

• 化学成分 •

黄瑞香茎皮的化学成分研究

周光雄^{1*}, 王国平², 杨永春³, 石建功³

(1. 暨南大学药学院, 广东 广州 510632; 2. 黄山市休宁中医院, 安徽 黄山 245400;

3. 中国医学科学院药物研究所, 北京 100050)

摘要:目的 研究黄瑞香 *Daphne giraldii* 茎皮的化学成分。方法 采用液-液萃取和硅胶柱色谱对黄瑞香茎皮乙醇提取物中的成分进行分离纯化, 利用核磁共振和质谱等方法确定化合物的结构。结果 从乙醇提取物中分离得到7个化合物, 核磁和质谱等光谱数据分析确定其分别为 *E*-咖啡酸十八碳醇酯(I), (+)-nortrachegenin(II), 西瑞香素(III), daphneticin(IV), 7, 8-二羟基香豆素(V), 7-羟基香豆素(VI) 和木犀草素(VII)。结论 化合物I为新化合物, 化合物II、IV和VII为首次从该植物中分离鉴定。

关键词: 黄瑞香; *E*-咖啡酸十八碳醇酯; (+)-nortrachegenin; daphneticin

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2007)03-0327-03

Chemical constituents from stem bark of *Daphne giraldii*ZHOU Guang-xiong¹, WANG Guo-ping², YANG Yong-chun³, SHI Jian-gong³

(1. College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Xiuning Hospital of Traditional Chinese

Medicine, Huangshan 245400, China; 3. Institute of Materia Medica, Chinese Academy

of Medical Sciences, Beijing 100050, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the stem bark of *Daphne giraldii*.

Methods The chemical constituents in the alcoholic extract from the stem bark of *D. giraldii* were isolated and purified using liquid/liquid extraction and silica gel column chromatography. The structures of the isolated compounds were determined on the basis of NMR, and mass spectra. **Results** Seven compounds were isolated from the alcohol extract. Their structures were identified as *E*-octadecyl caffeinate (I), (+)-nortrachegenin (II), daphnoretin (III), daphneticin (IV), 7, 8-dihydroxy coumarin (V), 7-hydroxy coumarin (VI), and luteolin (VII) on the basis of ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and MS. **Conclusion** Compound I is a new one. Compounds II, IV, and VII are isolated from the title plant for the first time.

Key words: *Daphne giraldii* Nitsche; *E*-octadecyl caffeinate; (+)-nortrachegenin; daphneticin

瑞香科瑞香属植物黄瑞香 *Daphne giraldii* Nitsche 的茎皮为民间常用药祖师麻, 具镇风通络、祛瘀止痛之功效, 常用于风湿性关节炎的治疗, 也用于头痛、牙痛、肝区痛等多种痛症和跌打损伤的治疗^[1]。笔者的前期研究已发现了其抗炎镇痛作用的3个活性化学成分^[2], 对黄瑞香茎皮乙醇提取物的研究还分离鉴定了4个双黄酮化合物^[3]。本实验进一步系统地进行了成分分离研究得到了一个新化合物 *E*-咖啡酸十八碳醇酯(I) 和从本植物中首次分离的化合物II、IV和VII。

1 材料和仪器

熔点用显微熔点测定仪测定, ¹H-NMR 和

¹³C-NMR用 Varian Unity 300 型核磁共振仪测定, EI-MS用 VG ZAB-2F 型质谱仪测定, FAB/MS用 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪测定, 红外光谱用 Nicolet Impact 400 型红外仪测定, 旋光用 Perkin-Elmer 241 型旋光仪测定。柱色谱用硅胶(160~200目)及薄层用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品, 所用溶剂均为分析纯, 由北京化学试剂厂和天津化学试剂厂生产。

黄瑞香茎皮采自甘肃省, 原植物经笔者鉴定为黄瑞香 *D. giraldii* Nitsche 的茎皮。

2 提取和分离

首先将黄瑞香茎皮的乙醇提取物用蒸馏水悬浮

分散,再依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,减压回收溶剂后得石油醚萃取物、醋酸乙酯萃取物、正丁醇萃取物及水层残渣4部分。在前文研究的石油醚活性部位^[2]经反复柱色谱分离,获得化合物Ⅰ。将醋酸乙酯部位反复进行硅胶分离,得到化合物Ⅰ~Ⅵ。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:无色无定形固体,mp 88~90℃,易溶于乙醚、醋酸乙酯、丙酮、甲醇、乙醇等。该化合物与已报道化合物Z-咖啡酸硬脂醇酯FAB-MS给出相同质荷比的准分子离子峰 m/z :433.3($[M+H]^+$),表明相对分子质量为432。因其与Z-咖啡酸十八碳醇酯^[3]在¹H-NMR和¹³C-NMR图谱方面极为类似,仅见部分信号化学位移和偶合常数存在差异。在本化合物中,2,3位次甲基的化学位移(和偶合常数)为 δ_C/δ_H 110.5/6.78(1H,d, $J=12.5$ Hz,H-2),145.0/5.81(1H,d, $J=12.5$ Hz,H-3),而反式异构体中为 δ_C/δ_H 114.2/7.58(1H,d, $J=15.0$ Hz,H-2),144.5/6.27(1H,d, $J=15.0$ Hz,H-3),故可肯定其为Z-咖啡酸十八碳醇酯的异构体。因其烯氢之间的偶合常数为12.5 Hz,明显小于反式烯氢的偶合常数(15.0 Hz),故确定该化合物为E-咖啡酸十八碳醇酯。其光谱数据如下:¹H-NMR($CDCl_3$,300 MHz) δ :7.56(1H,d, $J=2.1$ Hz,H-5),7.03(1H,d, $J=7.8$ Hz,H-8),6.82(1H,d, $J=7.8$ Hz,H-9),6.78(1H,d, $J=12.5$ Hz,H-2),5.81(1H,d, $J=12.5$ Hz,H-3),5.60(2H,brs,OH),4.12(2H,t, $J=6.6$ Hz,H-1'),1.64(2H,m, $J=6.3$ Hz,H-2'),1.25(brs,脂链 CH_2),0.87(3H,t, $J=6.3$ Hz, CH_3);¹³C-NMR($CDCl_3$,75 MHz) δ :168.1(s,C-1),146.4(s,C-7),145.0(d,C-3),143.9(s,C-6),125.7(s,C-4),117.3(d,C-9),117.2(d,C-5),115.0(d,C-8),110.5(d,C-2),65.1(t,C-1'),31.9(t,C-2'),29.7,29.6,29.5,29.4,29.3,28.8(脂链 CH_2),26.0(t,C-16'),22.7(t,C-17'),14.2(t,C-18');FAB-MS m/z (%):865.6 $[2M+H]^+$ (30),433.3 $[M+H]^+$ (28),414.1 $[M-H_2O]^+$ (15),223.0(35),295.0(2),181.0(40),163.0(100),147.0(5)。经与美国化学会SciFinder Scholar数据库联网检索确证,化合物E-咖啡酸十八碳醇酯(Ⅰ)为未见报道的新化合物,其化学结构见图1。

化合物Ⅱ:无色结晶性固体; $[\alpha]_D^{25}$ 4.0(c 0.13, $CHCl_3$);IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}):3 395,2 938,2 843,1 766,1 601,1 516,1 452,1 431,1 367,1 273,1 238,1 211,1 155,1 126,1 090,1 030,1 001,860,823,

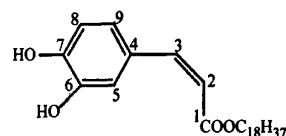


图1 化合物Ⅰ的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of compound I

798,762,660;EI-MS m/z :374(15),137(100),122(8),85(35),83(42),66(10);¹H-NMR($CDCl_3$,300 MHz) δ :6.69(1H,d, $J=2.1$ Hz,H-2'),6.83(1H,d, $J=7.8$ Hz,H-5'),6.83(1H,d, $J=7.8$ Hz,H-5''),6.61(1H,dd, $J=7.8,2.1$ Hz,H-6'),6.61(1H,dd, $J=7.8,2.1$ Hz,H-6''),6.62(1H,d, $J=2.1$ Hz,H-2'),5.69(1H,brs,OH),5.64(1H,brs,OH),4.04(1H,dd, $J=9.3,6.3$ Hz,H-4b),3.99(1H,dd, $J=9.3,6.3$ Hz,H-4a),3.97(3H,s,OMe),3.84(3H,s,OMe),3.11(1H,d, $J=13.8$ Hz,H-5a),2.92(1H,d, $J=13.8$ Hz,H-5b),2.91(1H,m,H-6a),2.51(1H,m,H-6b),2.51(1H,m,H-3);¹³C-NMR($CDCl_3$,75 MHz) δ :178.4(s,C-1),146.4(s,C-3'),146.4(s,C-3''),144.8(s,C-4'),144.1(s,C-4''),130.2(s,C-1''),126.0(s,C-1'),123.0(d,C-6'),121.3(d,C-6''),114.4(d,C-5'),114.2(d,C-5''),112.5(d,C-2'),111.3(d,C-2''),76.4(s,C-2),70.2(t,C-4),55.9(q,OMe),43.8(d,C-3),42.0(t,C-5),31.6(t,C-6)。其¹H-NMR和¹³C-NMR数据与(+)-nortrachelogenin光谱数据和旋光数据基本一致^[4],故确定化合物Ⅰ为(+)-nortrachelogenin。

化合物Ⅲ:白色粉末,mp 257~259℃;EI-MS m/z :352(M^+),234,179,146。¹H-NMR数据(300 MHz, CD_3COCD_3) δ :7.95(1H,d, $J=9.6$ Hz,H-4),7.79(1H,s,H-4'),7.66(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-6),7.33(1H,s,H-8'),7.07(1H,dd, $J=8.4,2.7$ Hz,H-5),7.04(1H,d, $J=2.7$ Hz,H-8),6.87(1H,s,H-5'),6.29(1H,d, $J=9.6$ Hz,H-3),3.89(3H,s,OMe)。该化合物的质谱和核磁数据与西瑞香素(daphnoretin)的数据^[5]一致,故确定化合物Ⅲ为西瑞香素。

化合物Ⅳ:白色固体,mp 235~237℃;EI-MS m/z :386(M^+);¹H-NMR($DMSO-d_6$,300 MHz) δ :7.99(1H,d, $J=9.3$ Hz,H-4),7.19(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-5),6.98(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-6),6.73(2H,s,H-5',9'),6.31(1H,d, $J=9.3$ Hz,H-3),5.00(1H,d, $J=8.1$ Hz,H-2'),4.31(1H,dd, $J=8.1,11.4$ Hz,H-3'),3.75(6H,s,OMe $\times 2$),3.65(2H,

d, $J=11.4$ Hz, H-1'). 该化合物的质谱和核磁共振数据与 daphneticin 的数据^[6]一致, 故确定化合物 V 为 daphneticin。

化合物 V: 无色针晶, mp 260~262 °C; EI-MS m/z : 178 (M^+); ¹H-NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 10.11 (1H, brs, OH), 9.35 (1H, brs, OH), 7.89 (1H, dd, $J=9.3, 1.8$ Hz, H-4), 7.00 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-5), 6.79 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.17 (1H, dd, $J=9.3, 1.8$ Hz, H-3)。该化合物的质谱和核磁数据符合 7,8-二羟基香豆素^[7], 故确定化合物 V 为 7,8-二羟基香豆素。

化合物 VI: 无色针晶, mp 225~227.5 °C; EI-MS m/z : 162 (M^+); ¹H-NMR (300 MHz) δ : 10.57 (1H, brs, OH), 7.92 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.51 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.77 (1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3)。该化合物的质谱和核磁数据符合 7-羟基香豆素^[7,8], 故确定化合物 VI 为 7-羟基香豆素。

化合物 VII: EI-MS m/z : 296 (M^+); ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ : 13.01 (1H, brs, OH), 9.68 (1H, brs, OH), 8.83 (1H, brs, OH), 8.47 (1H, brs, OH), 7.49 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd, $J=8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 7.00 (1H, d, $J=8.4$ Hz,

H-5'), 6.57 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.24 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2)。该化合物的质谱和氢核磁数据符合木犀草素的数据^[9], 故确定化合物 VII 为木犀草素。

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, 1975.
- [2] Zhou G X, Yang Y G, Shi J C. Study on the active chemical constituents of *Daphne giraldii* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2006, 31(4): 555-557.
- [3] Zhou G X, Yang Y C, Shi J G, et al. Biflavanoids from the stem bark of *Daphne giraldii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(12): 1061-1063.
- [4] Kato A, Hashimoto Y, Kidokoro M. (+)-Nortrachelogenin, a new pharmacologically active lignan from *Wikstroemia indica* [J]. *J Nat Prod*, 1979, 42(2): 159-162.
- [5] Ma T B, Liu S Z, Xu G Y, et al. Study on the constituents of the branch of *Daphne genkwa* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(1): 7-9.
- [6] Gen Z L, Seligmann O, Wagner H. Daphneticin, a coumarin-nolignoid from *Daphne tangutica* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 617-619.
- [7] Wang M S, Marlene G. Study on the chemical constituents of *Daphne giraldii* (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1980, 11(2): 49-54.
- [8] Wang M S, Liu W G, Xiu L J. Constituents of *Daphne tangutica* [J]. *J Nanjing Coll Pharm* (南京药学院学报), 1984, 15(2): 1-5.
- [9] Wang M T, Zhao T Z, Zhang Z W, et al. Study on the constituents of the leaves of *Daphne genkwa* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1985, 16(3): 98-100.

东紫苏根中的 5 种酚性成分

胡浩斌, 郑旭东, 刘富顺, 刘建新

(陇东学院, 甘肃 庆阳 745000)

摘要:目的 研究东紫苏根的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及薄层色谱法进行分离纯化, 根据波谱方法及理化性质进行结构鉴定。结果 从其根的乙醇提取物中分离得到 5 种酚性成分, 其结构分别为 3-羟基-4',5-二甲氧基二苄基-4-O- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(I)、没食子酸(II)、(+)-儿茶素(III)、香草醛(IV)、山柰酚(V)。结论 化合物 I 为新化合物, 命名为东紫苏苷 C。

关键词:东紫苏; 酚性成分; 3-羟基-4',5-二甲氧基二苄基-4-O- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)03-0329-04

Five phenolic constituents from roots of *Elsholtzia bodinieri*

HU Hao-bin, ZHENG Xu-dong, LIU Fu-shun, LIU Jian-xin

(Longdong University, Qingyang 745000, China)

收稿日期: 2006-07-26

基金项目: 甘肃省教育厅研究生导师科研项目(0610-05); 陇东学院科研资助项目(XYZK0503)

作者简介: 胡浩斌(1969-), 男, 甘肃庆阳市人, 硕士研究生, 副教授, 研究方向为天然有机化学。 E-mail: hhb-88@126.com