

紫丁香叶化学成分研究

李全^{1,2}, 许琼明¹, 郝丽莉¹, 陆冰芬¹, 杨世林^{1,2,3}, 李笑然^{1,*}

(1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123; 2. 江西中医学院, 江西 南昌 330004;

3. 国家中药固体制剂工程技术研究中心, 江西 南昌 330006)

摘要:目的 研究木犀科丁香属植物紫丁香 *Syringa oblata* 叶的化学成分。方法 利用色谱方法反复进行分离纯化, 通过波谱分析、化学方法及参考文献鉴定单体成分结构。结果 从紫丁香叶中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 7-methyl-1-oxo-octahydro-cyclopenta [c] pyran-4-carboxylic acid (), 7-羟基-6-甲氧基香豆素(莨菪亭) (), 5,7,4'-三羟基黄酮(芹菜素) (), 白桦酸 (), 乌苏酸 (), 19 α -羟基乌苏酸 (), 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸 (), 胡萝卜苷 ()。结论 化合物 为环烯醚萜氧化产物, 化合物 、 、 为首次从该属植物中分离得到。

关键词:紫丁香; 环烯醚萜; 莨菪亭

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)03-0369-03

紫丁香 *Syringa oblata* Lindl. 系木犀科丁香属灌木植物,《中药大辞典》、《新华本草纲要》和《植物名实图考》中都有其药用记载。主要用其叶,可清热解毒、利湿退黄,主治急性痢疾、黄疸性肝炎、火眼等。丁香属植物主要含有环烯醚萜、苯丙素酚、黄酮、苯乙醇和生物碱类成分^[1,2]。本实验主要报道从紫丁香叶中分离得到的 8 个化合物,分别鉴定为 7-methyl-1-oxo-octahydro-cyclopenta [c] pyran-4-carboxylic acid (), 7-羟基-6-甲氧基香豆素(莨菪亭) (), 5,7,4'-三羟基黄酮(芹菜素) (), 白桦酸 (), 乌苏酸 (), 19 α -羟基乌苏酸 (), 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸 (), 胡萝卜苷 ()。其中化合物 为环烯醚萜氧化产物,化合物 、 、 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

XT5 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂); Autopol 型旋光仪(美国鲁道夫公司); UNITY INOVA 400 核磁共振仪(美国瓦里安公司), TMS 为内标; TOF-MS(美国 Micromass 公司); 各种色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。凝胶 Sephadex LH-20(美国 GE 公司)。

药材于 2006 年 10 月采自黑龙江省小兴安岭林区,经苏州大学药学院杨世林教授鉴定为紫丁香 *S. oblata* Lindl. 的叶。

2 提取分离

干燥的紫丁香叶 20 kg,经 12 倍量 70%乙醇冷浸

过夜后,加热回流 1.5 h,滤过;药渣经 10 倍量 70%乙醇提取 1 h;合并两次提取液,200 目筛滤过,所得滤液经减压浓缩,回收乙醇得浸膏 2.9 kg。将浸膏用水分散,分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取多次,各部分萃取液经减压浓缩,得石油醚提取物 260 g,氯仿提取物 131 g,醋酸乙酯提取物 221 g,正丁醇提取物 465 g。氯仿和醋酸乙酯提取物分别经反复硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯(10:90~70:30)梯度洗脱,并结合 Sephadex LH-20 柱色谱,以氯仿-甲醇(1:1)洗脱,分离得到化合物 ~ 。

3 结构鉴定

化合物 : 无色块状结晶(甲醇), mp 184~186 °C, $[\alpha]_D^{20} = 123^\circ$; EIMS m/z : 198.09 [M]⁺, 结合 NMR 信息确定分子式为 C₁₀H₁₄O₄; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 1.22 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃-10), 1.27 (1H, m, H-7a), 1.53 (1H, m, H-6a), 1.96 (1H, m, H-7b), 1.96 (1H, m, H-6b), 2.05 (1H, m, H-8), 2.53 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-9), 2.96 (1H, m, H-5), 3.15 (1H, ddd, $J = 10.0, 6.0, 4.0$ Hz, H-4), 4.41 (2H, m, H-2, 3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 18.9 (C-10), 27.9 (C-6), 35.0 (C-7), 36.9 (C-5), 41.8 (C-8), 41.9 (C-4), 50.2 (C-9), 63.9 (C-3), 172.7 (C-11), 173.5 (C-1)。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[3], 鉴定化合物 为

* 收稿日期: 2008-07-22

作者简介: 李全(1984—), 男, 江西新余人, 硕士研究生, 主要从事天然药物活性成分研究及中药新药开发。

E-mail: liquanxy@qq.com

* 通讯作者 李笑然 Tel: (0512) 65880301 E-mail: lixiaoran@suda.edu.cn

7-methyl-1-oxo-octahydro-cyclopenta [c] pyran-4-carboxylic acid.

化合物 : 无色针晶(甲醇), mp 203~204, 紫外灯 365 nm 下有蓝色荧光。EFMS m/z : 192 $[M]^+$, 结合 NMR 信息确定分子式为 $C_{10}H_8O_4$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.96 (3H, s, 6-OCH₃), 6.12 (1H, s, 7-OH), 6.27 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 6.84 (1H, s, H-8), 6.92 (1H, s, H-5), 7.60 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 161.3 (C-2), 150.2 (C-9), 149.6 (C-7), 143.9 (C-6), 143.2 (C-4), 113.4 (C-3), 111.4 (C-10), 107.4 (C-5), 103.1 (C-8), 56.4 (-OCH₃)。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[4], 鉴定化合物为 7-羟基-6-甲氧基香豆素(茛菪亭)。

化合物 : 淡黄色粉末, EFMS m/z : 270 $[M]^+$, 结合 NMR 信息确定分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.91 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.75 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 93.9 (C-8), 99.8 (C-6), 102.8 (C-3), 103.6 (C-10), 115.9 (C-3', 5'), 121.1 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 157.2 (C-9), 161.1 (C-4'), 161.4 (C-5), 163.7 (C-7), 164.1 (C-2), 181.7 (C-4)。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[5], 鉴定化合物为 5,7,4'-三羟基黄酮, 即芹菜素(apigenin)。

化合物 : 白色粉末(醋酸乙酯), mp 286~288; EFMS m/z : 456 $[M]^+$, 结合 NMR 信息确定分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.74 (1H, s, H-29 α), 4.61 (1H, s, H-29 β), 3.2 (1H, m, H-3), 1.69, 0.98, 0.96, 0.87, 0.83, 0.75 (6个-CH₃)。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[6], 鉴定化合物为白桦酸。

化合物 : 白色粉末(醋酸乙酯), mp 264~266; EFMS m/z : 456 $[M]^+$, 结合 NMR 信息确定分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.25 (1H, m, H-12), 3.20 (1H, m, H-3 α), 2.20 (1H, d, J = 12.8 Hz, H-18 α), 1.22, 1.13, 1.08, 0.85, 0.98, 0.93, 0.78 (7个-CH₃)。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[6], 鉴定化合物为乌苏酸。

化合 : 无色粉末状结晶(甲醇), mp 298~300; EFMS m/z : 472 $[M]^+$, 结合 NMR 信息确定分子式为 $C_{30}H_{48}O_5$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$)

δ : 5.61 (1H, d, J = 12.8 Hz, H-12), 3.44 (1H, dd, J = 11.0, 5.6 Hz, H-3), 3.06 (1H, s, H-18), 0.75, 0.78, 0.92, 0.99, 1.21, 1.26, 1.63 (7个-CH₃)。 ^{13}C -NMR数据见表1。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[7], 鉴定化合物为 19 α -羟基乌苏酸。

表1 化合物 ~ 的 ^{13}C -NMR数据(100 MHz, $CDCl_3$)

Table 1 ^{13}C -NMR Spectral data of compounds

— (100 MHz, $CDCl_3$)

碳位	碳位	碳位	碳位
1 38.7	38.8	39.9	16 30.5
2 27.4	27.2	37.0	17 56.2
3 79.0	79.0	77.9	18 46.9
4 55.3	38.6	39.8	19 49.3
5 38.9	55.2	54.7	20 150.4
6 18.3	18.3	25.6	21 29.7
7 34.3	33.0	39.1	22 37.0
8 40.7	38.8	39.9	23 28.0
9 50.5	47.5	46.6	24 16.1
10 37.2	37.0	39.2	25 15.4
11 20.9	17.0	26.7	26 16.0
12 25.5	125.9	128.0	27 14.7
13 38.4	137.9	137.8	28 178.7
14 42.5	42.0	40.1	29 19.4
15 32.2	28.1	38.2	30 109.7
			21.2
			23.1

化合物 : 针簇状白色结晶(甲醇), mp 187~189; EFMS m/z : 168 $[M]^+$, 结合 NMR 信息确定分子式为 $C_8H_8O_4$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.54 (1H, s, H-2), 6.83 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.56 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 3.30 (3H, s, -OCH₃)。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[8], 鉴定为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(3-methoxy-4-hydroxy-benzoic acid)。

化合物 : 白色结晶性粉末(甲醇), mp 296~298; TLC 上 10% H_2SO_4 -乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 在 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) 中, 5.04 (1H, d, J = 7.8 Hz) 为葡萄糖端基碳上 H, 裂分为两重峰, 且 J = 7.8 Hz, 提示该 H 处于 α 键, 糖为 β 构型; 5.34 为碳碳双键上 H, 从 1H -NMR 高场区来看, 并未连续出现多个甲基单峰, 推测该化合物为一甾体的葡萄糖苷。 ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) 中, 显示有 35 个碳原子; 140.4, 121.1 为双键上两碳; 100.7 为糖端基碳。将其氢谱、碳谱与文献报道^[9]的胡萝卜苷核对, 数据基本一致, 故鉴定化合物为胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 王丹丹, 刘盛泉, 陈应杰, 等. 紫丁香有效成分的研究 [J]. 药学报, 1982, 17(12): 951-954.
- [2] 卢丹, 李平亚, 李静晖. 紫丁香叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(8): 688-689.
- [3] Takenaka Y, Okazaki N, Tanahashi T, et al. Secoiridoid and iridoid glucosides from *Syringa afghanica* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 779-787.
- [4] 康文艺, 张百让, 许启泰, 等. 帽蕊木化学成分研究 [J]. 中药材, 2006, 29(6): 557-560.
- [5] 梁龙, 刘昌瑜, 李光玉, 等. 丝瓜叶化学成分的研究 [J]. 药学报, 1996, 31(2): 122-125.
- [6] 谈满良, 汪治, 周立刚, 等. 蓝桉果实中的五环三萜化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 232-234.
- [7] 高颖, 韩力, 孙亮, 等. 长柱金丝桃的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(6): 413-416.
- [8] 谭俊杰, 蒋山好, 朱大元. 天山棱子芹化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 267-271.
- [9] 郑国栋, 杜方麓, 龙丽娜, 等. 血水草地上部分亲脂性成分研究 [J]. 中药材, 2007, 30(12): 1530-1532.

通城移植毛喉鞘蕊花化学成分研究

吴和珍¹, 宋爱华¹, 杨艳芳¹, 吴和鸣², 方念伯¹, 刘焱文^{1*}

(1. 湖北中医学院中药资源与中药复方省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430061;

2. 湖北福人药业股份有限公司, 湖北 通城 437400)

毛喉鞘蕊花 *Coleus forskahlii* (Willd.) Briq. 系唇形科鞘蕊花属植物, 是印度和我国云南民间治疗咳嗽、哮喘等疾病的草药。现代药理研究表明, 该植物对支气管哮喘、充血性心力衰竭、肿瘤转移、青光眼等具有良好作用^[1]。毛喉鞘蕊花主产印度, 我国于 1989 年在云南发现了这种植物, 界定为稀有植物^[2]。湖北福人药业股份有限公司为扩大该药用植物资源, 将毛喉鞘蕊花移植到湖北省通城县, 实施 GAP 种植。前期工作中, 笔者对通城移植毛喉鞘蕊花的化学成分进行了研究, 从中分离得到了 9 个化合物^[3,4]。本实验从通城移植毛喉鞘蕊花全草中分离得到了 11 个化合物, 分别鉴定为美迪紫檀素()、去甲基柳杉树脂酚()、β-谷甾醇()、(22E, 20S, 24R)-5α, 8α-桥二氧-麦角甾烷-6, 22-二烯-3β-醇()、14-去氧鞘蕊酮 U()、佛司可林 H()、佛司可林 I()、佛司可林 J()、佛司可林 K()、6-乙酰氧基佛司可林()、异佛司可林(), 其中化合物 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

XRC-1 型显微熔点仪; INOVA600 核磁共振谱仪(美国 Varian 公司); TRACE MS2000 色谱质谱联用仪(美国热电 Finnigan 公司); 硅胶为青岛海洋化工厂生产, 试剂均为分析纯。

毛喉鞘蕊花药材采自湖北省通城县, 经湖北中医学院中药鉴定教研室鉴定为唇形科鞘蕊花属植物

毛喉鞘蕊花 *C. forskahlii* (Willd.) Briq.。

2 提取与分离

毛喉鞘蕊花全草 10 kg, 以 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩至小体积, 以醋酸乙酯萃取, 萃取液回收醋酸乙酯至干后, 残渣拌入适量硅胶, 减压干燥。将样品装入硅胶柱中, 以石油醚、石油醚-醋酸乙酯(9:1)、石油醚-醋酸乙酯(8:2)、石油醚-醋酸乙酯(5:5)、醋酸乙酯、乙醇洗脱, 得到 6 个洗脱部位。将石油醚-醋酸乙酯(8:2)洗脱部位以硅胶柱色谱进行分离, 以石油醚-丙酮进行梯度洗脱, 共得 200 个流份。流份 115~124 经 Toyopearl HW-40F 凝胶渗透, 得到化合物 1、2; 流份 125~140 经反复硅胶柱色谱, 得到化合物 3、4; 流份 186~200 经反复硅胶柱色谱、制备薄层色谱和 Toyopearl HW-40F 凝胶渗透, 得到化合物 5、6、7。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色针簇状结晶(石油醚-丙酮), mp 128~130℃。喷以 AlCl₃ 试液产生黄色荧光, 初步推断为黄酮类化合物。EIMS *m/z*: 270。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 391 (OH), 1 620, 1 599, 1 496, 840, 800 (Ar)。由 DEPT 谱可知, 化合物 1 中含有 1 个亚甲基, 8 个次甲基, 6 个季碳和一个甲氧基。¹H-NMR

* 收稿日期: 2008-09-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30570187)

作者简介: 吴和珍(1968—), 男, 湖北武汉人, 副教授, 博士, 从事资源药物有效成分的研究。

Tel: (027) 62304689 E-mail: hezh-wu@163.com

* 通讯作者 刘焱文 Tel: (027) 88920834 E-mail: ywliu913@sina.com