

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2014.03.021

谢文佩, 高程海, 易湘茜, 等. 红树白骨壤果实中酚苷类化学成分研究[J]. 广西植物, 2014, 34(3):398-401

Xie WP, Gao CH, Yi XX, et al. Study on phenolic glycosides from fruit of the mangrove plant *Avicennia marina*[J]. *Guihaia*, 2014, 34(3):398-401

# 红树白骨壤果实中酚苷类化学成分研究

谢文佩<sup>1</sup>, 高程海<sup>2</sup>, 易湘茜<sup>1\*</sup>, 易蔚<sup>1</sup>, 何碧娟<sup>2</sup>, 陈波<sup>2</sup>

(1. 广西中医药大学药学院, 南宁 530001; 2. 广西科学院广西近海海洋环境科学重点实验室, 南宁 530007)

**摘要:** 采用柱色谱、凝胶层析和高效液相色谱分离技术, 从白骨壤果实中分离获得 6 个酚苷类单体化合物。运用波谱分析和文献对照方法, 分别鉴定为 Rhyncoside A(1)、松柏苷(2)、对羟基苯甲酰葡萄糖(3)、顺式香豆酸-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(4)、香草酸 4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(5)、苯基-β-D-葡萄糖苷(6)。化合物 1-6 均是首次从该种海洋植物中分离得到。

**关键词:** 白骨壤; 果实; 酚苷类化合物; 结构鉴定

中图分类号: Q946.91 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2014)03-0398-04

## Study on phenolic glycosides from fruit of the mangrove plant *Avicennia marina*

XIE Wen-Pei<sup>1</sup>, GAO Cheng-Hai<sup>2</sup>, YI Xiang-Xi<sup>1\*</sup>,YI Wei<sup>1</sup>, HE Bi-Juan<sup>2</sup>, CHEN Bo<sup>2</sup>

(1. Faculty of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Marine Environmental Science, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China)

**Abstract:** Six phenolic glycosides were isolated by silica gel column chromatography, PTLC, and semi-preparative HPLC from the fruit of *Avicennia marina*. By means of spectroscopic analysis and comparison with literatures, their compounds were identified as Rhyncosides A(1), Coniferin(2), l-(4-Hydroxybenzoyl)-glucose(3), (Z)-4-Coumaric acid 4-O-β-D-glucopyranoside(4), Vanillic acid 4-O-β-D-glucopyranoside(5), Phenyl-β-D-glucopyranoside(6). All compounds were isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Avicennia marina*; fruit; phenolic glycosides; structure identification

广西拥有丰富的红树资源, 有真红树植物 7 科 10 种, 半红树植物 5 科 5 种。白骨壤(*Avicennia marina*)为马鞭草科海欖雌属, 属于真红树植物。白骨壤果实为绿色, 略呈浑圆球形, 表面附有白色稀疏短柔毛, 由于外形酷似绿色钱币, 俗称“榄钱”(李春干, 2004)。白骨壤果实味甘、微苦、性凉, 具有清热、利尿、凉血败火的功效, 有食药两用功能(邵长伦等, 2009)。白骨壤化学成分的分离提取研究始于

1913 年发现的帕拉醇(Bournot, 1913)。目前国内外研究人员主要对白骨壤的茎、叶、皮的化学成分展开调查, 从中发现 70 多个萜醌类、环烯醚萜类、二萜类、木酚素和苯乙醇苷类化合物(Han et al., 2008; 贾睿等, 2004; Sun et al., 2008; 孙昱等, 2009)。然而, 未见有对白骨壤果实的化学成分的文献报道。本研究运用现代分离手段和鉴定技术, 从广西白骨壤果实中分离得到 6 个酚苷类化合物, 分别鉴定为

收稿日期: 2013-10-15 修回日期: 2013-12-8

基金项目: 广西自然科学基金(2011GXNSFB018035, 2011GXNSFE018002, 2012GXNSFEA053001); 广西中医药大学(P2012026); 广西高等学校特色专业及课程一体化项目(GXTSZY214)。

作者简介: 谢文佩(1986-), 女, 广西陆川人, 助教, 硕士, 主要从事海洋食品化学研究, (E-mail)420840372@qq.com。

\*通讯作者: 易湘茜, 博士, 讲师, 主要从事海洋天然药物化学研究, (E-mail)42672960@qq.com。

Rhyncoside A(**1**)、松柏苷(**2**)、对羟基苯甲酰葡萄糖(**3**)、香豆酸-4-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(**4**)、香草酸 4-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(**5**)、苯基- $\beta$ -D-葡萄糖苷(**6**)。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与材料

Brucker Avance 600 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司), Waters 2695 半制备型高效液相色谱仪(二极管阵列检测器, 10 mm  $\times$  250 mm, 5  $\mu$ m, Phenomenex)(美国 Waters 公司), 柱层析硅胶(青岛海洋化工有限公司生产), 凝胶 Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia Biotech 公司), N-1100V-W 旋转蒸发器(日本东京理化株式会社), LCQDECAXP ESI 质谱仪(美国 Finnigan 公司)。高效液相色谱用试剂为色谱纯, 所用试剂均为分析纯。

2011 年 10 月样品采集于广西北海市白虎头, 经广西红树林研究中心王新助理研究员鉴别为白骨壤果实, 标本保藏于广西北部湾海洋研究中心(标本编号: 2011-GXAS-008)。

### 1.2 提取与分离

白骨壤果实(湿重约 20.0 kg)切碎, 使用 95% 的工业酒精在室温下浸泡提取 3 次, 每次浸泡 1 周, 减压浓缩(0.09 MPa, 50  $^{\circ}$ C)得浸膏状总提取物, 合并提取物。依次使用乙酸乙酯、正丁醇对浸膏进行萃取, 减压回收试剂, 得到乙酸乙酯萃取物(干重 165 g)和正丁醇萃取物(干重 269 g)。

乙酸乙酯萃取物采用硅胶柱层析, 依次用氯仿-丙酮系统(100 : 0~0 : 100)和氯仿-甲醇(100 : 0~0 : 100)梯度洗脱后, 经薄层层析分析后, 合并为 L1-L10 等 10 个分离部位。组分 L9 经 Sephadex LH-20 凝胶柱(CHCl<sub>3</sub> : MeOH=1 : 1/V : V)洗脱后, 得到了 6 个子分离部位(F1-F6), 子部位 F4 经过半制备高效液相色谱(MeOH : H<sub>2</sub>O=60 : 40/V : V)纯化获得化合物 **1**(1.5 mg)和 **2**(3.1 mg)。

正丁醇萃取物经硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇(100 : 0~0 : 100)梯度洗脱后, 经过薄层层析分析后合并得到 Lz1-Lz8 等 8 个分离部位。部位 Lz5 经用制备薄层色谱(CHCl<sub>3</sub> : Me<sub>2</sub>CO=100 : 40/V : V)纯化后获得化合物 **6**(2.7 mg)。组分 Lz6 经硅胶柱层析, 用氯仿-丙酮(100 : 0~0 : 100)梯度洗脱后, 经过薄层层析分析后合并得到 B1-B4 等 4 个子分离部位。子部位 B2 经过半制备高效液相色谱

(MeOH : H<sub>2</sub>O=35 : 65/V : V)纯化获得化合物 **3**(3.3 mg)。组分 Lz8 经硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇(100 : 0~70 : 30)梯度洗脱后, 经过薄层层析分析后合并得到 D1-D4 等 4 个子分离部位。子部位 D3 经过半制备高效液相色谱(MeOH : H<sub>2</sub>O=60 : 40/V : V)纯化获得化合物 **4**(2.2 mg)和 **5**(6.0 mg)。

### 1.3 化合物 1~6 的结构鉴定

运用<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、MS 等分析方法, 对分离得到的单体化合物 **1**~**6** 进行结构鉴定。

## 2 结构鉴定

化合物 **1** 无定型粉末, 分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>。ESI-MS *m/z* 433. 13 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ : 8.60(s, 4-OH), 6.78(1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 6.75(1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-2), 6.55(1H, dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, H-6), 4.84(1H, brs, H-1''), 4.78(1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.02(1H, d, *J* = 10.6 Hz, H-6'b), 3.91(1H, m, H-2''), 3.85(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.83(1H, m, H-4''), 3.75(1H, m, H-3''), 3.66(1H, m, H-5''a), 3.55(1H, m, H-5'), 3.49(1H, m, H-5''b), 3.46(1H, dd, *J* = 10.6, 3.5 Hz, H-6'a), 3.36(1H, m, H-3'), 3.28(1H, m, H-2'), 3.16(1H, m, H-4'), <sup>13</sup>C NMR(150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ : 151.4(C-1, s), 148.6(C-3, s), 142.2(C-4, s), 116.1(C-5, d), 109.2(C-1'', d), 108.7(C-6, d), 103.1(C-2, d), 102.3(C-1', d), 84.6(C-4'', d), 82.9(C-2'', d), 77.9(C-3'', d), 77.3(C-3', d), 76.1(C-5', d), 74.0(C-2', d), 71.0(C-4', d), 68.0(C-6', t), 62.1(C-5'', t), 56.3(OCH<sub>3</sub>, q)。上述数据与报道数据基本一致(Bao *et al.*, 2007), 故鉴定化合物 **1** 为 Rhyncoside A。

化合物 **2** 白色粉末, 分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>。ESI-MS *m/z* 365. 27 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>OD, 600MHz) $\delta$ : 7.22(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.94(1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 7.18(1H, dd, *J* = 2.0, 8.5 Hz, H-6), 6.68(1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 5.88(1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1'), 5.82(1H, dt, *J* = 6.0, 16.0 Hz, H-8), 4.18(2H, dd, *J* = 1.5, 6.0 Hz, H-9), 3.83(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.79(2H, m, H-6'); <sup>13</sup>C NMR(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) $\delta$ : 149.8(C-3, s), 147.5(C-4, s), 131.6(C-1, s), 130.8(C-7, d), 128.0(C-8, d), 119.2(C-6, d), 117.6(C-5, d), 111.1(C-2,

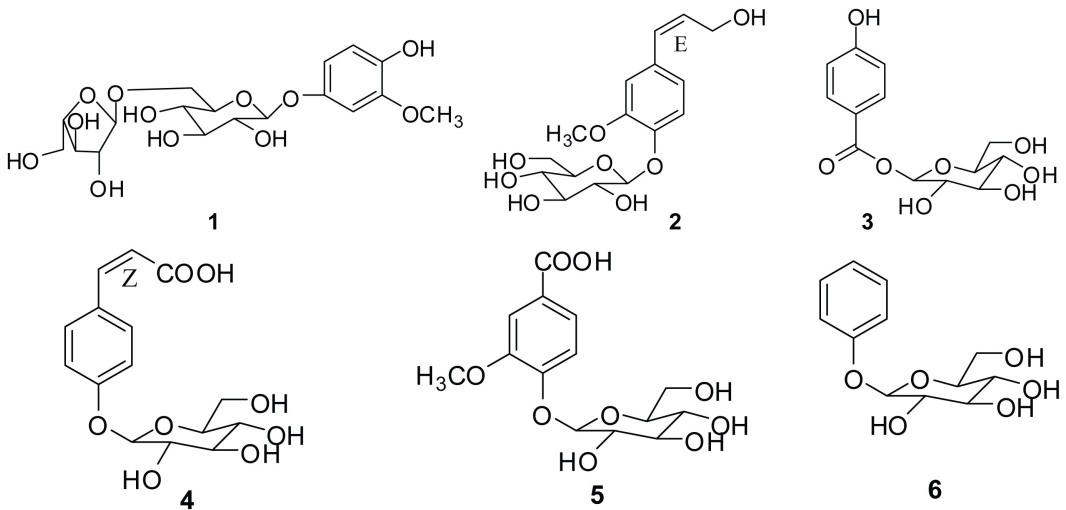


图1 化合物1~6的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-6

d), 102.1 (C-1', s), 77.8 (C-2', d), 76.1 (C-3', d), 73.8 (C-5', d), 71.3 (C-4', d), 62.4 (C-6', t), 59.7 (C-9, t), 56.1 (OCH<sub>3</sub>, q). 上述数据与报道数据基本一致(成军等, 2002), 故鉴定化合物 **2** 为松柏苷。

化合物 **3** 白色粉末, 分子式为 C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>。ESI-MS  $m/z$  322.9 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)  $\delta$ : 7.80 (2H, d,  $J$  = 8.6, H-3, 5), 6.78 (2H, d,  $J$  = 8.6, H-2, 6), 4.21 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-1'), 3.76 (1H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-5'), 3.74 (2H, m, H-6'), 3.49 (H, m, H-3'), 3.40 (2H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-2', 4')。 <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz)  $\delta$ : 196.3 (C-7, s), 162.8 (C-1, s), 130.2 (C-3, C-5, d), 129.4 (C-4, s), 115.8 (C-2, C-6, d), 79.8 (C-5', d), 73.5 (C-1', d), 71.7 (C-3', d), 71.5 (C-4', d), 71.4 (C-2', d), 62.2 (C-6', t)。 上述数据与报道数据基本一致 (Tabata *et al.*, 1988), 故鉴定化合物 **3** 为对羟基苯甲酰葡萄糖。

化合物 **4** 白色粉末, 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>。ESI-MS  $m/z$  365.07 [M+K]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.65 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2, 6), 7.25 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.65 (1H, d,  $J$  = 12.0 Hz, H-7), 6.18 (1H, d,  $J$  = 12.5 Hz, H-8), 5.24 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 4.08 (1H, dd,  $J$  = 12.5, 5.5 Hz, H-6' a), 3.97 (1H, dd,  $J$  = 12.5, 5.5 Hz, H-6' b), 3.82 (1H, t,  $J$  = 9.5 Hz, H-3'), 3.79 (1H, m, H-5'), 3.72 (1H, t,  $J$  = 9.5 Hz, H-2'), 3.68 (1H, t,  $J$  = 9.5 Hz, H-4')。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz,

DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 178.9 (C-9, s), 157.6 (C-4, s), 132.5 (C-1, s), 131.6 (C-7, d), 131.4 (C-6, d), 131.0 (C-2, d), 127.5 (C-8, d), 117.8 (C-5, d), 117.5 (C-3, d), 101.5 (C-1', d), 77.6 (C-3', d), 77.1 (C-5', d), 74.5 (C-2', d), 71.0 (C-4', d), 62.3 (C-6', t)。 上述数据与报道数据基本一致 (Wu *et al.*, 2003), 故鉴定化合物 **4** 为顺式香豆酸-4-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5** 白色粉末, 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>。ESI-MS  $m/z$  353.41 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.80 (1H, dd,  $J$  = 8.6, 2.0 Hz, 6-H), 7.78 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 7.30 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-5), 5.12 (1H, d,  $J$  = 7.8, Hz, H-1'), 3.98 (1H, m, H-6' a), 3.85 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (2H, m, H-6' b), 3.20-3.40 (4H, m, H-2', 3', 4', 5')。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 170.4 (C-7, s), 152.5 (C-4, s), 150.9 (C-3, s), 126.7 (C-1, s), 125.4 (C-6, d), 117.0 (C-5, d), 115.0 (C-2, d), 102.5 (C-1', s), 78.8 (C-5', d), 78.4 (C-3', d), 75.3 (C-2', d), 71.6 (C-4', d), 63.1 (C-6', t)。 上述数据与报道数据基本一致 (原忠等, 2002), 故鉴定化合物 **5** 为香草酸 4-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6** 白色固体, 分子式 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>。ESI-MS  $m/z$  279.23 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)  $\delta$ : 7.89 (2H, t,  $J$  = 8.7 Hz, H-3, 5), 6.89 (2H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-2, 6), 6.87 (1H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H-1), 5.25 (2H, m, H-4'), 4.87 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H-1'), 3.69 (1H, t,  $J$  = 11.4 Hz, H-6' a), 3.49

(2H, m, H-3'), 3.45(1H, dd,  $J = 11.4, 6.0$  Hz, H-6' b), 3.40(2H, m, H-2', 5');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 150 MHz)  $\delta$ : 157.4(C-1, s), 129.3(C-3, 5, d), 117.2(C-2, 6, d), 115.8(C-4, d), 78.1(C-1', d), 77.7(C-3', d), 77.0(C-5', d), 71.0(C-2', d), 69.7(C-4', d), 60.7(C-6', t)。以上数据与文献(张婷, 2012)一致, 故鉴定该化合物为苯基- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

### 3 结论

本研究通过各种现代分离手段和波谱学技术, 鉴定了从红树植物白骨壤果实中分离得到的 6 个酚苷类化合物, 它们分别为 Rhyncoside A、松柏苷、对羟基苯甲酰葡萄糖、顺式香豆酸-4-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷、香草酸 4-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷、苯基- $\beta$ -D-葡萄糖苷。6 个化合物均首次从该植物中分离得到。有研究报道指出酚苷类化合物具有抗骨质疏松和雌激素样作用(刘雷, 2001)。该研究为广西红树植物白骨壤果实的进一步研究和合理开发利用提供了一定的参考依据。

### 参考文献:

Cheng J(成军), Bai YJ(白焱晶), *et al.* 2002. Studies on the phenylpropanoids from *Eucommia ulmoides* (杜仲叶苯丙素类成分的研究)[J]. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **27**(1): 38-39

Li GC(李春干). 2004. Quantitative distribution of mangroves in Guangxi Zhuang Autonomous Region(广西红树林的数量分布)[J]. *J Beijing For Univ* (北京林业大学学报), **26**(1): 47-52

Liu L(刘雷). 2011. The investigation of the anti-osteoporotic and estrogenic activities of phenolic glycoside in *Curculigo orchioides* (仙茅酚苷类成分抗骨质疏松及雌激素样作用研究)[D]// Fuzhou(福州): Fujian University of Traditional Chinese Medicine(福建中医药大学): 28-51

Shao CL(邵长伦), Fu XM(傅秀梅), Wang CY(王长云), *et al.* 2009. Investigation on the status of mangrove resources and me-

dicinal research in China III. status of folk medicinal usage and medicinal research(中国红树林资源状况及其药用调查Ⅲ. 民间药用与药物研究状况)[J]. *Period Ocean Univ China* (中国海洋大学学报), **39**(4): 712-718

Song Y(宋妍), Chen GT(陈广通), Sun BH(孙博航), *et al.* 2008. Chemical constituents of water-soluble part of *Mentha spicata* (留兰香水溶性部分化学成分的分离与鉴定)[J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), **25**(9): 705-707

Sun Y(孙昱), Ding Y(丁怡), Lin WH(林文翰). 2009. Isolation and identification of compounds from marine mangrove plant *Avicennia marina* (红树林植物白骨壤化学成分的分离鉴定)[J]. *J Peking Univ: Health Sci* (北京大学学报·医学版), **41**(2): 221-225

Zhang T(张婷). 2012. Chemical constituents from apportion of ethanolic extract of *Saussurea lappa* roots (云木香乙醇提取物化学成分研究)[J]. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **37**(9): 1232-1236

Jia R(贾睿), Guo YW(郭跃伟), Hou XH(侯惠欣). 2004. Studies on the chemical constituents from leaves of *Avicennia marina* (中国红树林植物白骨壤化学成分的研究)[J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), **12**(11): 16-19

Yuan Z(原忠), Zhou BY(周碧野), Zhang ZC(张志诚), *et al.* 2002. Glycosides from *Glehnia littoralis* (北沙参的萜类成分)[J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), **19**(3): 183-185, 217

Bao SY, Ding Y, Deng ZW, *et al.* 2007. Rhynsoides A-F, phenolic constituents from the chinese mangrove plant *Bruguiera sexangula* var. *rhynchopetala* [J]. *Chem Pharm Bull*, **55**(8): 1175-1180

Bournot K. 1913. Separation of lapachol from the wood of *Avicennia* [J]. *Arch Pharm*, **251**: 351-354

Han L, Huang XS, Dahse HM, *et al.* 2008. New abietane diterpenoids from the mangrove *Avicennia marina* [J]. *Planta Med*, **74**(4): 432-437

Wu J, Zhang Si, Huang JS, *et al.* 2003. New aliphatic alcohol and (z)-4-coumaric acid glycosides from *Acanthus illicifolius* [J]. *Chem Pharm Bull*, **51**(10): 1201-1203

Tabata M, Umetani Y, Ooya M, *et al.* 1988. Glucosylation of phenolic compounds by plant cell cultures [J]. *Phytochemistry*, **27**(3): 809-813

Sun Y, Jie OY, Lin WH, *et al.* 2008. Structure elucidation of five new iridoid glucosides from the leaves of *Avicennia marina* [J]. *Magn Reson Chem*, **46**(7): 638-642