

紫丁香花蕾化学成分研究

董丽巍, 王金兰, 赵明, 张树军*

齐齐哈尔大学化学化工学院, 齐齐哈尔 161006

摘要: 采用硅胶柱色谱和半制备高效液相色谱等从紫丁香花蕾乙酸乙酯溶液中分离得到 8 个单体化合物, 经理化性质和波谱方法分别鉴定为: 丁香苦素 B(1)、齐墩果酸(2)、乌苏酸(3)、羽扇豆酸(4)、羽扇豆醇(5)、对羟基苯丙醇(6)、对羟基苯乙醇(7)和 β -谷甾醇(8)。其中化合物 6 首次从该种植物中分离得到, 其余均为首次从该植物花蕾中分离得到。

关键词: 紫丁香; 环烯醚萜; 齐墩果酸; 羟基苯乙醇

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

Chemical Constituents of the Alabastrum of *Syringa oblata* Lindl.

DONG li-wei, WANG Jin-lan, ZHAO Ming, ZHANG Shu-jun*

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

Abstract: Eight compounds were isolated by silica gel column chromatography and HPLC from ethyl acetate fraction of dried alabastrum of *Syringa oblata*. The structures were identified by means of physico-chemical and spectral data. They are Syringopicrogenin-B (1), oleanolic acid (2), ursolic acid (3), lupanic acid (4), luprol (5), *p*-hydroxy phenylpropanol (6), *p*-hydroxy phenylethanol (7) and β -sitosterol (8). Compound 6 is isolated from this plant for the first time. The other compounds are isolated from the alabastrum of *S. oblata* Lindl. for the first time.

Key words: *Syringa oblata* Lindl.; iridoid; oleanolic acid; hydroxy phenylethol

紫丁香(*Syringa oblata* Lindl.)为木樨科丁香属落叶灌木, 主要分布于东北、内蒙古、华东、华北、西北等地。中药紫丁香性温, 味辛, 归脾、胃、肺, 具有抗菌消炎、抗病毒和保肝利胆等功效, 用于治疗脾胃湿寒、呃逆吐泻、心腹冷痛等, 临床上应用广泛^[1]。关于紫丁香化学成分的研究主要集中在树叶上, 而关于其他部位化学成分的研究报道则较少, 因此我们在对紫丁香树皮研究^[2,3]的基础上, 对紫丁香花蕾(半开或未开)中非挥发油成分进行了研究, 从中分离鉴定了 8 个单体化合物, 经理化性质和波谱方法分别鉴定为: 丁香苦素 B(1)、齐墩果酸(2)、乌苏酸(3)、羽扇豆酸(4)、羽扇豆醇(5)、对羟基苯丙醇(6)、对羟基苯乙醇(7)和 β -谷甾醇(8)。其中化合物 6 首次从该种植物中分离得到, 其余均为首次从该植物花蕾中分离得到。

1 仪器和材料

X-6 显微熔点测定仪(温度为校正); Bruker

AM-400 型核磁共振波谱仪, TMS 为内标; 薄层色谱硅胶板(烟台化工厂生产); HITACHI-7100 series 高效液相色谱仪; 200~300 目柱色谱硅胶(为青岛海洋化工厂产品), 溶剂为国药集团上海试剂厂产品。

紫丁香花蕾 2005 年 5 月采于齐齐哈尔大学校园, 于室内阴干, 经齐齐哈尔大学植物学教授沙伟鉴定为 *S. Oblata* Lindl. 的花蕾, 编号为 QDH-N2005-SF-02, 存放于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取和分离

干燥紫丁香花蕾(2.2 kg)用无水乙醇浸泡提取 4 次, 每次浸泡 3 d, 提取液过滤后, 合并浓缩至 500 mL 左右, 加水 500 mL, 依次用正己烷、乙酸乙酯和正丁醇萃取得正己烷提取物 31.0 g、乙酸乙酯提取物 30.4 g、正丁醇提取物 24.7 g。取乙酸乙酯提取物 10.0 g, 用硅胶柱色谱分离, 洗脱液依次用石油醚-醋酸乙酯(6:4), 100% 醋酸乙酯, 醋酸乙酯-甲醇(7:3), 100% 甲醇进行洗脱, 得到 6 个组分(F1~F6)。F1 经硅胶柱色谱和 HPLC 分离得化合物 5(17 mg); F2 硅胶柱层析分离得化合物 8(19 mg);

收稿日期: 2009-11-03

接受日期: 2009-12-30

基金项目: 教育部留学回国人员基金项目(2005.383)

* 通讯作者 E-mail: shjzhang2005@126.com

F4 经硅胶柱色谱和 HPLC 分离得化合物 **1** (3 mg) **4** (4 mg) **6** (9.9 mg) **7** (72 mg); F5 硅胶柱层析分离得化合物 **2** (960 mg) **3** (58 mg) **4** (121 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色无定形体。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.18 (1H, s, $\text{A}'\text{-OH}$) , 7.38 (1H, s, $\text{H}-2$) , 7.35 (1H, d, $J=4.8$ Hz, $\text{H}-1\text{OH}$) , 7.02 (2H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{H}-2'$, δ') , 6.66 (2H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{H}-3'$, δ') , 5.41 (1H, dd, $J=4.8$, 3.2 Hz, $\text{H}-4$) , 4.16 (2H, m, $\text{H}-\alpha$) , 2.92 (1H, ddd, $J=10.4$, 10.0 , 7.2 Hz, $\text{H}-4$) , 2.54 (1H, dq, $J=7.2$, 6.8 Hz, $\text{H}-7$) , 2.47 (1H, m, $\text{H}-8$) , 2.32 (1H, dd, $J=18.0$, 10.4 Hz, $\text{H}-5\text{a}$) , 2.77 (2H, t, $J=6.8$ Hz, $\text{H}-\beta$) , 1.94 (1H, dd, $J=18.0$, 10.0 Hz, $\text{H}-5\text{b}$) , 1.00 (3H, d, $J=6.8$ Hz, $\text{H}-9$) ; ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 217.26 (s, $\text{C}-6$) , 166.62 (s, $\text{C}-10$) , 155.83 (s, $\text{C}-4'$) , 151.25 (d, $\text{C}-2$) , 129.80 (d, $\text{C}-2'$, δ') , 128.20 (s, $\text{C}-1'$) , 115.15 (d, $\text{C}-3'$, δ') , 109.59 (s, $\text{C}-3$) , 91.90 (d, $\text{C}-1$) , 64.53 (t, $\text{C}-\alpha$) , 46.5 (t, $\text{C}-\beta$) , 45.55 (d, $\text{C}-7$) , 41.75 (t, $\text{C}-5$) , 39.09 (d, $\text{C}-8$) , 27.21 (d, $\text{C}-4$) , 8.81 (q, $\text{C}-9$) 。该结果与将丁香苦苷用 β -葡聚糖酶酶解脱糖, 所得苷元的 NMR 完全一致, 确定其结构为丁香苦苷的苷元, 命名为丁香苦素 B。

化合物 2 白色粉末 (EtOAc), mp. 237 ~ 239 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 在高场观察到七个单峰的甲基 δ : 0.76 (3H, s) , 0.78 (3H, s) , 0.91 (3H, s) , 0.92 (3H, s) , 0.94 (3H, s) , 1.00 (3H, s) , 1.14 (3H, s) , 在低场有三个氢 δ : 2.83 (1H, dd, $J=3.8$, 11.0 Hz) , 3.23 (1H, dd, $J=3.8$, 13.6 Hz) , 5.29 (1H, d, $J=3.2$ Hz) ; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 显示 30 个碳的信号, 并与文献^[6]中齐墩果酸一致。

化合物 3 白色针状结晶 [石油醚-EtOAc (1:1)] mp. 283 ~ 287 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 在高场观察到五个单峰的甲基 δ : 0.77 (3H, s) , 0.79 (3H, s) , 0.91 (3H, s) , 0.98 (3H, s) , 1.08 (3H, s) , 两个双峰甲基 δ : 0.95 (3H, d, $J=6.4$ Hz) , 0.85 (3H, d, $J=6.9$ Hz) , 在低场有三个氢 δ : 2.18 (1H, d, $J=11.6$ Hz) , 3.21 (1H, dd, $J=4.4$, 10.8 Hz) , 5.25 (1H, t, $J=3.6$ Hz) ; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 显示 30 个碳的信号, 并与文献^[7]中乌苏酸一致。

化合物 4 白色针状结晶 [石油醚-EtOAc (1:1)] mp. 259 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 在高场观察到六个单峰的甲基 δ : 0.75 (3H, s) , 0.82 (3H, s) , 0.93 (3H, s) , 0.96 (3H, s) , 0.97 (3H, s) , 1.69 (3H, s) , 在低场处有两个单峰的氢 δ : 4.61 (1H, br s) , 4.74 (1H, br s) , δ 3.00 处有一个多重峰的氢 δ : 3.19 (1H, dd, $J=4.8$, 11.2 Hz) 处有一个四重峰的氢。核磁共振数据与文献^[8]中羽扇豆酸一致。

化合物 5 白色粉末 (EtOAc), mp. 202 ~ 204 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 在高场观察到七个单峰的甲基 δ : 0.76 (3H, s) , 0.78 (3H, s) , 0.83 (3H, s) , 0.94 (3H, s) , 0.97 (3H, s) , 1.03 (3H, s) , 1.68 (3H, s) , 在低场处有三个氢 δ : 3.19 (1H, dd, $J=4.6$, 11.5 Hz) , 4.56 (1H, d, $J=2.4$ Hz) , 4.68 (1H, d, $J=2.4$ Hz) ; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 显示 30 个碳的信号, 并与文献^[9]中羽扇豆醇一致, 鉴定为羽扇豆醇。

化合物 6 浅黄色粉末。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.13 (1H, s) , 6.98 (2H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{H}-2$, $\text{H}-6$) , 6.65 (2H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{H}-3$, $\text{H}-4$) , 4.57 (1H, s) , 3.51 (2H, t, $J=6.4$ Hz) , 2.80 (2H, t, $J=6.4$ Hz) , 1.87 (2H, m) 。初步推测为对羟基苯丙醇, 经与 SDBS 数据库标准图谱对照一致, 鉴定为对羟基苯丙醇。

化合物 7 淡黄色晶体 [石油醚-EtOAc (6:4)] mp. 83 ~ 84 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.10 (2H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{H}-2$, $\text{H}-6$) , 6.78 (2H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{H}-3$, $\text{H}-4$) , 3.83 (2H, t, $J=6.4$ Hz) , 2.80 (2H, t, $J=6.4$ Hz) 。核磁共振数据与文献^[10]中对羟基苯乙醇一致, 鉴定为对羟基苯乙醇。

化合物 8 白色针状结晶 [石油醚-EtOAc (6:4)] mp. 135 ~ 138 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 在高场观察到两个单峰甲基 δ : 0.68 (3H, s) , 1.01 (3H, s) , 三个双峰甲基 δ : 0.92 (1H, d, $J=6.8$ Hz) , 0.81 (1H, d, $J=7.0$ Hz) , 0.83 (1H, d, $J=6.8$ Hz) , 一个三重峰甲基 δ : 0.84 (3H, t, $J=7.3$ Hz) , 在低场有两个氢 δ : 3.52 (1H, dddd, $J=8.5$, 4.5 , 8.5 , 4.5 Hz) , 5.35 (1H, dd, $J=2.0$, 5.0 Hz) ; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 显示 29 个碳的信号。初步推测为一个 29 碳的甾体, 该结果与文献^[11]中 β -谷甾醇数据一致。

参考文献

- 1 Lu D(卢丹), Li YP(李亚平). Research progresss about chemical constituents and pharmacyology effects of *Syringa*. *J Changchun Coll Tradit Chin Med* (长春中医学院学报), 2001 ,17 (4): 58-60.
- 2 Zhang SJ(张树军), Zhang JF(张军锋), Wang JL(王兰). Chemical constituents in stem bark of *Syringa Oblata*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006 ,37: 1624-1626.
- 3 Zhang JF(张军锋), Ji H(焦华), Wang JL(王兰) *et al.* Chemical constituents in barks of *Syringa Oblata* Lindl. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发) 2007 ,8: 617-619.
- 4 Masaco K ,Yamauchi Y. Studies the constituents of *Synga species*. *Yakugakuzasshi* ,1987 ,107: 350-354.
- 5 Asaka Y ,Kamikawa T ,Tokoroyama T. Structure and absolute configuration of *Syringa vulgaris*. *Tetrahedron* ,1970 ,26: 2365-2367.
- 6 Maillard M ,Adewunmi CO ,Hostettmane K. A triterpene glycoside from the fruits of *Tetrapleura tetraptera*. *Phytochemistry* ,1992 ,31: 1321-1323.
- 7 Kriwacki RW ,Pitner TP. Current aspects of practical two dimensional (2D) nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: applications to structure elucidation. *Pharm Res* , 1989 ,6: 531-554.
- 8 Yu DQ(于德权), Yang JS(杨峻山), Xie JX(谢晶曦). Handbook of Analytical Chemistry (分析化学手册). Beijing: Chemical Industry Press ,1989.
- 9 Furukawa M ,Takagi N ,Ikeda T *et al.* Two novel long-chain alkanolic acid esters of lupeol from *Alecrim-propolis*. *Chem Pharm Bull* 2002 ,50: 439.
- 10 Li J(李军), Zhang SX(张淑霞), Guo HQ(郭华强) *et al.* Extraction and derermination of hydroxy phenlethanol compound in *Syringa Oblata* lindl bark. *Chem Adhesion* (化学与黏合) 2008 ,30: 37-39.
- 11 Catola V ,Bighelli A ,Rezzi S *et al.* Composition and chemical variability of the triterpene fraction of dichloromethane extracts of cork (*Quercus suber* L). *Ind Crop Prod* 2002 ,15: 15-22.
- (上接第 657 页)
- 7 Jiang Q , Glinski JA , *et al.* Hetisine derivatives , Part 3. Rearrangement of 11-acetyl-2 ,13-didehydrohetisine and 13-dehydro-2 , 11-diacetylhetisine. *Heterocycles* , 1988 , 27: 925-932.
- 8 Aplin RT ,Benn MH ,*et al.* Structure of hetisinone. *Can J Chem* ,1968 ,46: 2635-2636.
- 9 Jones PG. Crystal structure of hetisinone hydrate ,C₂₀ H₂₇ NO₄. *Z. Kristallogr* ,1993 ,208: 344-346.
- 10 Pelletier SW ,Glinski JA ,*et al.* The diterpenoid alkaloids of *Delphinium tatsienense* Franch. *Heterocycles* ,1983 ,20: 1347-1354.
- 11 Pelletier SW ,Djarmati Z. Carbon-13 nuclear magnetic resonance: aconitine-type diterpenoid alkaloids from *Aconitum* and *Delphinium* species. *J Am Chem Soc* ,1976 ,98: 2626-2636.
- 12 Pelletier SW ,Ying CS *et al.* The structures of forestine and foresticine ,two new C19-diterpenoid alkaloids from *Aconitum forrestii* Stapf. *J Nat Prod* ,1984 ,47: 474-477.
- 13 Johns SR ,Willing RI. Carbon-13 N. M. R spectra of quinoline and methylquinolines. The magnitude of the vicinal (peri) 3JCCCH coupling constants. *Aust J Chem* ,1976 ,29: 1617-1622.
- 14 Niemann GJ ,Liem J *et al.* The amide-type phytoalexin activity of carnation extracts is partly due to an artifact. *Phytochemistry* ,1991 ,30: 3923-3927.
- 15 Ponchet M ,Martin-Tanguy J *et al.* Dianthramides A and B , two *N*-benzoylanthranilic acid derivatives from elicited tissues of *Dianthus caryophyllus*. *Phytochemistry* ,1984 ,23: 1901-1903.