

忍冬叶化学成分研究

马俊利*

(唐山职业技术学院基础医学部, 河北 唐山 063004)

[摘要] 目的:研究忍冬叶的化学成分。方法:采用反复硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 柱色谱法等进行分离纯化,通过理化常数测定和光谱分析鉴定其化学结构。结果:从忍冬叶中分离鉴定了 7 个化合物,分别为香叶木素(1),槲皮素(2),苜蓿素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(3),槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(4),芦丁(5),忍冬苦苷 A (6),忍冬苦苷 B (7)。结论:所有化合物均首次从忍冬叶中分离得到。

[关键词] 忍冬; 叶; 化学成分; 黄酮; 三萜皂苷

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)08-0095-03

[doi] 10.11653/syjf2013080095

Chemical Constituents from the Leaves of *Lonicera japonica*

MA Jun-li*

(Tangshan Vocational & Technical College, Tangshan 063004, China)

[Abstract] **Objective:** To study on chemical constituents from the leaves of *Lonicera japonica*. **Method:** The compounds were isolated by column chromatography and identified on the basis of physic-chemical constants and spectral analysis. **Result:** Seven compounds were obtained and identified as diosmetin (1), quercetin (2), tricin-7-O- β -D-glucopyranoside (3), quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (4), rutin (5), loniceroid A (6) and loniceroid B (7), respectively. **Conclusion:** The seven compounds were obtained from the leaves of *L. japonica* for the first time.

[Key words] *Lonicera japonica*; leaf; chemical constituents; flavonoids; triterpenoid saponin

忍冬叶为忍冬属忍冬的干燥叶。李时珍谓:“忍冬茎叶及花功用皆同”,具有清热解毒、疏风通络之功效^[1-2]。在前期^[3-4]对忍冬叶化学成分研究的基础上进一步研究,从其乙酸乙酯部分和正丁醇部分中分离得到 7 个化合物,根据理化常数测定和光谱数据分析,分别鉴定为香叶木素(diosmetin, 1),槲皮素(quercetin, 2),苜蓿素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(tricin-7-O- β -D-glucopyranoside, 3),槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside, 4),芦丁(5),忍冬苦苷 A(loniceroid A, 6),忍冬苦苷 B(loniceroid B, 7)。所有化合物均首次从忍冬叶中分离得到。

1 材料

熔点用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪(未校正,日本 Yanaco 公司)测定,核磁共振光谱用 Bruker ARX-300/600 核磁共振仪测定(TMS 内标,瑞士 Bruker 公司),ESI-MS 谱用 LCQ Advantage 型 LC-MS 质谱仪测定(美国 Thermofinnigan 公司),薄层色谱及柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂),葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20(瑞士 Pharmacia 公司),所用试剂均为分析纯。

药材采自江西省,由沈阳药科大学中药学院孙启时教授鉴定为忍冬 *Lonicera japonica* Thunb 的干燥叶。

2 提取与分离

干燥忍冬叶 5 kg,粉碎,用 75% 乙醇回流提取 3 次,合并提取液,减压浓缩得浸膏,将浸膏混悬于适量的水中,分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取。乙酸乙酯部分经反复硅胶柱色谱,以氯仿-

[收稿日期] 20121009(001)

[基金项目] 唐山市科技局项目(10150204A-1)

[通讯作者] *马俊利,硕士,讲师,从事中药活性成分研究, Tel:0315-2736327, E-mail:woshimajunli@163.com

甲醇(50:1~1:1)梯度洗脱依次得到 8 个流分(Fr. 1~Fr. 8)。流分 Fr. 3~Fr. 6 经硅胶柱, Sephadex LH-20 反复分离纯化得到化合物 **1** (5 mg), **2** (15 mg), **3** (10 mg), **4** (15 mg); 正丁醇部分经反复硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(20:1~1:1)梯度洗脱, 得到 6 个流分(Fr. 1~Fr. 6)。流分 Fr. 1, Fr. 3 经硅胶柱、制备薄层色谱分离纯化得化合物 **5** (18 mg), **6** (50 mg), **7** (60 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色粉末(甲醇), mp 243~245 °C, ESI-MS m/z 301 [M+H]⁺, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 9.44 (1H, s, 3'-OH), 7.53 (1H, br d, *J* = 8.2 Hz, H-6'), 7.44 (1H, br s, H-2'), 7.08 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.76 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, br s, H-8), 6.21 (1H, br s, H-6), 3.88 (3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献[5]报道的香叶木素基本一致, 故鉴定化合物 **1** 为香叶木素。

化合物 **2** 黄色粉末(甲醇), mp 313~315 °C, ESI-MS m/z 301 [M-H]⁺, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.51 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 9.51 (1H, s, 3'-OH), 9.27 (1H, s, 3-OH), 9.20 (1H, s, 4'-OH), 7.69 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, *J* = 8.5, 1.8 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6)。以上数据与文献[6]报道的槲皮素基本一致, 故鉴定该化合物 **2** 为槲皮素。

化合物 **3** 黄色针晶(氯仿-甲醇), mp 240~242 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.97 (1H, s, 5-OH), 9.40 (1H, s, 4'-OH), 7.37 (2H, s, H-2', 6'), 7.09 (1H, s, H-3), 6.94 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.47 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 3.89 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 5.06 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, 1''-H)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.1 (C-2), 103.9 (C-3), 182.1 (C-4), 157.0 (C-5), 99.6 (C-6), 163.1 (C-7), 95.4 (C-8), 161.2 (C-9), 105.5 (C-10), 56.4 (3', 5'-OCH₃), 120.3 (C-1'), 104.6 (C-2', 6'), 148.3 (C-3', 5'), 140.1 (C-4'), 100.2 (C-1''), 73.3 (C-2''), 77.5 (C-3''), 69.7 (C-4''), 76.6 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献[7]报道的苜蓿素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为苜蓿素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4** 黄色粉末(甲醇), mp 225~227 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.58 (1H, s, 5-OH), 7.58 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, *J* = 8.8, 1.8 Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6), 5.47 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'')。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.3 (C-2), 133.6 (C-3), 177.6 (C-4), 161.7 (C-5), 98.8 (C-6), 164.5 (C-7), 93.6 (C-8), 156.5 (C-9), 104.4 (C-10), 121.3 (C-1'), 115.4 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.6 (C-5''), 100.8 (C-1''), 74.2 (C-2''), 77.7 (C-3''), 70.4 (C-4''), 76.6 (C-5''), 61.2 (C-6'')。以上数据与文献[8]报道的槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷基本一致, 故鉴定化合物 **4** 槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5** 黄色粉末(甲醇), mp 176~178 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 酸水解检出葡萄糖和鼠李糖。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.58 (1H, s, 5-OH), 6.18 (1H, br. s, H-6), 6.37 (1H, br s, H-8), 7.54 (1H, br d, *J* = 8.7 Hz, H-2'), 7.52 (1H, br s, H-6'), 6.84 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5'), 5.34 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, H-1'), 4.37 (1H, br s, H-1''), 0.99 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, Rha-CH₃)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.4 (C-2), 133.8 (C-3), 177.6 (C-4), 161.5 (C-5), 99.1 (C-6), 164.5 (C-7), 93.8 (C-8), 156.9 (C-9), 104.5 (C-10), 121.3 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.3 (C-6'), 101.2 (glc-1), 74.3 (glc-2), 76.5 (glc-3), 70.1 (glc-4), 76.2 (glc-5), 67.1 (glc-6), 100.8 (rha-1), 70.5 (rha-2), 70.7 (rha-3), 72.0 (rha-4), 68.5 (rha-5), 17.8 (rha-6)。以上数据与文献[9]报道的芦丁基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为芦丁。

化合物 **6** 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 酸水解检出葡萄糖、鼠李糖、木糖和阿拉伯糖, 与对照品对照, 苷元鉴定为常春藤皂苷元。ESI-MS m/z 1067.7 [M+Na]⁺, 1083.6 [M+K]⁺。¹H-NMR (600 MHz, prindine-*d*₅) δ: 6.11 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, glc-1), 6.41 (1H, br s, rham-1), 4.96 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, ara-1), 4.88 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, xyl-1), 5.40 (1H, br s, 12-H), 1.74 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, rham-Me), 0.84 (3H, s, Me-30), 0.89 (3H, s, Me-29), 0.92 (3H, s, Me-25),

0.99(3H, s, Me-24), 1.12(3H, s, Me-26), 1.20(3H, s, Me-27); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, prindine- d_5) δ : 39.6 (C-1), 26.3 (C-2), 83.4 (C-3), 43.9 (C-4), 48.2 (C-5), 18.9 (C-6), 33.1 (C-7), 40.8 (C-8), 49.4 (C-9), 37.7 (C-10), 24.6 (C-11), 123.7 (C-12), 144.7 (C-13), 43.1 (C-14), 29.1 (C-15), 24.1 (C-16), 48.1 (C-17), 42.8 (C-18), 47.3 (C-19), 31.6 (C-20), 34.9 (C-21), 3.5 (C-22), 65.0 (C-23), 13.4 (C-24), 16.6 (C-25), 17.9 (C-26), 26.3 (C-27), 178.0 (C-28), 33.6 (C-29), 24.3 (C-30), 106.5 (ara-1), 73.2 (ara-2), 74.7 (ara-3), 69.5 (ara-4), 66.8 (ara-5), 94.8 (glc-1), 75.9 (glc-2), 79.5 (glc-3), 71.4 (glc-4), 77.9 (glc-5), 69.2 (glc-6), 105.5 (xyl-1), 74.7 (xyl-2), 77.5 (xyl-3), 71.5 (xyl-4), 66.9 (xyl-5), 101.5 (rha-1), 72.2 (rha-2), 72.6 (rha-3), 73.9 (rha-4), 69.7 (rha-5), 18.3 (rha-6)。以上数据与文献[10,12]报道的忍冬苦昔 A 基本一致,故鉴定化合物 6 为忍冬苦昔 A。

化合物 7 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性; 酸水解检出葡萄糖、鼠李糖、阿拉伯糖、木糖, 与对照品对照, 苷元鉴定为常春藤皂昔元。ESI-MS m/z : 1213.5 [M + Na] $^+$, 1225.8 [M + Cl] $^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, prindine- d_5) δ : 6.12 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, glc-1), 6.22 (1H, br s, rham-1), 6.51 (1H, br s, rham-1'), 4.87 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, xyl-1), 5.08 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, ara-1), 5.40 (1H, br s, 12-H), 1.62 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, rham-Me), 1.73 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, rham-Me'), 0.84 (3H, s, Me-30), 0.91 (3H, s, Me-29), 0.99 (3H, s, Me-25), 1.01 (3H, s, Me-24), 1.11 (3H, s, Me-26), 1.17 (3H, s, Me-27); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, prindine- d_5) δ : 39.2 (C-1), 26.0 (C-2), 81.3 (C-3), 43.6 (C-4), 47.9 (C-5), 18.6 (C-6), 32.4 (C-7), 40.1 (C-8), 48.3 (C-9), 37.0 (C-10), 23.9 (C-11), 122.9 (C-12), 144.2 (C-13), 42.4 (C-14), 28.7 (C-15), 24.0 (C-16), 47.3 (C-17), 42.0 (C-18), 46.4 (C-19), 30.8 (C-20), 34.1 (C-21), 33.1 (C-22), 65.7 (C-23), 14.1 (C-24), 16.3 (C-25), 17.6 (C-

26), 26.2 (C-27), 176.7 (C-28), 33.3 (C-29), 24.0 (C-30), 104.4 (ara-1), 75.8 (ara-2), 74.9 (ara-3), 69.4 (ara-4), 65.7 (ara-5), 101.8 (rha-1), 72.5 (rha-2), 72.6 (rha-3), 73.9 (rha-4), 69.9 (rha-5), 18.6 (rha-6), 94.8 (glc-1), 75.8 (glc-2), 79.6 (glc-3), 71.1 (glc-4), 77.7 (glc-5), 69.3 (glc-6), 101.7 (rha'-1), 72.3 (rha'-2), 72.6 (rha'-3), 74.2 (rha'-4), 69.9 (rha'-5), 18.9 (rha'-6), 105.6 (xyl-1), 74.9 (xyl-2), 78.1 (xyl-3), 71.1 (xyl-4), 67.1 (xyl-5)。以上数据与文献[10-12]报道的忍冬苦昔 B 基本一致,故鉴定化合物 7 为忍冬苦昔 B。

[参考文献]

- [1] 林国通. 中药学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985: 64.
- [2] 赵金凤, 周凤琴, 郭庆梅, 等. 忍冬叶研究进展[J]. 中国药房, 2010, 39(21): 3738.
- [3] 马俊利, 李宁, 李铤. 忍冬叶的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(11): 868.
- [4] 马俊利, 李宁, 李铤. 忍冬叶中咖啡酰奎宁酸类化学成分[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(18): 2346.
- [5] 严启新, 谭道鹏, 康晖, 等. 艾纳香中的黄酮类化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(5): 86.
- [6] 侯凤飞, 郑亚夫, 张海鸣, 等. 蒙药白益母草的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15(9): 18.
- [7] 柴兴云, 王林, 宋越, 等. 山银花中黄酮类成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 2004, 35(4): 299.
- [8] 李菁, 于德泉. 灯盏花化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(11): 1458.
- [9] 冯子明, 杨桢楠, 姜建双, 等. 小蓟的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(6): 87.
- [10] Kun H S, Keun Y J, Hyeun W C, et al. Triterpenoid saponins from the aerial parts of *Lonicera japonica* [J]. Phytochemistry, 1994, 35(4): 1005.
- [11] 王楠, 杨秀伟. 复方双黄连粉针剂金银花中间体化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(12): 1613.
- [12] 娄红祥, 郎伟君, 吕木坚. 金银花水溶性化合物的分离与结构确定[J]. 中草药, 1996, 27(4): 195.

[责任编辑 邹晓翠]