

1. 98 Hz, H-8), 6. 19(1H, brs, H-6), 5. 47(1H, d, $J=7.38$ Hz, H-1''),糖部分质子: 3. 08~ 4. 95 因此推测化合物II 为 3', 4', 5, 5', 7-五羟基黄酮-3- $O\beta$ -D-葡萄糖苷,即异杨梅树皮苷。

化合物III: 无色片状晶体, mp 137℃~ 138℃ (CH₃COOCH₂CH₃),其¹H NMR, R_f值及显色行为(10% H₂SO₄显紫色)与β-谷甾醇对照品一致,所以鉴定该化合物为β-谷甾醇。

化合物IV: 无色片状晶体, mp 136℃~ 137℃ (CH₃COOCH₂CH₃),其¹H NMR, R_f值及显色行为(10% H₂SO₄显紫色)与豆甾醇对照品一致,所以鉴定该化合物为豆甾醇。

化合物V: 白色粉末, mp 270℃~ 271℃ (CH₃COCH₃), Molish反应阳性,其¹H NMR, R_f值及显色行为(10% H₂SO₄显紫色)与胡萝卜苷对照品一致,所以鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物VI: 黄色粉末, mp 226℃ (CH₃OH), Molish反应阳性,盐酸镁粉反应呈阳性 水解 PC得D-葡萄糖。¹H NMR(300 MHz; in DMSO) δ 12. 61(1H, s, C5-OH), 10. 89(1H, s, C-7-OH), 9. 30(2H, s, C-3'-OH), 7. 70(1H, dd, $J=1.95, 8.37$ Hz, H-6'), 7. 69(1H, d, $J=1.95$ Hz, H-2'), 7. 05(1H, d, $J=8.85$ Hz, H-5'), 6. 42(1H, d, $J=1.95$ Hz, H-8), 6. 21(1H, d, $J=1.98$ Hz, H-6), 3. 86(3H, s, C-4'-OCH₃), 5. 50(1H, d, $J=7.38$ Hz, H-1''),糖部分质子: 3. 09~ 5. 30 化合物VI与化合物那里槲皮苷^[3]相

比, 3', 4'位的-OH明显少了一个,且多了一个-OCH₃,根据文献^[4],当黄酮醇的 2'-Hδ7. 5~ 7. 7d, 6'-Hδ7. 6~ 7. 9dd时, -OMe在 4'位, -OH在 3'位¹³C NMR(75 MHz) δ 177. 6(C-4), 164. 3(C-7), 161. 4(C-5), 156. 5(C-9), 156. 0(C-2), 150. 1(C-4'), 146. 0(C-3'), 133. 7(C-3), 122. 8(C-6'), 121. 5(C-1'), 115. 9(C-5'), 111. 5(C-2'), 104. 2(C-10), 100. 9(C-1''), 98. 8(C-6), 93. 7(C-8), 77. 7(C-3'), 76. 6(C-5''), 74. 2(C-2''), 70. 1(C-4''), 61. 1(C-6''), 55. 8(-OCH₃)。因此推测化合物VI为 3', 5, 7-三羟基-4'-甲氧基黄酮-3- $O\beta$ -D-葡萄糖苷即桉柳素-3- $O\beta$ -D-葡萄糖苷^[4]。

化合物VII: 黄色针晶, mp 275℃~ 277℃ (CH₃OH),盐酸镁粉反应阳性 在薄层层析上将VII与山柰酚标准品对照,两者 R_f值及显色行为(AlCl₃显黄色)完全一致 将其与山柰酚标准品混合后熔点不下降,因此推测化合物VII为山柰酚。

References

- [1] Ahmed S, Graninge M. Potential of the Neem Tree (*Azadirachta indica*) for pest control and rural development [J]. *Econ Bot*, 1986, 40(2): 201-209.
- [2] Mnawwar M A, Souleman A M A, Buddrus J *et al*. Flavonoides of the flowers of *Tamarix nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(1): 2447-2449.
- [3] Fang Z P, Zeng X Y, Zhang Y J, *et al*. Studies on the chemical constituents of *Euphorbia supine* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 24(5): 230-233.
- [4] Yao X S. *Medicinal Chemistry of Natural Products* (天然药物化学) [M]. 2nd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 1997.

紫丁香叶化学成分研究

卢 丹¹,李平亚¹,李静晖^{2*}

(1. 吉林大学 再生医学科学研究所,吉林 长春 130021; 2 吉林省人民医院,吉林 长春 130021)

紫丁香 *Syringa oblata* Lindl. 为木樨科丁香属落叶乔木,植物资源丰富,主要分布于中国东北、内蒙古、华北、华东、西北。生于林缘、路旁,多由人工栽培。近年研究表明紫丁香具有抗菌消炎^[1]、抗病毒^[2]和保肝利胆^[1,3]等生物活性,预示该属植物中含有防治上述疾病的生物活性物质,而对其化学成分研究相对较少,因此我们对紫丁香的化学成分进行了系统研究。从紫丁香叶中提取、分离并鉴定出6个单体化合物,分别是:黄柏内酯(obaculactone, I)、芒柄

花素(formononetin, II)、丁香酯素(syringaresiol, III)、呋喃甲酸(2-furancarboxylic acid, IV)、D-甘露醇(D-mannitol, V)和丁二酸(succinic acid, VI),其中I~IV为首次从该植物中获得。为开发利用这一天然资源提供了科学依据。

1 材料与仪器

紫丁香叶采自原白求恩医科大学校园内,经本校药学院生药教研室张晋敏主任鉴定为 *S. oblata* Lindl.。

* 收稿日期: 2002-10-12

熔点仪: Kofler显微熔点测定仪(未校正);核磁共振谱: ARX-300型核磁共振测定仪(TMS内标), 美国 Bruker公司生产;质谱: VG Auto Spec-3000型质谱仪, LCQTM离子阱质谱仪, Finnigan MAT公司生产;柱层析: 薄层层析用硅胶 G, H为青岛海洋化工厂生产;试剂均为分析纯

2 提取分离

干燥紫丁香叶 3 kg,水煎煮提取 3次,每次 1 h水煎液浓缩,分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取,回收溶剂分别得石油醚萃取物、氯仿萃取物、乙酸乙酯萃取物和正丁醇萃取物经反复常压及减压硅胶柱色谱,氯仿-甲醇梯度洗脱(20:0~20)得化合物III~VI。

3 鉴定

化合物I: 无色结晶(丙酮), mp 297℃~298℃, 溶于乙醇, 略溶于乙醚。FABMS, ¹HNMR, ¹³CNMR光谱数据与化合物黄柏内酯基本一致^[4], 故鉴定化合物I为黄柏内酯。

化合物II: 无色针晶(甲醇), mp 257℃。易溶于甲醇、乙醇及乙酸乙酯等。盐酸镁粉试验呈阳性。MS *m/z*: 268[M⁺]; ¹³CNMR(CD₃OD): δ 154.9(C-2), 125.3(C-3), 177.8(C-4), 128.5(C-5), 116.5(C-6), 163.8(C-7), 103.2(C-8), 158.0(C-9), 118.2(C-10), 123.98(C-1'), 131.4(C-2'), 114.8(C-3'), 160.1(C-4'), 114.8(C-5'), 130.0(C-6'), 54.6(-OCH₃); ¹HNMR(CD₃OD): δ 8.16(1H, s, H-2), 8.05(1H, d, *J*=8.8 Hz, H-5), 6.99(1H, m, H-6), 6.94(2H, m, H-3', 5'), 6.86(1H, s, H-8), 7.46(1H, d, *J*=8.6 Hz, H-2', 6'), 3.82(3H, s, -OCH₃), 以上光谱数据与文献报道的芒柄花素基本一致^[5], 故鉴定化合物II为芒柄花素。

化合物III: 无色针晶(丙酮), mp 211℃。易溶于甲醇、乙醇及丙酮等。FAB-MS *m/z*: 418[M⁺]; ¹³CNMR((CD₃)₂CO): δ 133.1(C-1, 1'), 104.5(C-

2, 2'), 147.0(C-3, 3'), 136.1(C-4, 4'), 147.0(C-5, 5'), 104.5(C-6, 6'), 86.0(C-7, 7'), 56.5(C-8, 8'), 69.0(C-9, 9'), 54.6(-OCH₃); ¹HNMR((CD₃)₂CO): δ 6.69(H-2, 6, 2', 6'), 4.87(H-7, 7'), 3.26(H-8, 8'), 3.50, 3.60(C-9, 9')。以上光谱数据与化合物丁香酯素基本一致^[6], 故鉴定化合物III为丁香酯素。

化合物IV: 无色针状晶体(丙酮), mp 133℃~134℃。在 100℃有部分升华。溶于乙醇、乙醚等。¹HNMR, ¹³CNMR光谱数据与化合物呋喃甲酸基本一致^[6], 故鉴定化合物IV为α-呋喃甲酸。

化合物V: 无色针晶(甲醇), mp 257℃。易溶于甲醇、乙醇和乙酸乙酯等。与D-甘露醇标准品混合熔点不下降故鉴定化合物V为D-mannitol。

化合物IV为无色针状晶体(甲醇), mp 185℃。溶于甲醇、乙醇和丙酮等, 微溶于乙醚, 不溶于苯和石油醚。¹³CNMR(CD₃OD): δ 176.2(C-1, C-4), 29.8(C-2, C-3); ¹HNMR(CD₃OD): δ 2.55(H-2, 3)。根据以上光谱数据鉴定化合物VI为丁二酸。

References

- [1] Wang D D, Liu S Q, Chen Y J, *et al.* Studies on active components of *Springa oblata* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1982, 17(12): 951-954.
- [2] Xue J L, Zhang N, Teng H M, *et al.* Studies on antiviral experiment of Jia Ding Capsule [J]. *Inf Tradit Chin Med* (中医药信息), 1997, 2: 47.
- [3] Jilin Medical University-Contagion Office. Preparation of the *Springa oblata* leaves tablet and its clinical effects on 434 case of acute jaundiced hepatitis [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1978, 1: 18-19.
- [4] Dreyer D L, Bennet R D. Limonoids from *Atalantia monophylla* isolation and structure [J]. *Tetrahedron*, 1976, 32: 2367-2373.
- [5] Kinjo J E, Furusawa J I, Baba J, *et al.* Studies on the constituents of *Pueraria lobata*. III. Isoflavonoids and related compounds in the roots and the voluble stems [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(12): 48-49.
- [6] Yu D Q, Yang J S, Zhou T H, *et al.* Handbook of Analysis Chemistry-NMR (分析化学手册-核磁共振波谱手册) [J]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

美国 ALPHA 实验室认可

美中国际合作中国企业

葡萄籽提取物

(原花青素≥95%)

专业生产厂家

电话: 0086-022-26721040; 26723305; 26737125

传真: 0086-022-26721041

网址: <http://www.jf-natural.com>

Tianjin Jianfeng Natural Product R & D Co., Ltd

天津尖峰天然产物公司

天津北辰科技园科园路