	82.4	
9	60.7	3.80, 3.90	8''	82.4				

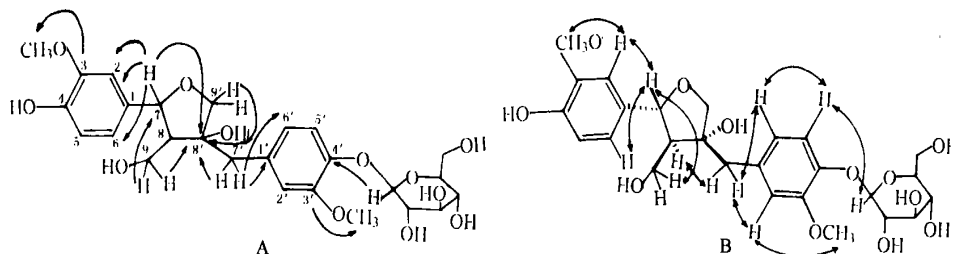


图 1 碳-氢、氢-氢远程相关

Fig. 1 Remote correlations of HMBC (A) and NOESY (B) spectra

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Bruker AM-400 型和 DRX-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标 FAB-MS 用 VG Autospec 3000 型质谱仪测定; 旋光用 JASCO-20C 数字旋光仪测定; IR 用 Perkin-Elmer 1750 红外光谱仪测定, KBr 压片。层析材料为: RP-8 (40~60 μm , Merck), 硅胶 (160~200 mesh and 10~40 μm), Sephadex LH-20 (25~100 μm , Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.) 和 MCI-gel CHP20P (75~150 μm , Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.); 薄层色谱显色用 5% H_2SO_4 加热显色。

2 提取和分离

采集小蜡女贞鲜叶 2 kg 用甲醇浸提 3 次, 合并甲醇提取液减压蒸馏得浸膏, 用水溶解, 过滤, 水溶解部分通过 D_{100} 柱, 先用水洗, 再用甲醇洗脱, 蒸干甲醇洗脱物得到 10 g 棕色浸膏 (A), 通过 Sephadex LH-20 (5%~40% EtOH 梯度洗脱) 得到两个部分: B (1 g), C (3 g)。这两个部分分别通过 MCI-gel

2', 与 H-7' 甲氧基 C-3' 上的质子相关; H-5' 与葡萄糖的端基质了 H-6' 相关; H-2 与 H-7, C-3 上的甲氧基质子相关, 这些关键的相关关系表明了化合物 I 的相对立体化学结构 (图 1)。根据上面的波谱数据分析, 化合物 I 的结构定为 8'- α -羟基-落叶松脂素-4'-O- β -L-吡喃葡萄糖基苷 (I), 命名为小蜡苷 I (sinenoside I)。

1 仪器与试剂

(10%~50% MeOH 梯度洗脱) 得到 4 个组分 (I~IV), 几个组份分别用硅胶柱层析, 洗脱体系用 CHCl_3 -MeOH- H_2O (100:10:1~80:20:1), 最后用 RP-8 硅胶柱纯化 (洗脱体系: MeOH- H_2O , 10%~70%) 得到化合物 I (147 mg), II (73 mg), III (32 mg), IV (110 mg), V (42 mg)。

酸水解: 将得到的每个化合物 (10 mg) 溶解在含有 5% H_2SO_4 的溶液中 (溶剂为 H_2O -EtOH=1:1), 加热回流 10 h, 反应混合物用水稀释, 然后用 2% NaOH 中和, 真空干燥, 残渣用吡啶提取后, 通过 HPTLC 分析确定糖的种类。

3 鉴定

Liriodendrin (II): ^1H NMR δ 3.74 (3H, s, OCH₃), 4.65 (2H, d, J =3.8 Hz, H-2, H-6), 4.94 (1H, d, J =5.2 Hz, H-1 of Glc), 6.64 (2H, s, H-2', H-6'); ^{13}C NMR δ 53.6 (C-1, C-5), 85.0 (C-2, C-6), 71.3 (C-4, C-8), 133.9 (C-1'), 104.3 (C-2', C-6'),

152. 6(C-3', C-5'), 137. 2(C-4'), 102. 8(C_G-1_X 2), 77. 2(C_G-5_X 2), 76. 5(C_G-3_X 2), 74. 2(C_G-2_X 2), 70. 0(C_G-4_X 2), 61. 0(C_G-6_X 2), 56. 4(4_X OCH₃), 数据与文献报道一致^[3]。

山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(III): ¹HNMR δ8. 03[H-2', H-6'(2H, d, J= 8. 8 Hz)], 6. 87[H-3', H-5'(2H, d, J= 8. 8 Hz)], 6. 42(H-8), 6. 19(H-6), 5. 44(1H, d, J= 7. 6 Hz); ¹³CNMR δ177. 4(C-4), 164. 3(C-7), 161. 2(C-5), 159. 9(C-4'), 156. 4(C-2), 156. 3(C-9), 133. 3(C-3), 130. 8(C-2', C-6'), 120. 9(C-1'), 115. 1(C-3', C-5'), 104. 0(C-10), 98. 7(C-6), 93. 7(C-8), 101. 1(C_G-1, 3-O-Glc), 77. 4(C_G-5), 76. 5(C_G-3), 74. 2(C_G-2), 70. 0(C_G-4), 60. 9(C_G-6), 数据与文献报道一致^[4]。

7-O-α-L-吡喃鼠李糖基山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(IV): ¹HNMR δ8. 08[H-2', H-6'(2H, d, J= 8. 8 Hz)], 6. 90[H-3', H-5'(2H, d, J= 8. 7 Hz)], 6. 81(H-8), 6. 44(H-6), 5. 54(1H, br. s, Rha), 5. 47(1H, d, J= 7. 2 Hz), 1. 10(3H, d, J= 6. 4 Hz); ¹³CNMR δ177. 6(C-4), 161. 6(C-7), 160. 8(C-5), 160. 0(C-4'), 156. 7(C-2), 156. 0(C-9), 133. 5(C-3), 130. 9(C-2', C-6'), 120. 7(C-1'), 115. 1(C-3', C-5'), 105. 6(C-10), 98. 4(C-6), 94. 2(C-8), 100. 8(C_G-1, 3-O-Glc), 77. 4(C_G-5), 76. 4(C_G-3), 74. 2(C_G-2), 70. 2(C_G-4), 60. 8(C_G-6), 99. 3(C_R-1, 7-O-Rha), 71. 6(C_R-4), 70. 1(C_R-3), 70. 0(C_R-2), 69. 7(C_R-5), 17. 8(C_R-6), 数据与文献报道一致^[5]。

山奈苷(V): ¹HNMR δ7. 78[H-2', H-6'(2H, d, J= 8. 4 Hz)], 6. 90[H-3', H-5'(2H, d, J= 8. 5 Hz)], 6. 78(H-8), 6. 45(H-6), 5. 54(1H, br. s, Rha'), 5. 29(1H, br. s, Rha), 1. 01(3H, d, J= 6. 4 Hz), 0. 79(3H, d, J= 6. 0 Hz); ¹³CNMR δ177. 8(C-4), 161. 6(C-7), 160. 9(C-5), 160. 0(C-4'), 157. 6(C-2), 156. 0(C-9), 134. 5(C-3), 130. 5(C-2', C-6'), 120. 3(C-1'), 115. 3(C-3', C-5'), 105. 7(C-10), 98. 4(C-6), 94. 5(C-8), 101. 8(C_R-1, 3-O-Rha), 71. 5(C_R-4), 70. 5(C_R-3), 70. 2(C_R-2), 69. 9(C_R-5), 17. 8(C_R-6), 99. 3(C_R'-1, 7-O-Rha), 71. 1(C_R'-4), 70. 3(C_R'-3), 70. 2(C_R'-2), 69. 7(C_R'-5), 17. 3(C_R'-6), 数据与文献报道一致^[5]。

致谢: 中国科学院昆明植物研究所植化室仪器组测试各项波谱。

References

- [1] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1992.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1977.
- [3] Macrae W D and Towers G H N. Biological activities of lignans [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(6): 1207-1211.
- [4] Markham K R, Ternal B, Stanley R *et al.* ¹³CNMR studies of flavonoids-III [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(3): 1389-1398.
- [5] Pauli G F. Higher order and substituent chemical shift effects in the proton NMR of glycosides [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(6): 834-839.

Chemical constituents from root of *Glycyrrhiza uralensis*

ZHU Xu-min, DI Ying-tong, PENG Shu-lin, WANG Ming-kui, DING Li-sheng*
(Chengdu Institute of Biology, CAS, Chengdu 610041, China)

Abstract Object To investigate the chemical constituents from the roots of *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. **Methods** The constituents were isolated on normal and reversed silica gel column chromatography and their structures were identified by spectral evidence. **Results** A new oleanane-type triterpenoid saponin and twelve known compounds, including two triterpenoid saponins, two coumarins and eight flavonoids, were isolated. **Conclusion** The new compound was elucidated as 3-O-β-D-(6-methyl) glucuronopyranosyl (1→2)-D-glucuronopyranosyl]-24-hydroxy-glabrolide on the basis of ESI-MS, ¹HNMR, ¹³CNMR, HMQC and HMBC spectral evidence.

* 收稿日期: 2002-08-12

基金项目: 中国科学院生物科技特别支持项目 (STZ-97-3-08)

作者简介: 丁立生 (1958-), 男, 博士, 研究员 (博士生导师), 主要从事天然有机化学研究

Tel (028) 85223843 E-mail: lsding@cih. ca. cn