

# 女贞小蜡树的酚性配糖体成分研究

欧阳明安, 周剑宁

(华侨大学生物工程与技术系, 福建泉州 362011)

**摘要:** 从女贞小蜡树(*Ligustrum sinense* Lour.)茎叶甲醇提取物的水溶性部分得到1个新的和6个已知酚性配糖体成分。它们是两个已知的裂环环烯醚萜类化合物: 10-hydroxyoleuropein(1)和 specneuzhenide(2), 五个苯乙醇类化合物: 3,4-二羟基苯乙醇(3), 3,4-二羟基苯乙醇-2'-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(4), 3-甲氧基-苯乙醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(5), 4-羟基苯乙醇(6), 4-羟基苯乙醇-2'-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(7), 化合物5为新化合物, 命名为小蜡树 A(sinenoside A), 经理化和波谱分析鉴定了论文中的所有化合物的结构。

**关键词:** 木犀科; 女贞小蜡树; 酚性配糖体; 苯乙醇; 裂环环烯醚萜; 小蜡树 A

**中图分类号:** Q946.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2003)03-0276-03

## Studies on the phenol glycoside constituents of *Ligustrum sinense*

OUYANG Ming-an, ZHOU Jian-nin

(Department of Bio-engineering & Technology, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

**Abstract:** One new and six known phenol glycosides were isolated from the aerial parts of *Ligustrum sinense* Lour. Their structures were established as 10-hydroxyoleuropein(1), specneuzhenide(2), 3,4-dihydroxyphenethyl alcohol(3), 3,4-dihydroxyphenethyl-O-β-D-glucopyranoside(4), 3-methoxyphenethyl alcohol-4-O-β-D-glucopyranoside(5), p-hydroxyphenethyl alcohol(6), p-hydroxyphenethyl-O-β-D-glucopyranoside(7). Compound 5 is a new phenol glycoside, named sinenosides A. The structures of all these compounds were identified on the basis of spectra data.

**Key words:** Oleaceae; *Ligustrum sinense*; phenylethanol; secoiridoid; glycosides

女贞小蜡树(*Ligustrum sinense*)系女贞属植物,广泛分部于我国的南方地区,野生于山地、路旁或沟边,也有栽培,又名冬青、蚊子花(全国中草药汇编编写组,1992;江苏新医学院,1997)。茎叶入药,用来治疗肝炎,有清热解毒、消炎止痛的功效。但其化学成分未见报道,鉴于其资源丰富,具有开发价值,故对其化学成分进行了分离,从小蜡女贞的茎、叶部的甲醇提取物的水溶性部分分离到2类酚性配糖体成分,它们分别是:裂环环烯醚萜类和苯乙醇类配糖体成分。

### 1 仪器与试剂

<sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 用 Bruker AM-400 型和 DRX-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; FAB-MS 是用 VG Autospec 3000 型质谱仪测定;旋光是用的 JASCO-20C 数字旋光仪测定; IR 用 Perkin-Elmer 1750 红外光谱仪上测定, KBr 压片;层析材料为: RP-8(40~60 μm, Merck), 硅胶(160~200 mesh and 10~40 μm), Sephadex LH-20(25~100

收稿日期: 2002-06-10 修订日期: 2002-08-12

基金项目: 国务院侨办基金资助项目

作者简介: 欧阳明安(1963-),男,江西吉安市人,博士,副研究员,从事天然产物化学教学与科研工作。

$\mu\text{m}$ , Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.) 和 MCI-gel CHP20P (75~150  $\mu\text{m}$ , Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.)。薄层层析显色用 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加热显色。

## 2 提取和分离

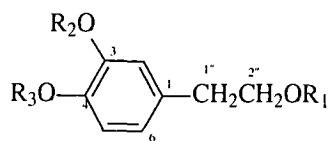
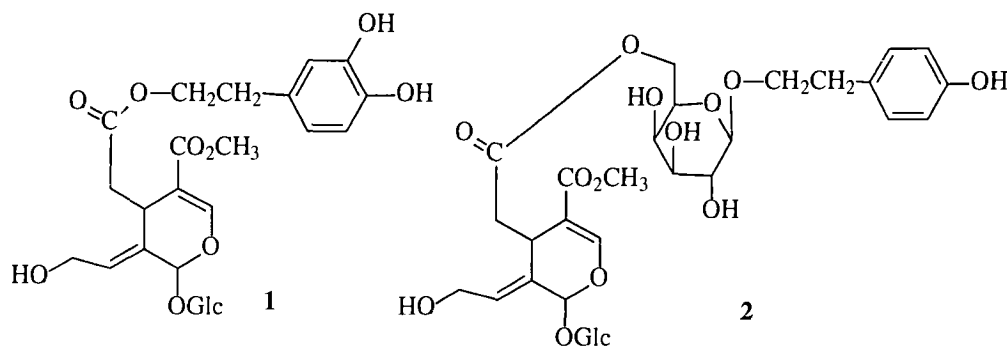
小蜡女贞 (*Ligustrum sinense* Lour) 鲜叶 2 kg 用 MeOH 浸提 3 次, 合并甲醇提取液减压蒸馏得浸膏, 经水溶解, 过滤, 水溶解部分通过  $\text{D}_{101}$  柱, 先用水洗脱, 除去糖、无机盐和氨基酸等, 后用甲醇洗脱, 蒸干甲醇洗脱物得到 10 g 棕色浸膏 (A), 浸膏 (A) 通过 Sephadex LH-20 (5%~40% EtOH 梯度洗脱) 得到 2 个部分: C (3 g) 和 D (5 g), 这两个部分分别通过 MCI-gel (10%~50% MeOH 梯度洗脱) 得到 7 个组分 (I~VII), 这几个组分分别用硅胶柱层析, 洗脱体系用  $\text{CHCl}_3$ -MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  (100:10:1~80:20:1), 最后用 RP-8 硅胶柱纯化 (洗脱体系: MeOH- $\text{H}_2\text{O}$ , 10%~70%) 得到化合物 1 (70 mg), 2 (87 mg), 3 (500 mg), 4 (230 mg), 5 (151 mg), 6 (300

mg), 7 (120 mg)。

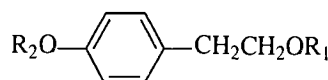
酸水解: 化合物 (10 mg) 溶解在含有 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的溶液中, 加热回流 10 h, 反应混合物用水稀释, 用 2% 的 NaOH 中和, 真空干燥, 残渣用吡啶提取后通过 HPTLC 分析确定糖的种类。

## 3 化合物的鉴定

化合物 (5), 白色无定形粉末, 旋光  $[\alpha]_D^{25} + 75.0^\circ$  (c 0.016,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ); 负离子快原子轰击质谱 FAB-MS  $m/z$ : 293  $[\text{M}-\text{H}]^-$ , 131  $[\text{M}-\text{H}-162]^-$ ;  $^1\text{H}$  NMR 示有  $\delta$  7.07 [H-5 (1H, d,  $J=8.2$  Hz)], 6.88 [H-2 (1H, d,  $J=1.9$  Hz)], 6.75 [H-6 (1H, dd,  $J=8.2, 1.9$  Hz)], 4.83 (1H, d,  $J=7.4$  Hz), 甲氧基信号峰 3.84 (s) 及三重峰 2.76 (m,  $J=7.0$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR 示有芳香类化合物信号和一个六碳糖信号:  $\delta$  150.9 (C-4), 146.5 (C-3), 135.7 (C-1), 122.6 (C-6), 118.6 (C-2), 114.9 (C-5), 103.3 (C-1'), 78.2 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.5 (C-4'), 64.2 (C-2''), 62.6 (C-6'), 56.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 39.8 (C-1''), 见结构图。



- 3  $\text{R}_1 = \text{H}$   $\text{R}_2 = \text{H}$   $\text{R}_3 = \text{H}$   
 4  $\text{R}_1 = \text{Glc}$   $\text{R}_2 = \text{H}$   $\text{R}_3 = \text{H}$   
 5  $\text{R}_1 = \text{H}$   $\text{R}_2 = \text{CH}_3$   $\text{R}_3 = \text{Glc}$



- 6  $\text{R}_1 = \text{H}$   $\text{R}_2 = \text{H}$   
 7  $\text{R}_1 = \text{Glc}$   $\text{R}_2 = \text{H}$

通过 DEPT 波谱和负离子 FAB-MS 可推出化合物 5 的分子式  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , 它的  $^1\text{H}$  NMR 显示出一个糖端基质子信号  $\delta$  4.83 (1H, d,  $J=7.4$  Hz) 和一个 ABX 自旋体系的三个低场质子信号  $\delta$  6.15 (1H, dd,  $J=8.2, 1.9$  Hz),  $\delta$  6.88 (1H, d,  $J=1.9$  Hz) 和  $\delta$  7.07 (1H, d,  $J=8.2$  Hz), 这些信号说明此化合物中存在着一个 3,4 二取代苯环结构。在  $^{13}\text{C}$  NMR

中给出三个季碳峰  $\delta$  135.7 (C-1), 146.5 (C-3), 150.9 (C-4); 三个次甲基信号  $\delta$  114.9 (C-5), 118.6 (C-2), 122.6 (C-6) 和一分子六碳糖信号  $\delta$  71.5 (C-4'), 75.0 (C-2'), 77.9 (C-5'), 78.2 (C-3'), 103.3 (C-1'); 三个亚甲基信号  $\delta$  39.8 (C-1''), 62.6 (C-6'), 64.2 (C-2'') 和一个甲氧基信号  $\delta$  56.8。化合物 5 的 NOESY 谱显示 H-2 和 C-3 上的甲氧基质子以及

H-1"有很强的相关;糖端基氢与 H-5;H-1"与 H-2、H-6、H-2"相关。这些相关说明葡萄糖连在 C-4 上,而且有一个甲氧基连在 C-3 羟基上。这样,化合物 5 鉴定为 3-甲氧基-苯乙醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖甙,命名为小蜡甙 A。

10-hydroxyoleuropein (1):<sup>1</sup>H NMR δ 3.69 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.84 (1H, d, J = 7.6 Hz H-1 of Glc), 5.94 (1H, br. s, H-1), 6.13 (1H, t, J = 6.8 Hz, H-8), 6.53 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 6.65 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.69 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.51 (1H, s, H-3);<sup>13</sup>C NMR δ 173.0 (C-7), 168.5 (C-11), 155.1 (C-3), 146.2 (C-3'), 144.9 (C-4'), 131.1 (C-1'), 130.8 (C-9), 129.4 (C-8), 121.3 (C-6'), 117.1 (C-5'), 116.5 (C-2'), 109.3 (C-4), 94.8 (C-1), 66.8 (C-β), 35.3 (C-α), 101.0 (C<sub>G</sub>-1, 1-O-Glc), 78.4 (C<sub>G</sub>-5), 77.9 (C<sub>G</sub>-3), 74.8 (C<sub>G</sub>-2), 71.5 (C<sub>G</sub>-4), 62.8 (C<sub>G</sub>-6), 波谱数据与文献报道一致(Inoue 等, 1982)。

Specneuzhenide (2):<sup>1</sup>H NMR δ 7.51 (1H, s, H-3), 7.04 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2", H-6"), 6.68 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3", H-5"), 6.08 (1H, t, J = 6.7 Hz, H-8), 5.90 (1H, br. s, H-1), 4.80 (1H, d, J = 7.5 Hz H-1 of Glc), 4.32 (1H, d, J = 7.0 Hz H-1 of Gal), 3.67 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 1.72 (H-α) (H-α);<sup>13</sup>C NMR δ 173.0 (C-7), 168.7 (C-11), 156.7 (C-4"), 155.2 (C-3), 103.9 (C-1"), 130.7 (C-3", C-5"), 130.5 (C-9), 125.0 (C-8), 116.2 (C-2", C-6"), 109.4 (C-4), 92.2 (C-1), 65.0 (C-β), 36.4 (C-α), 104.4 (C<sub>G</sub>-1), 78.3 (C<sub>G</sub>-5), 77.9 (C<sub>G</sub>-3), 75.1 (C<sub>G</sub>-2), 71.5 (C<sub>G</sub>-4), 62.7 (C<sub>G</sub>-6), 100.9 (C<sub>Gal</sub>-1), 75.0 (C<sub>Gal</sub>-5), 74.7 (C<sub>Gal</sub>-3), 71.0 (C<sub>Gal</sub>-4), 74.5 (C<sub>Gal</sub>-2), 72.2 (C<sub>Gal</sub>-6), 波谱数据与文献报道一致(Shi 等, 1997)。

3,4-二羟基苯乙醇(3):<sup>1</sup>H NMR δ 6.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.67 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.54 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 3.91 (H-β), 2.75 (H-α);<sup>13</sup>C NMR δ 146.0 (C-4), 144.5 (C-3), 131.5 (C-1), 121.2 (C-6), 117.1 (C-2), 116.3 (C-5), 36.4 (C-α), 72.0 (C-β), 波谱数据与文献报道一致(Kikuchi 和 Yamauchi, 1983)。

3,4-二羟基苯乙醇-2'-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(4):<sup>1</sup>H NMR δ 6.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.67 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.54 (1H, dd, J =

2.0, 8.0 Hz, H-6), 4.28 (1H, d, J = 7.8 Hz H-1 of Glc), 2.75 (H-α);<sup>13</sup>C NMR δ 146.0 (C-4), 144.5 (C-3), 131.5 (C-1), 121.2 (C-6), 117.1 (C-2), 116.3 (C-5), 36.4 (C-α), 72.0 (C-β), 104.2 (C<sub>G</sub>-1, β-O-Glc), 77.9 (C<sub>G</sub>-5), 77.7 (C<sub>G</sub>-3), 75.0 (C<sub>G</sub>-2), 71.5 (C<sub>G</sub>-4), 62.6 (C<sub>G</sub>-6), 波谱数据与文献报道一致(Kikuchi 和 Yamauchi, 1983)。

4-羟基苯乙醇(6):<sup>1</sup>H NMR δ 7.04 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, H-6), 6.69 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, H-5), 2.80 (H-α);<sup>13</sup>C NMR δ 156.7 (C-4), 130.9 (C-2, C-6), 130.8 (C-1), 116.1 (C-3, C-5), 36.3 (C-α), 72.1 (C-β), 波谱数据与文献报道一致(Kikuchi 和 Yamauchi, 1983)。

4-羟基苯乙醇-2'-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(7):<sup>1</sup>H NMR δ 7.04 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, H-6), 6.69 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, H-5), 4.29 (1H, d, J = 7.7 Hz H-1 of Glc), 2.80 (H-α);<sup>13</sup>C NMR δ 156.7 (C-4), 130.9 (C-2, C-6), 130.8 (C-1), 116.1 (C-3, C-5), 36.3 (C-α), 72.1 (C-β), 104.3 (C<sub>G</sub>-1, β-O-Glc), 78.1 (C<sub>G</sub>-5), 77.9 (C<sub>G</sub>-3), 75.1 (C<sub>G</sub>-2), 71.6 (C<sub>G</sub>-4), 62.7 (C<sub>G</sub>-6), 波谱数据与文献报道一致(Kikuchi 和 Yamauchi, 1983)。

中国科学院昆明植物研究所植化室仪器组做各项光谱,在此一并表示感谢。

#### 参考文献:

- 江苏新医学院. 1997. 中药大辞典[M]. 上海:上海人民出版社, 1072.
- 全国中草药汇编编写组. 1992. 全国中草药汇编[M]. 北京:人民卫生出版社, 86.
- Inoue K, Nishioka T, Tanahashi T, *et al.* 1982. Three Secoiridoid Glucosides from *Ligustrum japonicum*[J]. *Phytochemistry*, **21**(9): 2305.
- Kikuchi M, Yamauchi Y. 1983. Studies on the Constituents of *Ligustrum* species. VIII. On the Components of the Fruits of *Ligustrum obtusifolium* Sies. *Er Zucc* [J]. *Yakugaku Zasshi*, **103**(3): 360-366.
- Shi LF, Cao YY, Chen HS, *et al.* 1997. Isolation and Identification of two new Secoiridoids of water-soluble Chemical Constituents from the Fruits of *Ligustrum lucidum* Ait [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, **32**(6): 442-449.