

和碳谱数据与已知化合物 10, 12-dihydroxypicrotoxane 进行对比<sup>[10]</sup>, 发现基本一致, 故可将化合物 VII 鉴定为 10, 12-dihydroxypicrotoxane。

化合物 VIII: 无色油状物,  $[\alpha]_D^{26} + 3.7^\circ (c 1.0, \text{MeOH})$ 。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。将该化合物的氢谱和碳谱数据与已知化合物 10 $\beta$ , 13, 14-trihydroxyalloaromadendrane 进行对比<sup>[11]</sup>, 发现基本一致, 故可将化合物 VIII 鉴定为 10 $\beta$ , 13, 14-trihydroxyalloaromadendrane。

致谢: 香港嘉道里农场暨植物园高级保育主任、兰科专家萧丽萍帮助鉴定药材; 本课题组罗群会同学帮助测试化合物的红外光谱和旋光数据。

#### References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.
- [2] Guan Z B, Li Z L, Li E. A rare and endangered medicinal plant: *Dendrobium nobile* [J]. *Chin Wild Plant Resour* (中国野生植物资源), 2002, 21(4): 36-37.
- [3] Zhang G N, Bi Z M, Wang Z T, et al. Advances in studies on chemical constituents from plants of *Dendrobium Sw.* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(6): a-v-viii.
- [4] Chen X M, Guo S X. Advances in the research of constituents and pharmacology of *Dendrobium* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(1): 70-75.
- [5] Zhao C S, Liu Q F, Halaweish F, et al. Copacamphane, picrotoxane, and alloaromadendrane sesquiterpene glycosides and phenolic glycosides from *Dendrobium moniliforme* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66: 1140-1143.
- [6] Ye Q H, Zhao W M. New alloaromadendrane, cadinine and cyclocopacamphane type sesquiterpene derivatives and bibenzyls from *Dendrobium nobile* [J]. *Planta Med*, 2002, 68(8): 723-729.
- [7] Tang J, Liu Q F, Dai J Q, et al. A new picrotoxane type sesquiterpene from *Dendrobium densiflorum* [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(1): 63-64.
- [8] Sung T V, Steffan B, Steglich W, et al. Sesquiterpenoids from the roots of *Homalomena aromatica* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3515-3520.
- [9] Zhao W M, Ye Q H, Dai J Q, et al. *allo*-Aromadendrane- and picrotoxane-type sesquiterpenes from *Dendrobium moniliforme* [J]. *Planta Med*, 2003, 69: 1136-1140.
- [10] Zhao W M, Ye Q H, Tan X J, et al. Three new sesquiterpene glycosides from *Dendrobium nobile* with immunomodulatory activity [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64: 1196-1200.
- [11] Miyazawa M, Uemura T, Kameoka H. Biotransformation of sesquiterpenoids, (+)-aromadendrene and (-)-alloaromadendrene by *Glomerella cingulata* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(3): 793-796.

## 忍冬藤的化学成分研究

赵娜夏<sup>1,2</sup>, 韩英梅<sup>1</sup>, 付晓丽<sup>1</sup>

(1. 天津药物研究院, 天津 300193; 2. 天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072)

**摘要:** 目的 为寻找忍冬藤生物活性成分, 对其进行了系统的化学分离。方法 采用溶剂萃取、色谱分离手段进行分离纯化, 根据波谱数据进行了化合物结构鉴定。结果 3 个化合物分别鉴定为木犀草素(I)、马钱素(I)、r-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-反-2, 顺-3-二羟甲基-7, 8-二羟基-6-甲氧基-1, 2, 3, 4-四氢萘(II)。结论 化合物 II 为一新化合物, 命名为忍冬醇(japenol)。

**关键词:** 忍冬藤; r-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-反-2, 顺-3-二羟甲基-7, 8-二羟基-6-甲氧基-1, 2, 3, 4-四氢萘; 木犀草素; 马钱素

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)12-1774-03

### Chemical constituents in stem of *Lonicera japonica*

ZHAO Na-xia<sup>1,2</sup>, HAN Ying-mei<sup>1</sup>, FU Xiao-li<sup>1</sup>

(1. Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Tianjin 300193, China; 2. School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract: Objective** To find out the bioactive constituents in the stem of *Lonicera japonica* and to carry out a systematic study on the chemical constituents of the plant. **Methods** Three compounds were isolated from the plant by means of solvent extraction and column chromatography, and their structures were elucidated by spectral analyses. **Results** All these compounds were identified as luteolin (I), loga-

收稿日期: 2007-05-10

作者简介: 赵娜夏(1979-), 女(满), 目前主要从事天然产物活性成分的研究。 Tel: (022)23006959 E-mail: zhaonaxia@tom.com

nin (I), r-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-trans-2, cis-3-dihydroxymethyl-7, 8-dihydroxy-6-methoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalene (II), respectively. **Conclusion** Compound III is a new compound named as japenol.

**Key words:** the stem of *Lonicera japonica* Thunb.; r-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-trans-2, cis-3-dihydroxy-methyl-7, 8-dihydroxy-6-methoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalen; luteolin; loganin

忍冬藤为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥茎枝,产于我国大部分地区。忍冬藤具有清热解毒、疏风通络之功效,用于温病发热,热毒血痢,痈肿疮疡,风湿热痹,关节红肿热痛<sup>[1]</sup>。忍冬出自《本草经集注》,历代本草均有记载,李时珍曰:“茎叶及花,功用皆同”。现代研究亦表明忍冬藤与金银花具有相近的化学成分和药理活性,而相比金银花,忍冬藤药用资源丰富,更有利于开发和利用。国内外对忍冬属植物花、叶的化学成分研究较为深入,发现其主要含有皂苷<sup>[2]</sup>、黄酮<sup>[3]</sup>、环烯醚萜苷<sup>[4]</sup>、木脂素类<sup>[5]</sup>成分,而对其他部分化学成分的研究却鲜有报道。为寻找忍冬藤的生物活性成分,开发药源,笔者对其进行了系统的化学成分研究,从中分离得到的3个化学成分,分别鉴定为木犀草素(I)、马钱素(II)、r-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-反-2,顺-3-二羟甲基-7,8-二羟基-6-甲氧基-1,2,3,4-四氢萘(III)。其中化合物III为一新化合物,命名为忍冬醇(japenol),本试验报道其结构和相对构型。

### 1 材料和仪器

忍冬藤药材购自河南兰考,为河南兰考产,经天津药物研究院韩英梅副研究员鉴定为忍冬 *L. japonica* Thunb.。核磁共振氢谱、碳谱用 Bruker AV-400 型核磁共振仪测定;质谱用 Thermo Finnigan LCQ advantage 型质谱仪测定;柱色谱、薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产;葡聚糖凝胶 LH-20 为 Pharmacia Company 出口;试剂为药用级或分析级。

### 2 提取和分离

干燥忍冬藤药材 5 kg,切成寸段,以 70%乙醇加热回流提取 3 次,滤得提取液合并,减压浓缩至无醇味,加水稀释,依次以石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。其中醋酸乙酯可溶部分(61 g)经硅胶柱色谱,以氯仿-丙酮系统梯度洗脱,薄层色谱检测合并相同流份,共得 33 个组分。其中,组分 19 经低压柱色谱和甲醇重结晶得化合物 I (8 mg)和一橙红色颗粒状结晶(结构尚在鉴定中),组分 23 经反复低压硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱得化合物 III (7 mg)。

正丁醇可溶部分浸膏 8 g,经硅胶柱色谱,以氯

仿-甲醇系统梯度洗脱,薄层色谱检测合并相同流份,共得 13 个组分。其中组分 3 经常压硅胶柱色谱得化合物 I (23.8 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 I:棕黄色颗粒(甲醇),盐酸-镁粉反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与文献报道<sup>[6]</sup>数据相一致,确定化合物 I 为木犀草素。

化合物 II:白色粉末,<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与文献报道<sup>[4]</sup>数据相一致,确定化合物 II 为马钱素。

化合物 III:粉红色粉末,负离子 ESI-MS *m/z* 给出准分子离子峰 375.41[M-H]<sup>-</sup>,结合碳、氢谱计算分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>。<sup>13</sup>C-NMR 谱在 δ 100~150 区域的 12 个芳香碳信号以及高场 δ 30~70 区域 66.67,64.35,49.29,41.66,41.41,33.70 处 6 个脂链碳信号提示该化合物可能具有两个苯丙素结构单元。DEPT 谱进一步提示高场区的该 6 个碳信号分别为 3 个亚甲基、3 个次甲基,而且在 HSQC 谱中这些碳信号分别与 δ 3.53(2H, m), 3.60(2H, m), 1.98(1H, m), 4.26(1H, d, *J*=7.0 Hz), 1.67(1H, m), 2.62(2H, m) 处的氢信号相关,而 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱给出的这些氢之间的相关信息(表 1)表明结构中两个苯丙素单元呈芳基四氢萘型连接,而且 2a, 3a 呈氧化型。

<sup>1</sup>H-NMR 谱中 δ 6.51(1H, dd, *J*=2.0, 8.0 Hz), 6.63(1H, d, *J*=8.0 Hz), 6.81(1H, d, *J*=2.0 Hz) 处的 3 个芳香氢信号呈典型的 ABX 系统,说明结构中一个苯丙素单元呈 3,4 位二取代;δ 6.33(1H, s) 处的 1 个芳香氢信号表明另一苯丙素单元苯环上的多取代结构特征。HMBC 谱中,δ 6.33(1H, s) 处的氢信号与 δ 33.7(C-4) 碳信号有远程相关,归属为 C-5 位氢信号。<sup>1</sup>H-NMR 谱中 δ 3.72(3H, s), 3.78(3H, s) 处的氢信号与 <sup>13</sup>C-NMR 谱中 δ 56.2 处的两个碳信号,表明分子中存在两个甲氧基取代,根据 HMBC 谱,分别确定取代位置为 C-6、C-3' 位。根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱中 δ 7.24 处的 1 个游离酚羟基氢信号 δ 7.29, 6.77 处的两个邻位酚羟基氢信号以及 HMBC 谱中给出的碳氢相关信息(表 1、图 1),

确定结构中 C-4', C-7, C-8 位被羟基取代。一、二维 NMR 数据及归属见表 1, 结构见图 1。

表 1 化合物 III 的一维、二维核磁共振谱数据(氘代丙酮)

Table 1 1D and 2D NMR Data of compound III (acetone-d<sub>6</sub>)

碳位	<sup>1</sup> H-NMR δ	<sup>13</sup> C-NMR δ	<sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY	HMBC	NOESY
1	4.26 (d, J=5.6 Hz)	41.66	H-2	C-2, 2a, 3, 8, 9, 10, 1', 2', 6'	H-2, 2a, 2', 6'
2	1.98 (1H, m)	49.29	H-1, 2a, 3	C-1, 2a, 3, 3a, 4, 9, 1'	H-1, 2a, 2', 6'
2a	3.60 (2H, m)	64.35	H-2, 3	C-1, 2, 3	H-2
3	1.67 (1H, m)	41.41	H-2, 3a, 4	C-2, 2a, 3a, 4	H-3a
3a	3.53 (2H, m)	66.67	H-2, 3		H-3
4	2.62 (2H, m)	33.70	H-3	C2, 3, 3a, 5, 9, 10	H-5
5	6.33 (1H, s)	103.16		C-4, 6, 7, 9, 10	H-4, -OCH <sub>3</sub>
6		146.97			
7		132.39			
8		144.55			
9		120.22			
10		130.18			
1'		139.66			
2'	6.81 (d, J=2.0 Hz)	113.24	H-6'	C-1, 1', 3', 4', 6'	
3'		147.68			
4'		145.07			
5'	6.63 (d, J=8.0 Hz)	115.07	H-6'	C-1', 3', 4'	
6'	6.51 (dd, J=8.0, 2.0 Hz)	121.38	H-2', 5'	C-1, 2', 3', 4'	-OCH <sub>3</sub>
7-OH	7.29 (1H, brs)				
8-OH	6.77 (1H, brs)				
4'-OH	7.24 (1H, brs)				
-OCH <sub>3</sub>	3.78 (3H, s)	56.19			
-OCH <sub>3</sub>	3.72 (3H, s)	56.18			

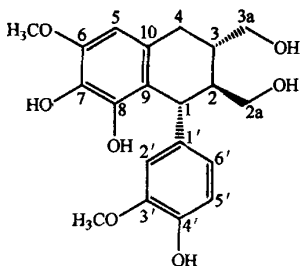


图 1 化合物 III 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of compound III

NOESY 谱中 H-1 与 H-2, H-2', 6' 有 NOE, H-2 与 H-1, H-2', 6' 有 NOE, 而与 H-3 无 NOE, <sup>1</sup>H-NMR 谱中 H-1 偶合常数  $J_{1,2} = 5.2 \text{ Hz} (J_{ee})^{[7]}$ , 通过对其空间相对位置的分析, 推测 H-1 与 H-2 呈 60° 夹角的反式 (e, e 键); H-3 与 H-2 可能呈近 120° 夹角的反式。因苯基以 C-1-C-1' 键为轴自由旋转, 故 H-2', 6' 同时与 H-2 存在 NOE。综上, 确定化合物 III 结构为 r-1-(4-羟基-3-甲氧

基苯基)-反-2, 顺-3-二羟甲基-7, 8-二羟基-6-甲氧基-1, 2, 3, 4-四氢萘, 为一新化合物, 命名为忍冬醇。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
- [2] Kawai H, Kuroyanagi M, Umehara K, et al. Studies on the saponins of *Lonicera japonica* Thunb. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(12): 4769-4775.
- [3] Kikuchi M, Matsuda N. Flavone glycosides from *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(3): 314-315.
- [4] Calis I, Lahloub M F, Sticher O. Loganin, loganic acid and periclymenoside, a new biosidic ester iridoid glucoside from *Lonicera periclymenum* L. [J]. *Helv Chim Acta*, 1984, 67(1): 160-165.
- [5] Khan K A, Shoeb A. A lignan from *Lonicerae hypoleuca* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(3): 628-630.
- [6] Liang Q L, Ding L S. Chemical study on the flower of *Dolichos lablab* L. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1996, 27(4): 205-207.
- [7] Raju G V S, Pillai K R. Lignans from *Justicia tranquebariensis* Linn. f. [J]. *Indian J Chem*, 1989, 28B(7): 558-561.

# 忍冬藤的化学成分研究

作者: [赵娜夏](#), [韩英梅](#), [付晓丽](#), [ZHAO Na-xia](#), [HAN Ying-mei](#), [FU Xiao-li](#)  
作者单位: [赵娜夏, ZHAO Na-xia\(天津药物研究院, 天津, 300193; 天津大学药物科学与技术学院, 天津, 300072\)](#), [韩英梅, 付晓丽, HAN Ying-mei, FU Xiao-li\(天津药物研究院, 天津, 300193\)](#)  
刊名: [中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)  
英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)  
年, 卷(期): 2007, 38(12)  
被引用次数: 1次

## 参考文献(7条)

1. [中华人民共和国药典\(一部\)](#) 2000
2. [Kawai H;Kuroyanagi M;Umehara K](#) [Studies on the saponins of Lonicera japonica Thunb](#) 1988(12)
3. [Kikuchi M;Matsuda N](#) [Flavone glycosides from Lonicera gracilipes var.glandulosa](#)[外文期刊] 1996(03)
4. [Calis I;Lahloub M F;Sticher O](#) [Loganin, loganic acid and periclymenoside, a new biosidic ester iridoid glucoside from Lonicera periclymenum L](#)[外文期刊] 1984(01)
5. [Khan K A;Shoeb A A](#) [lignan from Lonicerae hypoleuca](#)[外文期刊] 1985(03)
6. [Liang Q L;Ding L S](#) [Chemical study on the flower of Dolichos lablab L](#)[期刊论文]-[中国药科大学学报](#) 1996(04)
7. [Raju G V S;Pillai K R](#) [Lignans from Justicia tranquebariensis Linn.f](#) 1989(07)

## 本文读者也读过(10条)

1. [齐乐辉](#), [杨连荣](#), [尹蕊](#), [杨军涛](#), [李彦冰](#) [忍冬藤成份分析及在抗菌消炎等方面的研究进展](#)[期刊论文]-[黑龙江科技信息](#)2010(3)
2. [杨迺嘉](#), [刘文炜](#), [霍昕](#), [高玉琼](#), [刘建华](#), [YANG Nai-jia](#), [LIU Wen-wei](#), [HUO Xin](#), [GAO Yu-qiong](#), [LIU Jian-hua](#) [忍冬藤挥发性成分研究](#)[期刊论文]-[生物技术](#)2008, 18(3)
3. [李江](#), [LI Jiang](#) [高效液相色谱法测定忍冬藤不同采收期中绿原酸和咖啡酸的含量](#)[期刊论文]-[中国医药导报](#) 2010, 07(32)
4. [钱正明](#), [李会军](#), [李萍](#), [汤丹](#), [秦素娟](#), [Qian Zheng-Ming](#), [Li Hui-Jun](#), [Li Ping](#), [Tang Dan](#), [Qin Su-Juan](#) [高效液相色谱法测定忍冬藤和叶中8种活性成分](#)[期刊论文]-[分析化学](#)2007, 35(8)
5. [李会军](#), [张重义](#), [李萍](#) [忍冬不同药用部位挥发油成分分析](#)[期刊论文]-[中药材](#)2002, 25(7)
6. [贾法强](#), [尹宁宁](#), [林林](#), [JIA Fa-qiang](#), [YIN Ning-ning](#), [LIN Lin](#) [HPLC法测定忍冬藤中绿原酸的含量](#)[期刊论文]-[齐鲁药事](#)2007, 26(1)
7. [喻菁](#), [王小平](#), [徐强](#), [YU Jing](#), [WANG Xiao-ping](#), [XU Qiang](#) [忍冬藤叶中绿原酸的分离纯化工艺研究](#)[期刊论文]-[时珍国医国药](#)2008, 19(10)
8. [杨刚](#), [杜守颖](#), [吴清](#), [郝博](#), [洪燕龙](#) [HPLC法测定忍冬藤中绿原酸及咖啡酸含量](#)[期刊论文]-[中国药品标准](#)2004, 5(4)
9. [苟占平](#), [万德光](#) [HPLC测定6种忍冬藤中绿原酸的含量](#)[期刊论文]-[中成药](#)2006, 28(3)
10. [刘如钢](#), [何培新](#), [LIU Ru-yin](#), [HE Pei-xin](#) [忍冬藤中绿原酸的含量测定](#)[期刊论文]-[河南科学](#)2006, 24(1)

## 引证文献(1条)

1. [齐乐辉](#), [杨连荣](#), [尹蕊](#), [杨军涛](#), [李彦冰](#) [忍冬藤成份分析及在抗菌消炎等方面的研究进展](#)[期刊论文]-[黑龙江科技信息](#) 2010(3)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_zcy200712003.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200712003.aspx)