

紫丁香树皮的化学成分研究 (II)

张军锋^{1,2}, 焦 华¹, 王金兰¹, 张树军^{1*}齐齐哈尔大学化学化工学院, 齐齐哈尔 161006; ²海南大学公共实验中心, 海口 570228

摘 要: 采用硅胶柱层析和制备高效液相色谱等对紫丁香 (*Syringa oblata* Lindl.) 树皮的乙酸乙酯提取物进行分离, 共分出 6 个化合物, 通过波谱分析确定其结构为 (+)-lariciresinol (1)、β-谷甾醇葡萄糖苷 (2)、3, 4-二羟基苯乙醇 (3)、对羟基苯乙醇葡萄糖苷 (4)、3, 4-二羟基苯乙醇葡萄糖苷 (5) 和 (8E)-n ühenide (6)。其中化合物 1、2、4、5、6 首次从该植物中分离得到。

关键词: 紫丁香; 羟基苯乙醇; (+)-lariciresinol; (8E)-n ühenide

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

Chemical Constituents in Barks of *Syringa oblata* Lindl (II)ZHANG Jun-feng^{1,2}, JIAO Hua¹, WANG Jin-lan¹, ZHANG Shu-jun^{1*}¹Chemistry and Chemical Engineering Institute, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China²Public Experiment Center, Hainan University, Haikou 570228, China;

Abstract: Six compounds were isolated from the ethyl acetate extracts of the barks of *S. oblata* Lindl. by silica gel column chromatography and HPLC. They were identified as (+)-lariciresinol (1), β-daucoster (2), 3, 4-dihydroxyphenylethanol (3), p-hydroxyphenylethanol glucoside (4), 3, 4-dihydroxyphenylethanol glucoside (5) and (8E)-n ühenide (6). Compounds 1, 2, 4, 5 and 6 were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Syringa oblata* Lindl.; hydroxyl phenylethanol; (+)-lariciresinol; (8E)-n ühenide

紫丁香为木樨科丁香属落叶乔木或小乔木, 高达 4 米。丁香属植物全世界约有 40 种, 分布于欧洲和亚洲, 我国有 23 种。该植物资源丰富, 自我国东北至西南各省均有分布, 主要分布于东北、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、风湿痛、疝气、疟疾、肾虚、阳痿等, 在临床上应用广泛^[1]。

国内外对紫丁香的研究主要集中在花蕾 (挥发油) 以及树叶上。紫丁香挥发油的主要成分有丁香酚、异丁香酚、苯乙醇类、苯丙酚类、烷烃类、脂肪酸及其酯和连烯等, 树叶中已报道有丁香苦苷、橄榄苦苷等三十多种苷类成分^[1], 而对树皮的研究很少。为了更加系统地研究紫丁香的化学成分, 我们对紫丁香树皮的化学成分进行了研究, 从中分离出六个

化合物, 经波谱数据分析, 分别鉴定为 (+)-lariciresinol (1)、β-谷甾醇葡萄糖 (2)、3, 4-二羟基苯乙醇 (3)、对羟基苯乙醇葡萄糖苷 (4)、3, 4-二羟基苯乙醇葡萄糖苷 (5)、(8E)-n ühenide (6)。

1 材料与仪器

x-6 显微熔点测定仪, 温度计未校正; 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); 高效液相色谱仪 (HITACHI, 检测器: HITACHI L-3350 RI, 柱子: GL SCRNCS Inc Inertsil PREP-ODS φ10 × 250 mm 不锈钢柱); 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂), 溶剂为国药集团上海试剂厂产品。

紫丁香树皮于 2003 年 4 月采自齐齐哈尔大学校园, 经齐齐哈尔大学生物系沙伟教授鉴定为 *Syringa oblata* Lindl., 标本贮藏于齐齐哈尔大学天然有机物研究室。

2 提取和分离

新鲜的紫丁香树皮 (630.0 g) 粉碎后, 用无水乙醇浸泡, 浸泡液浓缩得浓缩液 500 mL, 浓缩液依

收稿日期: 2006-06-06 接受日期: 2006-08-24

基金项目: 国家自然科学基金委与日本学术振兴会联合合作项目 (20175027); 黑龙江省研究生创新科研资金项目 (YJSCX2005-38HLJ); 海南大学科研基金项目 (Kyyj0623)

*通讯作者 Tel: 86-452-2742562; E-mail: shjzhang2005@126.com

次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取得提取物。取乙酸乙酯提取物 (10.0 g), 用硅胶柱层析分离, 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 200~300 目的硅胶柱层析 (丙酮/乙酸乙酯 1/1 洗脱) 分离得化合物 1 (14.0 mg); F6 用甲醇重结晶得 2 (58.0 mg)。F10 用硅胶柱色谱 (氯仿/甲醇 8/2 洗脱) 分离得到 F10-1、F10-2 和 F10-3。F10-2 经柱色谱 (氯仿/甲醇 8/2 洗脱) 分离后用反相 HPLC (仪器: HPLC, 流动相: MeOH/H₂O = 4/6) 分离制得 3 (9.0 mg, 保留时间: t_R = 7.34 min)、4 (9.0 mg,

t_R = 4.96 min)、5 (10.0 mg, t_R = 8.08 min)。F12 经柱层析 (氯仿/甲醇 9/1、8/2、6/4 洗脱) 后用反相 HPLC (仪器: HPLC, 流动相: MeOH/H₂O = 4/6) 分离得到 5 (5.4 mg, t_R = 4.96 min)、F12-2-2 和 F12-2-3; F12-2-3 经反相 HPLC (仪器: HPLC, 柱子: GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-ODS Φ 10 $\times$ 250 mm 不锈钢柱, 流动相: MeOH/H₂O = 4/6) 分离得到 6 (23.0 mg, t_R = 17.68 min)。

3 化学结构及鉴定

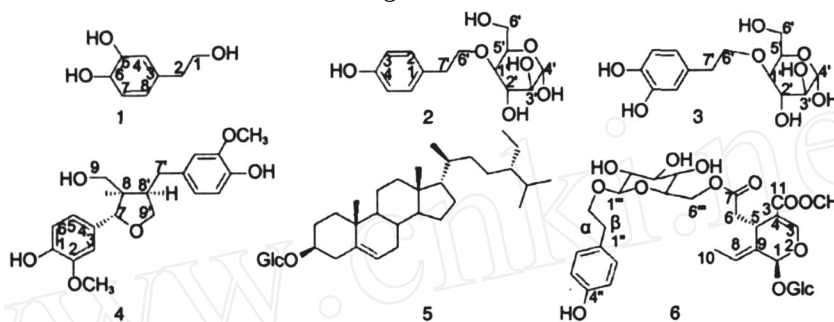


图 1 化合物结构

Fig. 1 Structures of compounds

(+)-**Laricresinol** (1) 白色无定形粉末。[α]_D²⁵ +30.0° (c 1.0, MeOH); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.57 (1H, br d, 9-OH), 2.41 (1H, m, H-8), 2.54 (1H, dd, J = 17.6, 14.4 Hz, H-7'a), 2.75 (1H, m, H-8'), 2.92 (1H, dd, J = 17.6, 8.4 Hz, H-7'b), 3.75 (1H, dd, J = 11.8, 7.6 Hz, H-9a), 3.77 (1H, dd, J = 14.4, 8.8 Hz, H-9'a), 3.87 (3H, s, H-OCH₃), 3.89 (3H, s, H-OCH₃), 3.92 (1H, dd, J = 11.8, 9.6 Hz, H-9b), 4.05 (1H, dd, J = 14.4, 7.6 Hz, H-9'b), 4.78 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-7), 5.51 (1H, brs, -OH), 5.58 (1H, brs, -OH), 6.70 (1H, dd, J = 7.8, 2.8 Hz, H-6'), 6.69 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5'), 6.79 (1H, m, H-6), 6.82 (1H, m, H-5), 6.86 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2). NMR 数据与文献值符合^[2]。

β -谷甾醇葡萄糖苷 (2) 白色固体。[α]_D²⁰ -30.2° (c 1.0, Pyridine); $\hat{R}_{\max}$ (KBr) cm⁻¹: 3369.3, 2922.5, 1456.2, 1376.1, 1364.8, 1021.9。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 5.31 (1H, d, J = 4.0 Hz), 4.87 (1H, d, J = 4.4 Hz), 4.20 (1H, d, J = 7.2 Hz), 3.62 (1H, d, J = 10.8 Hz), 3.40 (1H, m), 3.39

(1H, m), 3.09 (1H, m), 3.00 (1H, m), 2.87 (1H, t, J = 8.4 Hz), 2.35 (1H, dd), 2.24 (1H, t), 2.11 (1H, t), 1.94 (2H, m), 1.97 (1H, d), 1.61 (1H, m), 0.94 (3H, s), 0.88 (3H, d, J = 5.6 Hz), 0.80 (3H, t, J = 5.6 Hz), 0.79 (3H, d, J = 5.6 Hz), 0.78 (3H, d, J = 5.6 Hz), 0.64 (3H, s)。NMR 数据与文献值符合^[3]。

3,4-二羟基苯乙醇 (3) 淡黄色固体粉末。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 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)。NMR 数据与文献值符合^[4]。

对羟基苯乙醇葡萄糖苷 (4) 无定形粉状物。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 9.19 (1H, s, 4-OH), 7.04 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-2), 6.67 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3), 4.97 (1H, s, glc-OH), 4.94 (1H, s, glc-OH), 4.91 (1H, s, glc-OH), 4.47 (1H, s, glc-OH), 4.16 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.87 (1H, m, H-6'), 3.66 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-2'), 3.55 (1H, m, H-6'), 3.43 (1H, m, H-3'), 3.14 (1H, m, H-4'),

3.05 (2H, m, H-6'), 2.95 (1H, m, H-5'), 2.73 (2H, m, H-7'). NMR数据与文献值符合^[5]。

3,4-二羟基苯乙醇葡萄糖苷(5) 无定形粉状物。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.93 (1H, s, 3-OH), 9.13 (1H, s, 4-OH), 7.23 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 7.02 (1H, dd, *J* = 6.5, 1.8 Hz, H-6), 6.87 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 4.98 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, glc-OH), 4.94 (1H, d, *J* = 3.7 Hz, glc-OH), 4.91 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, glc-OH), 4.47 (1H, t, *J* = 5.4 Hz, glc-OH), 4.16 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.87 (1H, dd, *J* = 7.2, 9.6 Hz, H-6'), 3.66 (1H, m, H-2'), 3.59 (1H, m, H-6'), 3.42 (2H, m, H-3'), 3.07 (3H, m, H-4'), 3.05 (2H, m, H-6'), 2.94 (1H, m, H-5'), 2.73 (2H, m, H-7')。NMR数据与文献值一致^[6]。

(8E)-Nühenide (6) 浅黄色无定形体。 $[\alpha]_D^{20}$ -101.1° (c 1.0, MeOH); $R\lambda_{\max}$ (KBr) cm^{-1} 3418.2, 1709.3, 1633.1, 1517.0; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.51 (1H, s, H-3), 7.02 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2''', 6.65 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3''', 5.96 (1H, q, *J* = 7.0 Hz, H-8), 5.86 (1H, s, H-1), 4.66 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'), 4.21 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'''), 4.03 (1H, dd, *J* = 6.7, 11.8 Hz, H-6''b), 3.87 (1H, dd, *J* = 6.7, 11.8 Hz, H-5), 3.81 (1H, dd, *J* = 6.6, 10.4 Hz, H-6a), 3.67 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-6a), 3.65 (1H, s, H-11), 3.19 (2H, m, H-6'), 3.51~3.19 (7H, m, H-2', 3', 4', 5', H-3''', 4''', 5'''), 2.98 (1H, t, *J* = 8.4 Hz, H-2'''), 2.73 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-6'), 2.66 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-6''a), 2.66 (1H, dd, *J* = 6.7, 14.5 Hz, H-6b), 2.42 (1H, dd, *J* = 6.7, 14.5 Hz, H-6a), 1.66 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-10); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 178.7 (s, C-7), 166.2 (s, C-11), 155.3 (s, C-4'), 153.4 (d, C-3), 129.7 (d, C-2''', 6'), 129.1 (s,

C-9), 128.7 (s, C-1'), 123.1 (d, C-8), 114.9 (d, C-3''', 5'), 107.7 (s, C-4), 102.7 (d, C-1'''), 98.8 (d, C-'''), 92.9 (d, C-1'), 77.2 (d, C-1), 76.2 (d, C-3'''), 73.4 (d, C-3''', 5'''), 73.1 (d, C-4'''), 70.0 (d, C-'), 69.9 (t, C-6'), 69.7 (d, C-4'), 64.0 (t, C-6'''), 60.9 (t, C-6'), 51.2 (q, C-OMe), 39.9 (t, C-6), 34.8 (t, C-6'), 30.0 (d, C-5), 12.9 (q, C-10)。以上 NMR数据与文献值一致^[7,8]。

参考文献

- 1 Lu D, Li YP. Research progress about chemical constituents and pharmacology effects of *Syringa Academ Periodical Changchun Coll Tradit Chin Med* (长春中医学院学报), 2001, 17(4): 58
- 2 Li HX, Teruaki AK, et al. Biotransformation of pinoresinol diglucoside to mammalian lignans by human Intestinal microflora and isolation of enterococcus faecalis strain PDG-1 responsible for the transformation of (+)-Pinoresinol to (+)-Lariciresinol *Chem Pharm Bull*, 2003, 51: 508-515
- 3 Shengin S, Hiroe K, et al. Sphingolipid and other constituents from almond nuts (*Prunus amygdalus* Batsch). *J Agric Food Chem*, 2002, 50, 4709-4712
- 4 Wu MJ, et al. Chemical constituents of *Syringa puezens* Turcz. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34: 7.
- 5 Birene K, Evincent B, et al. Polyphenols from Honeybush tea (*Cyclopia intermedia*). *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 3874-3879.
- 6 Marina DG, Maria F, et al. Antialgal compounds from *Zantedeschia aethiopica*. *Phytochemistry*, 1998, 49: 1299-1304
- 7 Koichi M, Atsuko K, et al. Studies on the constituents of *Syringa* Species X. ¹) Five new iridoid glycosides from the leaves *Syringa reticulata* (B.LUME) HARA. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50: 493-497.
- 8 Yukiko T, Naoaki O, et al. Secoiridoid and iridoid glucosides from *Syringa afghanica*. *Phytochemistry*, 2002, 59: 779-787.