

文献报道<sup>[9]</sup>鉴定为 4', 5, 7, 8-tetrahydroxy-3-methoxyflavone。

化合物Ⅹ:黄色粉末, mp 180~181 °C, 盐酸-镁粉反应阳性。与芦丁对照品混合熔点不下降, 薄层色谱 R<sub>f</sub> 值与芦丁一致。鉴定为芦丁。

#### References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Feng Y L, Xu L Z, Yang S L, et al. Chemical constituents isolated from the flowers of *Althaea rosea* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(11): 1610-1612.
- [3] Wei F, Yan W M. Studies on the chemical constituents of *Vicia amurens* Fisch. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1997, 32(10): 765-768.
- [4] Gu H F, Chen R Y, Sun Y H, et al. Studies on chemical

constituents from herb of *Dracocephalum moldavica* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2004, 29(3): 232-234.

- [5] Pan Q, Yang P Q, Cheng G H, et al. Studies on the chemical constituents of traditional Tibetan medicinal herb Sheng-deng (*Rhamnella gilgitica*) (1) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(2): 76-79.
- [6] He A M, Wang M S. Flavonoids from stringy stoncrop (*Sedum sarmentosum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(9): 517-522.
- [7] Lu Y Z, Wang Y L, Lou Z X, et al. The isolation and structural determination of naringenin and choerospondin from the bark of *Choerospondias axillaries*. [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 1983, 18(3): 199-202.
- [8] Pan Y. Isolation and identification of saxifragin from *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(5): 295.
- [9] Roitman J N, James L F. Chemistry of toxic range plants. highly oxygenated flavonol methyl ethers from *Gutierrezia microcephala*. [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(4): 835-848.

## 紫丁香树皮的化学成分研究

张树军\*, 张军锋, 王金兰

(齐齐哈尔大学化学化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

**摘要:**目的 研究紫丁香树皮中的活性成分。方法 采用硅胶柱色谱和制备高效液相色谱等对紫丁香树皮的醋酸乙酯提取物进行分离, 根据理化性质及波谱分析确定结构。结果 分离得到 8 个化合物, 鉴定为: 羽扇豆酸(lupanic acid, I)、齐墩果酸(oleandric acid, II)、对羟基苯乙醇(*p*-hydroxy phenylethanol, III)、3,4-二羟基苯乙醇(3,4-dihydroxy phenylethanol, IV)、橄榄苦苷(eleuropein, V)、(8*E*)-gstroside(VI)、2-(3,4-二羟基)苯乙醇乙酸酯[2-(3,4-dihydroxy)phenyl ethyl acetate, VII]、七叶内酯(esculetin, VIII)。结论 化合物 I、II、VII 首次从该种植物中分离得到; III、IV、VI、VIII 首次从该植物的树皮中分离得到的。

**关键词:**紫丁香; 羽扇豆酸; 羟基苯乙醇; 橄榄苦苷

**中图分类号:** R284.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-2670(2006)11-1624-03

### Chemical constituents in stem bark of *Syringa oblata*

ZHANG Shu-jun, ZHANG Jun-feng, WANG Jin-lan

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

**Key words:** *Syringa oblata* Lindl.; lupanic acid; hydroxyphenylethol; eleuropein

紫丁香 *Syringa oblata* Lindl. 为木樨科丁香属落叶乔木。该植物资源丰富, 主要分布于我国东北、内蒙古、华东、华北、西北, 是常用温里药。性温, 味辛, 归脾、胃、肺, 具有抗菌消炎、抗病毒和保肝利胆作用, 用于治疗脾胃湿寒、呃逆吐泻、心腹冷痛等, 在临床上应用广泛<sup>[1]</sup>。国内外对紫丁香的研究主要集中在花蕾以及树叶上, 对树皮的研究很少。本实验对紫丁香树皮的化学成分进行了研究, 从中分离并鉴

定出 8 个化合物, 分别为: 羽扇豆酸(lupanic acid, I)、齐墩果酸(oleandric acid, II)、对羟基苯乙醇(*p*-hydroxy phenylethanol, III)、3,4-二羟基苯乙醇(3,4-dihydroxy phenylethanol, IV)、橄榄苦苷(eleuropein, V)、(8*E*)-gstroside(VI)、2-(3,4-二羟基)苯乙醇乙酸酯[2-(3,4-dihydroxy)phenyl ethyl acetate, VII]、七叶内酯(esculetin, VIII)。

#### 1 仪器和材料

收稿日期: 2006-02-17

基金项目: 国家自然科学基金委与日本学术振兴会联合资助合作项目(20175027)

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

熔点用 X-6 显微熔点测定仪测定;核磁共振谱用 Bruker AM-400 型核磁共振波谱仪, TMS 为内标;薄层色谱硅胶板(烟台化工厂生产);高效液相为 Agilent 1100 series;柱色谱硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品,溶剂为国药集团上海试剂厂产品。

紫丁香树皮 2003 年 4 月采于齐齐哈尔大学校园,经齐齐哈尔大学生物系沙伟教授鉴定。

## 2 提取和分离

新鲜的紫丁香树皮(630 g)粉碎后用无水乙醇浸泡,浸泡液滤过、浓缩,得浓缩液 500 mL,浓缩液依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取得石油醚、醋酸乙酯和正丁醇提取物。取醋酸乙酯提取物(10 g),用硅胶柱色谱分离,洗脱液依次用氯仿-甲醇(95:5)、(4:1)、(1:1)和 100% 甲醇进行洗脱,得到 15 个组分(F1~F15)。F3 再经硅胶柱色谱和 HPLC 分离得化合物 I (103 mg)、II (85 mg);F4 硅胶柱色谱分离得化合物 VI (5 mg);F5 硅胶柱色谱分离得化合物 III (28 mg)、VIII (21 mg);F7 硅胶柱色谱分离得化合物 IV (37 mg);F8 硅胶柱色谱分离得化合物 V (3.7 g) 和 VI (417 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶[醋酸乙酯-正己烷(4:6)], mp 259.1~259.9 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 观察到 6 个单峰的甲基 δ 0.75(3H, s), 0.82(3H, s), 0.93(3H, s), 0.96(3H, s), 0.97(3H, s), 1.69(3H, s), 在低场处有两个单峰的氢 δ 4.61(1H, br s), 4.74(1H, br s), δ 3.00 处有一个多重峰的氢, δ 3.19 处有一个四重峰的氢( $J=11.2, 4.8$  Hz)。以上数据与羽扇豆酸的数据<sup>[2]</sup>一致,故鉴定化合物 I 为羽扇豆酸。

化合物 II: 白色粉末, mp 237.1~239.2 °C。<sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与齐墩果酸的数据<sup>[3]</sup>一致,故鉴定为齐墩果酸。

化合物 III: 淡黄色晶体[石油醚-丙酮(6:4)], mp 82.9~84.1 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.10(2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-2, 6), 6.78(2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-3, 4), 3.83(2H, t,  $J=6.4$  Hz), 2.80(2H, t,  $J=6.4$  Hz)。以上数据初步确定 III 为对羟基苯乙醇, 经与 SDBS 数据库标准图谱对照确定为对羟基苯乙醇。

化合物 IV: 淡黄色固体粉末。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.69(1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-7), 6.69(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-4), 6.50(1H, dd,  $J=8.0, 2.0$

Hz, H-8), 3.63(2H, t,  $J=7.2$  Hz, H-1), 2.63(2H, t,  $J=7.2$  Hz, H-2)。以上数据与文献<sup>[4]</sup>比较鉴定化合物 IV 为 3,4-二羟基苯乙醇。

化合物 V: 淡黄色固体, mp 106.5~109.6 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 5.90(1H, s, H-1), 7.50(1H, s, H-3), 3.96(1H, dd,  $J=9.0, 4.8$  Hz, H-5), 2.43(1H, dd,  $J=14.2, 9.2$  Hz, H-6a), 2.71(1H, dd,  $J=1.2, 4.8$  Hz, H-6b), 6.07(1H, q,  $J=7.2$  Hz, H-8), 1.65(3H, d,  $J=7.2$  Hz, H-10), 3.72(3H, s, OMe), 4.82(1H, d,  $J=7.8$  Hz, glc-1), 6.68(1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-5''), 6.65(1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-2''), 6.54(1H, d,  $J=7.6, 2.4$  Hz, H-6''), 4.40(1H, dt,  $J=10.7, 7.0$  Hz, Ha-α), 4.22(1H, dt,  $J=10.7, 7.0$  Hz, Hb-α), 2.75(2H, t,  $J=7.0$  Hz, H-β)。以上数据与文献<sup>[5,6]</sup>橄榄苦苷的数据一致,确定为橄榄苦苷。该化合物为紫丁香树皮的主要成分,占醋酸乙酯提取物质量的 37%(占新鲜树皮质量的 1.4%)。

化合物 VI: 淡黄色固体粉末, mp 96.1~99.5 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.45(1H, d,  $J=1.2$  Hz, H-3), 7.04(2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3'', 5''), 6.06(1H, dq,  $J=13.4, 7.0$  Hz, H-8), 5.91(1H, brs, H-1), 4.80(1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-1'), 4.10(1H, m, Ha-α), 4.22(1H, m, Hb-α), 3.93(1H, dd,  $J=12.0, 2.0$  Hz, H-6'b), 3.86(3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3.66(2H, m, H-5, 6'a), 3.29~3.49(3H, m, H-3', 4', 5'), 2.81(2H, t,  $J=6.8$  Hz, H-β), 2.70(1H, dd,  $J=15.6, 3.8$  Hz, H-6b), 2.42(1H, dd,  $J=15.6, 8.1$  Hz, H-6), 1.63(3H, dd,  $J=13.4, 1.7$  Hz, H-10)。以上数据与文献<sup>[6,7]</sup>(8Z)-gstroside 的数据基本一致。由于 H-8 和 H-10 的耦合常数为 13.4 Hz, 所以推定为(8E)-gstroside。

化合物 VII: 浅黄色无定形体。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 2.04(1H, s, OCCH<sub>3</sub>), 2.82(2H, t,  $J=7.2$  Hz, H-7), 4.23(2, t,  $J=7.2$  Hz, H-8), 6.64(1H, dd,  $J=5.8, 2.0$  Hz, H-6), 6.74(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2), 6.79(1H, d,  $J=5.8$  Hz, H-5)。以上数据与 SDBS 数据库标准图谱对照确定为 2-(3,4-二羟基)苯乙醇乙酸酯。

化合物 VIII: 浅黄色无定形体。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.17(1H, d,  $J=9.2$  Hz, H-3), 6.75(1H, s, H-8), 6.3(1H, s, H-5), 7.78(1H, d,  $J=9.2$  Hz, H-4)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD) 数据和以上数据与文献<sup>[8]</sup>一致。故鉴定为七叶内酯。

## References:

- [1] Lu D, Li Y P. Research progress about chemical constituents and pharmacology effects of *Syringa* [J]. *J Changchun Coll Tradit Chin Med* (长春中医学院学报), 2001, 17(4): 58.
- [2] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [3] Maillard M, Adowunmi C O, Hostettman K. A triterpene glycoside from the fruits of *Tetrapleura tetrapetala* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1321.
- [4] Wu M J, Zhao T Z, Zhang H Y, et al. Chemical constituents of *Syringa puscens* Turcz. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(1): 7.
- [5] Park H, Lee K, Sohn C. Studies on constituents with cytotoxic activity from the stem bark of *Syringa velutina* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(7): 1029-1031.
- [6] Kikuchi M, Yamauchi Y, Yangse C, et al. Structure of new secoiridoids glycosides from *Syringa vulgaris* Linn. [J]. *Yakogaku Zasshi*, 1987, 107(3): 245-248.
- [7] Machida K, Kaneko A. Five new iridoid glycosides from the leaves of *Syringa reticulata* (Blume) Hara [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(4): 493-497.
- [8] Chen D C. *<sup>13</sup>C-NMR and Its Application in Chemistry of Chinese Medicine Herb* (碳谱及其在中草药中的应用) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1991.

## 红藻海头红脂溶性成分研究

张翼<sup>1,2,3</sup>, 陈昌祥<sup>1</sup>, 李晓明<sup>2</sup>, 王斌贵<sup>2\*</sup>

(1. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204; 2. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

红藻海头红 *Plocamium telfairiae* Harv. 系红藻门杉藻目海头红科海头红属海藻, 多生长在低潮带岩石上或石沼中, 主要分布在太平洋西海岸, 我国南北方沿海均有分布<sup>[1]</sup>。海头红属藻类 *P. cartilagineum*、*P. costatum*、*P. violaceum*、*P. hamatum*、*P. oregonum* 多含各种链状和环状多卤代单萜, 具细胞毒、镇静等活性<sup>[2~4]</sup>; 苑辉卿等<sup>[5,6]</sup>曾报道过青岛沿海海头红的化学成分, 从中分离了  $\beta$ -谷甾醇、对-羟基苯甲酸、尿酸啶等 10 个化合物, 对其粗组分的药理学研究则表明低极性的石油醚组分可明显抑制小鼠体内  $S_{180}$  肉瘤、 $H_{22}$  肝癌、艾氏腹水癌的生长。在寻找和确证海头红低极性药理活性成分的研究中, 本实验采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对其提取物的脂溶性成分进行了分析研究。

## 1 实验材料

实验用海藻 2003 年 5 月份采集于青岛沿海, 经中国科学院海洋生物标本馆夏邦美研究员鉴定为海头红 *P. telfairiae* Harv.。海藻样品除去杂质, 用滤过海水洗净, 晾干备用。

## 2 脂溶性成分的提取

将晾干的海头红样品粉碎, 用甲醇-氯仿 (1:1) 浸泡提取 3 次, 每次 3 d, 将提取液合并后低温减压浓缩得浸膏。取此浸膏少许自然挥发干后用正己烷

溶解, 溶出物滤过得澄清液, 作为脂溶性成分分析的样品。

## 3 脂溶性成分分析

GC-MS 仪器为英国 VG 公司的 FISIONS MD800 GC/MS/DS 联用仪。进样品温度: 250 °C, 色谱柱: 30QC2/AC5 石英毛细管柱 (30 m × 0.2 mm), 进样量 1.0  $\mu$ L, 柱温 150~280 °C, 程序升温 3 °C/min, 分流比 50:1, 载气为高纯氮气。EI-MS: 电子能量 70 eV, 离子源温度 250 °C, 灯丝电流 0.4 A, 质量范围  $m/z$  35~400, 扫描周期 1 s, 数据处理采用 LAB-BASE 系统。

## 4 结果与讨论

通过计算机质谱库检索, 各成分的质谱图与标准图谱对照, 用色谱峰面积归一化法计算各组分的质量分数, 共分离了 19 个化合物, 鉴定了其中的 16 个化合物, 测定结果见表 1。

海头红脂溶性成分中多数为烷烃、脂肪酸、脂肪醇、酯、烯醇及烷酮类成分。所鉴定成分占挥发性成分总量的 86.42%, 其中邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯 3 个组分共计 50.42%, 这 3 个成分有可能是海头红本身的次生代谢产物, 也可能是由于沿海环境污染所致, 但也可能是来自盛装工业溶剂的塑料容器中的增塑剂, 其真

收稿日期: 2006-02-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30530080); 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室开放基金项目

作者简介: 张翼 (1978—), 男, 湖北省蕲春县人, 在读硕士研究生, 研究方向海洋天然产物化学。

Tel: (0532) 82898890 E-mail: zhangyi@ms.qdio.ac.cn

\* 通讯作者 王斌贵 Tel: (0532) 82898553 E-mail: wangbg@ms.qdio.ac.cn