

• 化学成分 •

紫丁香叶中的新环烯醚萜

张树军, 李雅富, 李 军, 王金兰, 赵 明

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究紫丁香 *Syringa oblata* 叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和高效液相色谱等进行分离纯化, 依据理化性质及波谱数据进行结构鉴定。结果 从紫丁香叶 95%乙醇提取物中分离得到 1 个环烯醚萜类化合物, 鉴定为 1 β , 3 α -diethoxy-7-oxo-8 β -methyl-1, 3, 4, 4a, 5, 6, 7, 7a-octahydro-cyclopenta [c] pyran-4 β -carboxylic-*p*-hydroxyphenethyl ester (1)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为丁香苦素 F。

关键词: 紫丁香; 木犀科; 环烯醚萜; 丁香苦素 F; HPLC

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)05-0608-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.05.002

A new iridoid from leaves of *Syringa oblata*

ZHANG Shu-jun, LI Ya-fu, LI Jun, WANG Jin-lan, ZHAO Ming

Institute of Chemistry and Chemistry Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the leaves of *Syringa oblata*. **Methods** The compound was isolated by silica gel column chromatography and HPLC, and its structure was elucidated by means of spectral analyses. **Results** A new iridoid was isolated and identified as 1 β , 3 α -diethoxy-7-oxo-8 β -methyl-1, 3, 4, 4a, 5, 6, 7, 7a-octahydro-cyclopenta [c] pyran-4 β -carboxylic-*p*-hydroxyphenethyl ester (1). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, named syringopicrogenin F.

Key words: *Syringa oblata* Lindl.; Oleaceae; iridoid; syringopicrogenin F; HPLC

木犀科丁香属植物紫丁香 *Syringa oblata* Lindl. 具有清热解毒、利湿退黄等功效, 用于治疗急性痢疾、乙型肝炎、黄疸型肝炎、结膜炎等疾病^[1]。该植物喜光、耐寒、耐旱, 具有适应性强、花繁絮茂、芳香等特点, 适合用作绿化及观赏植物而得到广泛种植, 资源十分丰富。以紫丁香叶为原料生产的炎立消胶囊、片剂用于治疗痢疾、急性黄疸性肝炎, 均表现出较好的疗效^[2]。为进一步开发利用紫丁香植物资源, 本实验对紫丁香叶的化学成分进行了研究, 从其 95%乙醇提取物中分离得到 1 个新的环烯醚萜类化合物, 鉴定为 1 β , 3 α -diethoxy-7-oxo-8 β -methyl-1, 3, 4, 4a, 5, 6, 7, 7a-octahydro-cyclopenta [c] pyran-4 β -carboxylic-*p*-hydroxyphenethyl ester (1), 命名为丁香苦素 F。

1 材料与仪器

X—6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司);

Magna FTIR—750 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); Bruker AM—400 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Thermo Finnigan 公司 MAT—95 型质谱仪; 美国鲁道夫公司 AUTOPOL V 型旋光仪; 高效液相色谱仪: HITACHI L—7100 泵, HITACHI L—3350 示差折光检测器, GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-Sil (250 mm×10 mm) 色谱柱; 柱色谱用硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂), 薄层色谱硅胶板 (烟台化工厂)。

紫丁香树叶于 2008 年 8 月 12 日采集于黑龙江省齐齐哈尔市内, 室内阴干, 经齐齐哈尔大学植物学教授沙伟鉴定为紫丁香 *Syringa oblata* Lindl. 的树叶, 标本 (SO-20080812) 收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的紫丁香树叶 3.1 kg 室温下用 95%乙醇

收稿日期: 2013-09-29

基金项目: 黑龙江省自然科学基金 (No. B201205)

作者简介: 张树军 (1964—), 男, 博士, 教授, 研究方向为天然产物分离、分析、结构鉴定与修饰。E-mail: shjzhang2005@126.com

11.0 L 浸泡 3 d, 滤过, 重复提取 4 次, 合并乙醇提取液浓缩至 800 mL 左右, 加入 1.0 L 水, 依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取 5 次, 分别合并不同溶剂萃取液蒸干至恒定质量, 得正己烷萃取物 108.7 g、醋酸乙酯萃取物 268.2 g、正丁醇萃取物 160.0 g。取醋酸乙酯萃取物 44.1 g, 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 4:6 (4.0 L)、醋酸乙酯 (5.0 L)、醋酸乙酯-甲醇 6:4 (4.0 L) 洗脱, TLC 检测, 合并相同组分浓缩得 13 个部分 (F1~F13)。F4 (7.9 g) 进一步用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 6:4、4:6 (2.5、2.0 L) 洗脱, 合并相同组分浓缩得 8 个部分 (F4-1~F4-8)。从 F4-6 (3.8 g) 中取 720.3 mg 再进行硅胶柱色谱分离, 用正己烷-醋酸乙酯 (1:1) 的混合溶剂洗脱, 合并相同组分浓缩得到 4 个部分 (F4-6-1~F4-6-4), 从 F4-6-3 (550.6 mg) 中取出 100.3 mg 用正相制备 HPLC (流动相为正己烷-醋酸乙酯 1:1, 体积流量 4 mL/min) 分离纯化得到化合物 1 (13.8 mg, $t=11.52$ min)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末 (醋酸乙酯), mp 146.0~148.0 °C; HR-ESI-MS m/z : 406.200 1, 给出分子式 $C_{22}H_{30}O_7$ (计算值 406.199 2); $[\alpha]_D^{24} -47.0^\circ$ (c 0.25, MeOH); 红外光谱给出羟基 ($3\ 398\text{ cm}^{-1}$)、羰基 ($1\ 731, 1\ 736\text{ cm}^{-1}$) 的特征吸收。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 在 δ 7.03 (2H, d, $J=8.4$ Hz) 和 6.68 (2H, d, $J=8.4$ Hz) 处给出 1 个对取代苯的信号, 在 δ 4.89 (1H, brs) 和 5.05 (1H, d, $J=8.8$ Hz) 处给出 2 个缩醛氢的信号, 在 δ 1.00 (3H, d, $J=6.8$ Hz) 处给出 1 个双峰的甲基信号, 在 δ 3.77 (1H, dq, $J=6.8, 9.6$ Hz), 3.52 (1H, m), 1.18 (3H, t, $J=6.8$ Hz) 和 δ 3.81 (1H, dq, $J=6.8, 9.6$ Hz), 3.55 (1H, m), 1.20 (3H, t, $J=6.8$ Hz) 处的信号说明可能存在 2 个 $-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ 的结构片段, δ 9.32 (1H, brs) 处的信号可能为 1 个酚羟基; $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 给 22 个碳的吸收信号, 在 δ 217.0 处给出 1 个酮羰基, 在 δ 172.0 处给出 1 个酯羰基, δ 156~110 给出 6 个不饱和碳, δ 97.5 和 98.1 给出 2 个半缩醛 (或酮) 碳, δ 65.1, 63.2 和 62.1 处给出 3 个连氧碳; DEPT 谱显示 3 个 CH_3 , 5 个 CH_2 , 10 个 CH 和 4 个季碳, 结果与 $^1\text{H-NMR}$ 一致 (表 1), 因此推

测其结构可能是 1 个环烯醚萜酸的对羟基苯乙醇酯。

HMBC (图 1) 中, H-5 与 C-1、C-3、C-4、C-6、C-7、C-8、C-9、C-11 相关, H-10 与 C-7、C-8、C-9 相关, H- α 与 C-11 相关, 表明为环烯醚萜酸对羟基苯乙醇酯类化合物。又由于 HMBC 中 δ 3.81 (1H, dq, $J=6.8, 9.6$ Hz), 3.55 (1H, m) 与 C-3 相关, δ 3.77 (1H, dq, $J=6.8, 9.6$ Hz), 3.52 (1H, m) 与 C-1 相关, 表明 C-1、3 位都连有乙氧基, 从而确定化合物 1 的平面结构为 1, 3-二乙氧基环烯醚萜酸对羟基苯乙醇酯。

NOESY 谱中 (图 2), H-5 与 H-3、H-9 及 C-1 位乙氧基上的亚甲基相关, H-1 与 H-8 相关, H-9

表 1 化合物 1 的核磁共振波谱数据

Table 1 NMR data of compound 1

碳位	δ_C (DEPT)	δ_H
1	97.5, d	4.89 (1H, s)
2		
3	98.1, d	5.05 (1H, d, $J=8.8$ Hz)
4	50.4, d	2.11 (1H, m)
5	32.6, d	2.60 (1H, m)
6	42.1, t	a: 2.32 (1H, dd, $J=7.6, 18.8$ Hz) b: 1.89 (1H, d, $J=18.8$ Hz)
7	217.0, s	
8	44.7, d	2.11 (1H, m)
9	42.2, d	1.89 (1H, m)
10	12.7, q	1.00 (3H, d, $J=6.8$ Hz)
11	172.0, s	
1'	127.8, s	
2', 6'	129.7, d	7.03 (2H, d, $J=8.4$ Hz)
3', 5'	115.0, d	6.68 (2H, d, $J=8.4$ Hz)
4'	155.6, s	
α	65.1, t	4.19 (2H, m)
β	33.5, t	2.76 (2H, t, $J=6.8$ Hz)
4'-OH		9.32 (1H, s)
1''	62.1, t	a: 3.77 (1H, dq, $J=6.8, 9.6$ Hz) b: 3.52 (1H, m)
2''	14.9, q	1.18 (3H, t, $J=6.8$ Hz)
1'''	63.2, t	a: 3.81 (1H, dq, $J=6.8, 9.6$ Hz) b: 3.55 (1H, m)
2'''	15.8, q	1.20 (3H, t, $J=6.8$ Hz)

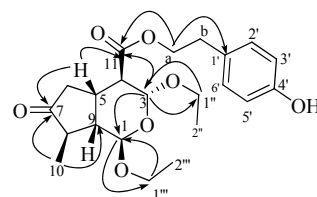


图 1 化合物 1 的结构及主要的 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

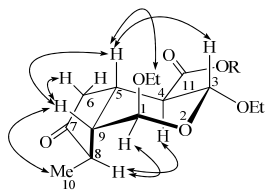


图2 化合物1的主要NOESY相关

Fig. 2 Key NOESY correlation of compound 1

与H-10相关, H-4与H-8相关, 因此推测C-1位乙氧基为 β 构型, C-3位乙氧基为 α 构型, C-8位甲基为 β 构型, C-4位氢为 α 构型, 综合以上结果, 并与文献报道^[3-4]对照, 确定化合物1的结构见图1,

命名为丁香苦素F, 其核磁共振波谱数据见表1。

参考文献

- [1] 王丹丹, 刘盛泉, 陈英杰, 等. 紫丁香有效成分的研究[J]. 药学学报, 1982, 17(12): 951-953.
- [2] 白求恩医科大学传染科. 丁香叶片剂的制备及其对急性黄疸型肝炎 434 例的临床效果 [J]. 中草药通讯, 1978, 9(1): 18-19.
- [3] 王金兰, 章钢峰, 董丽巍, 等. 紫丁香籽外壳的化学成份研究 [J]. 中草药, 2010, 41(10): 1598-1601.
- [4] 张树军, 郭华强, 韩 晶, 等. 紫丁香籽化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1894-1899.