

## 小叶丁香苷类化学成分研究

刘普<sup>1,2</sup>, 杨友亮<sup>1</sup>, 邓瑞雪<sup>1</sup>, 赵天增<sup>2</sup>, 尹卫平<sup>1\*</sup>

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003;

2. 河南省科学院天然产物重点实验室, 郑州 450002)

**[摘要]** 目的:研究药用植物小叶丁香的苷类化学成分。方法:采用硅胶柱色谱, Toyopearl HW-40C, Sephadex LH-20 等多种柱色谱分离, 制备高效液相色谱对有效部位进行分离、纯化, 根据波谱数据分析鉴定化合物结构。结果:从小叶丁香的乙酸乙酯和正丁醇层分离得到 8 个糖苷类化合物, 分别鉴定为橄榄苦苷(oleuropein, 1), (8Z)-ligstroside(2), 10-hydroxyoleoside dimethyl ester(3), grandifloroside(4), 松果菊苷(echinacoside, 5), 类叶升麻苷(verbascoside, 6), 异类叶升麻苷(isoverbascoside, 7), 连翘酯苷 B(forsythoside B, 8)。结论:化合物 2~8 为首次从小叶丁香中分离得到的化合物, 其中化合物 3~4 为首次从丁香属中分离得到的化合物。

**[关键词]** 小叶丁香; 化学成分; 糖苷类化合物

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)19-0127-05

**[收稿日期]** 20110326(002)

**[基金项目]** 河南科技大学博士科研启动基金(09001244)

**[第一作者]** 刘普, 博士, 副教授, 从事天然产物的研究与开发, E-mail: liuputju@163.com

**[通讯作者]** \* 尹卫平, 博士, 教授, 从事天然产物的研究与开发, E-mail: yinwp@mail.haust.edu.cn

(1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 5.31(1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 4.38(1H, brs, H-1'''), 0.96(3H, d,  $J = 6.0$  Hz, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125M Hz, *d*<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$ : 177.6(C-4), 165.3(C-7), 161.0(C-5), 160.0(C-4'), 156.9(C-9), 156.6(C-2), 133.3(C-3), 131.0(C-2', 6'), 121.0(C-1'), 115.2(C-3', 5'), 104.1(C-10), 101.5(C-1''), 100.9(C-1'''), 98.9(C-6), 93.9(C-8), 76.5(C-3'), 75.9(C-5'), 74.9(C-2'), 71.9(C-4'''), 71.7(C-3'''), 70.5(C-2'''), 70.1(C-4'), 68.5(C-5'''), 66.9(C-6'), 17.8(C-6'''). 以上数据与文献[6]比较, 故化合物 6 鉴定为山奈酚-3-O-芸香(kaempferol-3-O-rutinoside)。

化合物 7 白色粉末, Libermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。将其与  $\beta$ -胡萝卜苷对照品比较, 薄层层析显色行为一致, 与对照品混合后熔点不下降, 故化合物 7 鉴定为  $\beta$ -胡萝卜苷。

### [参考文献]

- [1] 刘明生. 黎药学概论[M]. 北京:人民卫生出版社, 2008:8.
- [2] 冯建林, 刘昌孝. 九节属植物中多聚假吡啶生物碱与核苷酸之间的相互作用[J]. 国外医药·植物药分册, 1990, 5(5):230.
- [3] 曾海波, 曾荣今, 姚飞. 中药枸骨根中槲皮素的提取分离与鉴定[J]. 湖南工程学院学报, 2010, 20(2):60.
- [4] 郇皆秀, 李进, 徐丽珍, 等. 西藏产冬虫夏草化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2003, 38(7):499.
- [5] 张小坡, 裴月湖, 刘明生, 等. 海芒果叶中黄酮类成分的研究[J]. 世界科学技术——中医药现代化, 2010, 12(3):423.
- [6] 付伟, 雷永芳, 周道年, 等. 中日金星蕨黄酮类成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2010, 45(3):166.

[责任编辑 邹晓翠]

# Studies on Chemical Constituents of Glycosides from *Syringa pubescens*

LIU Pu<sup>1,2</sup>, YANG You-liang<sup>1</sup>, DENG Rui-xue<sup>1</sup>, ZHAO Tian-zeng<sup>2</sup>, YIN Wei-ping<sup>1\*</sup>

(1. Chemical Engineering & Pharmaceutical College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. Key Laboratory of Natural Products, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

**[ Abstract ] Objective:** To study the chemical constituents of *Syringa pubescens*. **Method:** Chemical constituents were isolated by Toyopearl HW-40, preparative HPLC, and silica gel column chromatography. The structures were elucidated on the basis of spectral data analysis. **Result:** Eight compounds, oleuropein(1), (8*Z*)-ligstroside(2), 10-hydroxyoleoside dimethyl ester(3), grandifloroside(4), echinacoside(5), verbascoside(6), isoverbacoside(7), forsythoside B(8) were isolated from *S. pubescens*. **Conclusion:** Compounds 2-8 were isolated from the plant for the first time; compounds 3-4 were isolated from the genus *Syringa* for the first time.

**[ Key words ]** *Syringa pubescens*; chemical constituents; glycoside

小叶丁香 *Syringa pubescens* Turcz 为木犀科丁香属灌木植物, 又名毛丁香、巧玲花等, 分布于河南、河北、陕西、山西、甘肃等地, 生长在海拔 800 ~ 2 400 m 山地、沟内或崖石上, 河南省则主要分布于伏牛山和太行山脉<sup>[1]</sup>。民间用其果实泡茶饮用, 有消炎、镇咳、治疗肝炎和肝硬化之功效。文献报道小叶丁香的化学成分主要有苯乙醇苷类、裂环环烯醚萜苷类<sup>[2]</sup>、黄酮苷类<sup>[3]</sup>等。糖苷类化合物本身是一种具

有较强生物活性的天然产物<sup>[4-5]</sup>, 而小叶丁香糖苷类粗提物具有较强的抑制肝纤维化的作用。本课题组前期的研究已经从小叶丁香中分离得到大量的苯乙醇苷类及裂环环烯醚萜苷类化合物<sup>[6]</sup>。进一步的化学成分研究从中分离得到 8 个糖苷类单体化合物, 并通过有机波谱解析鉴定了各单体化合物的结构(图 1)。

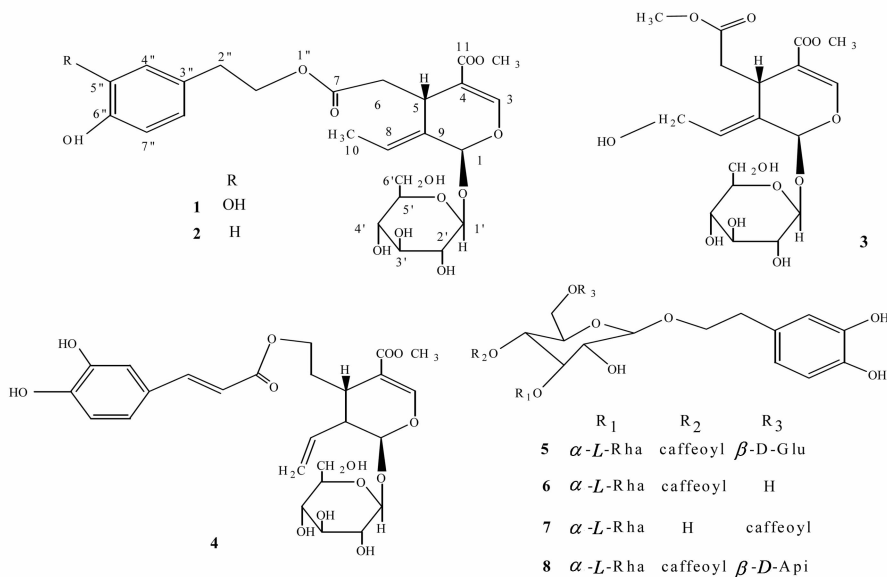


图 1 小叶丁香中化合物的结构

## 1 材料

Bruker AVANCE 500 Instrument 型核磁共振仪 (TMS 内标), JEOL JMS-SX102A 型质谱仪 (日本电子), Alliance 2695, Quattro Micro TM ESI 液质联用

色谱仪 (Waters), 美国 Waters 公司制备高效液相色谱仪 (Waters 600 泵, RI-2400 和 UV-2487 检测器), YMC-Pack ODS-A SH-343-5 HPLC 色谱柱 (20 mm × 250 mm)。Toyopearl HW-40C 凝胶色谱柱 (Tosoh),

柱色谱和薄层色谱用硅胶均系青岛海洋化工厂生产,所用试剂均为分析纯。

小叶丁香 *S. pubescens* 采自河南省嵩县车村镇(2004年6月),由河南科技大学化工与制药学院王忠东教授鉴定,标本(D20040601)存放于洛阳梓生科技开发有限公司豫西伏牛山中草药标本室。

## 2 提取与分离

取自然干燥的小叶丁香花和嫩叶 10.0 kg,粉碎后用 95% 的乙醇加热回流提取 3 次,每次 6 h。提取液减压浓缩,得乙醇总提取浸膏 620 g。浸膏加水混悬后,分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取,得乙酸乙酯提取物 74 g,正丁醇提取物 62 g。

取醋酸乙酯提取物 70 g 用硅胶柱色谱分离,用石油醚-乙酸乙酯(4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:3),乙酸乙酯-甲醇(100:0, 19:1, 10:1, 5:1)梯度洗脱,得到 20 个馏分。馏分 6 采用硅胶柱色谱(CHCl<sub>3</sub>-MeOH(9:1, 85:15, 8:2),凝胶柱色谱[toyopearl HW-40C(CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 2:1)]和制备高效液相色谱分离得到化合物 1(10.1 mg), 2(71.5 mg), 3(45.0 mg), 4(7.0 mg)。

取正丁醇提取物 60 g 采用大孔吸附树脂色谱分离,采用乙醇-水(0:100~100:0)梯度洗脱,得到 6 个馏分,馏分 2 采用半制备高效液相色谱分离得到化合物 5(25.4 mg)和 6(20.3 mg);馏分 4 采用半制备高效液相色谱分离化合物 7(16.4 mg), 8(50.5 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1 淡黄色透明胶状物,ESI-MS( $m/z$ ): 549[M-1]<sup>+</sup>,推出该化合物的分子式为 C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub>。IR(KBr)  $\nu/cm^{-1}$ : 3 401, 1 707, 1 631, 1 523, 1 441  $cm^{-1}$ 。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta_H$ : 7.50(s, 1H, H-3), 6.78(d, 1H, H-7'', J = 10.0 Hz), 6.76(d, 1H, H-4'', J = 1.8 Hz), 6.58(dd, 1H, H-8'', J = 10.0, 1.6 Hz), 6.04(q, 1H, H-8, J = 6.6 Hz), 5.96(s, 1H, H-1), 4.12(dt, 1H, H-1''a, J = 10.6, 7.4 Hz), 4.86(d, 1H, H-1', J = 6.0 Hz), 4.22(dt, 1H, H-1''b, J = 10.6, 7.4 Hz), 3.94(dd, 1H, H-5, J = 8.5, 4.0 Hz), 3.88(d, 1H, H-6'b, J = 11.4 Hz), 3.71(dd, 1H, H-6'a, J = 11.4, 6.0 Hz), 3.70(s, 3H, OMe), 3.51(t, 1H, H-3', J = 8.6 Hz), 3.41-3.45(m, 3H, H-2', 4', 5'), 2.74(t, 2H, H-2'', J = 7.4 Hz), 2.73(dd, 1H, H-6b, J = 11.0, 4.0 Hz), 2.45(dd, 1H, H-6a, J = 11.0, 8.0 Hz), 1.70(d, 3H, H-10, J = 6.6 Hz);<sup>13</sup>C-NMR

(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta_C$ : 171.7(C-7), 167.2(C-11), 154.2(C-3), 145.6(C-5''), 144.3(C-6''), 130.4(C-9), 130.2(C-3''), 124.1(C-8), 120.8(C-8''), 117.5(C-4''), 115.6(C-7''), 109.2(C-4), 100.6(C-1'), 94.6(C-1), 77.9(C-5'), 77.8(C-3'), 74.2(C-2'), 71.5(C-4'), 66.1(C-1''), 62.9(C-6'), 51.5(OMe), 40.7(C-6), 35.0(C-2''), 31.4(C-5), 13.5(C-10)。以上数据与文献[8]比较,鉴定化合物 1 的结构为橄榄苦苷。

化合物 2 白色粉末(甲醇), mp 147.0~148.0 °C, ESI-MS  $m/z$  谱显示分子离子峰 523[M-1]<sup>+</sup>, 结合元素分析确定该化合物的分子式为 C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>12</sub>。IR(KBr)  $\nu/cm^{-1}$ : 3 400, 1 720, 1 700, 1 629, 1 520, 1 440  $cm^{-1}$ 。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta_H$ : 7.45(1H, s, H-3), 6.98(2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.62(2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.03(1H, brs, H-1), 5.96(1H, dd, J = 7.0, 1.2 Hz, H-8), 4.70(1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 4.16(2H, m, H- $\alpha$ ), 3.89(1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-6''b), 3.68(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.68(2H, m, H-5, H-6''a), 3.20~3.38(4H, overlap, H-2''~5''), 2.87(1H, dd, J = 14.5, 5.0 Hz, H-6b), 2.80(2H, t, J = 7.0 Hz, H- $\beta$ ), 2.60(1H, dd, J = 14.5, 8.5 Hz, H-6a), 1.70(3H, dd, J = 7.0, 1.6 Hz, H-10)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta_C$ : 173.5(C-7), 168.6(C-11), 157.2(C-4'), 154.2(C-3), 132.5(C-9), 130.9(C-2', 6'), 130.0(C-1'), 126.0(C-8), 116.2(C-3', 5'), 112.4(C-4), 100.1(C-1''), 93.7(C-1), 78.2(C-3''), 77.9(C-5''), 74.8(C-2''), 71.6(C-4''), 66.7(C- $\alpha$ ), 62.8(C-6''), 51.8(OCH<sub>3</sub>), 37.6(C-6), 33.8(C-5), 35.4(C- $\beta$ ), 13.5(C-10)。以上数据与文献[9-10]一致,鉴定化合物 2 的结构为(8Z)-ligstroside。

化合物 3 淡黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS( $m/z$ ): 433[M-1]<sup>-</sup>, 推出该化合物的分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>。IR(KBr)  $\nu/cm^{-1}$ : 3 401, 1 707, 1 631, 1 523, 1 441, 提示该化合物可能有环醚结构。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta_H$ : 7.51(s, 1H, H-3), 6.12(dd, 1H, H-8, J = 6.8, 5.8 Hz), 5.94(s, 1H, H-1), 2.45(dd, 1H, H-6a, J = 14.5, 8.0 Hz), 4.78(d, 1H, H-1', J = 7.8 Hz), 4.29(m, 1H, H-10b), 4.18(m, 1H, H-10a), 3.93(d, 1H, H-6'b, J = 11.4 Hz), 3.84(dd, 1H, H-6'a, J = 11.4, 6.0 Hz), 3.67(s, 3H,

OMe), 3.65 (m, 1H, H-5), 3.63 (s, 3H, OMe), 3.22-4.16 (m, 3H, H-2', 4', 5'), 2.76 (dd, 1H, H-6b,  $J = 14.5, 4.0$  Hz)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta_c$ : 173.5 (C-7), 155.1 (C-3), 130.8 (C-9), 129.4 (C-8), 109.2 (C-4), 100.8 (C-1'), 94.6 (C-1), 78.4 (C-3'), 77.9 (C-5'), 74.7 (C-2'), 71.5 (C-4'), 68.5 (C-11), 62.7 (C-6'), 59.2 (C-10), 52.3 (OMe), 52.1 (OMe), 40.8 (C-6), 32.3 (C-5)。以上数据与文献 [11-12] 比较, 鉴定化合物为 10-hydroxyoleoside dimethyl ester。

化合物 4 淡黄色无定形粉末 (甲醇), mp 118 ~ 121 °C, ESI-MS ( $m/z$ ): 537 [M - H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta_H$ : 7.53 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7"), 7.50 (1H, d,  $J = 0.81$  Hz, H-3), 7.03 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz), 6.94 (1H, dd,  $J = 2.1, 8.1$  Hz, H-6"), 6.78 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5"), 6.23 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8"), 5.81 (1H, m, H-8), 5.56 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-1), 5.28 (2H, m, H-10), 4.71 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1'), 4.24 (1H, m, H-7), 3.90 (1H, dd,  $J = 2.0, 11.9$  Hz, H-6'b), 3.67 (1H, dd,  $J = 5.8, 11.9$  Hz, H-6'a), 3.21 (1H, m, H-5), 2.68 (1H, m, H-9), 2.11 (1H, m, H-6 $\beta$ ), 1.88 (1H, m, H-6 $\alpha$ )。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta_c$ : 170.6 (C-11), 169.3 (C-9"), 153.6 (C-3), 149.6 (C-4"), 146.9 (C-7"), 146.8 (C-3"), 135.9 (C-8), 127.9 (C-1"), 122.9 (C-6"), 119.6 (C-10), 116.6 (C-5"), 115.3 (C-8"), 115.2 (C-2"), 111.7 (C-4), 100.2 (C-1'), 97.7 (C-1), 78.4 (C-5'), 78.1 (C-3'), 74.7 (C-2'), 71.6 (C-4'), 64.2 (C-7), 62.8 (C-6'), 45.5 (C-9), 31.4 (C-5), 30.2 (C-6)。以上数据与文献 [13] 比较, 鉴定化合物 4 鉴定为 grandifloroside。

化合物 5 淡黄色无定型粉末, UV<sub>365</sub> 下显蓝色荧光。ESI-MS ( $m/z$ ): 785 [M - 1]<sup>-</sup>, 推出分子式 C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>O<sub>20</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta_H$ 苷元: 6.52 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.41 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5), 6.39 (1H, d,  $J = 7.9, 1.8$  Hz, H-6), 2.58 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-7);  $\delta_{\text{咖啡酰基}}$ : 91 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2"), 6.65 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5"), 6.87 (1H, dd,  $J = 7.9, 1.8$  Hz, H-6"), 7.36 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7"), 6.10 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8");  $\delta_{\text{糖基}}$ : 4.04 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, Glu-1), 4.25 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, Glu-1), 4.91 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, Rha-1), 0.84 (3H, d,  $J$

$= 6.0$  Hz, Rha-6)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta_c$ 苷元: 145.7 (C-4), 144.2 (C-5), 130.1 (C-1), 120.4 (C-2), 115.6 (C-3), 115.6 (C-6), 71.1 (C-8), 35.9 (C-7);  $\delta_{\text{咖啡酰基}}$ : 168.6 (C-9), 149.2 (C-4), 146.7 (C-7), 146.3 (C-3), 126.4 (C-1), 115.6 (C-2), 115.6 (C-5), 122.4 (C-6), 115.6 (C-8);  $\delta_{\text{葡萄糖基}}$ : 103.0 (C-1), 79.8 (C-3), 77.4 (C-4), 74.2 (C-2), 73.9 (C-5), 68.9 (C-6);  $\delta_{\text{葡萄糖基}}$ : 104.2 (C-1), 77.8 (C-5), 75.2 (C-2), 74.1 (C-3), 69.9 (C-4), 61.8 (C-6);  $\delta_{\text{鼠李糖基}}$ : 102.1 (C-1), 71.4 (C-4), 70.4 (C-2), 70.1 (C-5), 69.9 (C-3), 19.0 (C-6)。以上波谱数据与文献 [14] 比较, 鉴定化合物为 松果菊苷 (echinacoside)。

化合物 6 淡黄色无定型粉末, UV<sub>365</sub> 下显蓝色荧光。ESI-MS ( $m/z$ ): 619 [M - 1]<sup>-</sup>, 推出分子式 C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>O<sub>13</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta_H$ 苷元: 6.68 (1H, brs, H-2), 6.67 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 6.54 (1H, brd,  $J = 8.2$  Hz, H-6), 2.76 (2H, m, H-7);  $\delta_{\text{咖啡酰基}}$ : 7.06 (1H, brs, H-2), 6.75 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.94 (1H, brd,  $J = 8.1$  Hz, H-6), 7.57 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-7), 6.25 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-8);  $\delta_{\text{糖基}}$ : 4.33 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, Glu-1), 5.16 (1H, brs, Rha-1), 1.08 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, Rha-6)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta_c$ 苷元: 146.1 (C-3), 144.7 (C-4), 131.5 (C-1), 121.3 (C-6), 117.2 (C-2), 116.4 (C-5), 72.1 (C-8), 36.6 (C-7);  $\delta_{\text{咖啡酰基}}$ : 168.3 (C-9), 149.8 (C-4), 148.0 (C-7), 146.8 (C-3), 127.7 (C-1), 123.2 (C-6), 116.5 (C-5), 115.3 (C-2), 114.7 (C-8);  $\delta_{\text{葡萄糖基}}$ : 104.2 (C-1), 81.7 (C-3), 76.2 (C-2), 76.0 (C-5), 70.6 (C-4), 62.4 (C-6);  $\delta_{\text{鼠李糖基}}$ : 103.0 (C-1), 73.8 (C-4), 72.4 (C-2), 72.2 (C-3), 70.4 (C-5), 18.5 (C-6)。以上波谱数据与文献 [15-16] 比较, 鉴定化合物为 类叶升麻苷 (verbascoside)。

化合物 7 淡黄色无定型粉末, UV<sub>365</sub> 下显蓝色荧光。ESI-MS ( $m/z$ ): 619 [M - 1]<sup>-</sup>, 推出分子式 C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>O<sub>13</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta_H$ 苷元: 6.66 (1H, brs, H-2), 6.65 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5), 6.53 (1H, brd,  $J = 7.9$  Hz, H-6), 2.75 (2H, m, H-7);  $\delta_{\text{咖啡酰基}}$ : 7.03 (1H, brs, H-2), 6.76 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.88 (1H, brd,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 7.54 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-7), 6.29 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-8);  $\delta_{\text{糖基}}$ : 4.51 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, Glu-1), 5.16 (1H,

brs, Rha-1), 1.23 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, Rha-6)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta_{\text{C苷元}}$ : 146.1 (C-3), 144.6 (C-4), 131.4 (C-1), 121.3 (C-6), 117.1 (C-2), 116.4 (C-5), 72.4 (C-8), 36.7 (C-7);  $\delta_{\text{咖啡酰基}}$ : 169.2 (C-9), 149.6 (C-4), 147.3 (C-7), 146.7 (C-3), 127.7 (C-1), 123.3 (C-6), 116.6 (C-5), 115.1 (C-2), 114.8 (C-8);  $\delta_{\text{葡萄糖基}}$ : 104.4 (C-1), 83.9 (C-3), 75.7 (C-2), 75.4 (C-5), 70.4 (C-4), 64.7 (C-6);  $\delta_{\text{鼠李糖基}}$ : 103.0 (C-1), 73.8 (C-4), 72.4 (C-2), 72.2 (C-3), 70.4 (C-5), 18.5 (C-6)。以上波谱数据与文献[15-16]报道的异类叶升麻苷一致,因此鉴定化合物为异类叶升麻苷(isoverbascoside)。

化合物8 黄色无定型粉末,UV<sub>365</sub>下显蓝色荧光。ESI-MS( $m/z$ ): 751 [M - 1]<sup>-</sup>,推出分子式 C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O<sub>17</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta_{\text{H苷元}}$ : 6.72 (1H, brs, H-2), 6.68 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.56 (1H, brd,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 2.80 (1H, m, H-7);  $\delta_{\text{咖啡酰基}}$ : 7.05 (1H, brs, H-2), 6.78 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 6.95 (1H, brd,  $J = 8.5$  Hz, H-6), 7.61 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-7), 6.28 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-8);  $\delta_{\text{糖基}}$ : 4.37 (1H, d,  $J = 8.0$ , Glu-1), 5.18 (1H, brs, Rha-1), 1.09 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, Rha-6), 4.90 (1H, brs, Api-1)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta_{\text{C苷元}}$ : 146.1 (C-3), 144.7 (C-4), 131.4 (C-1), 121.3 (C-6), 117.1 (C-2), 116.3 (C-5), 72.4 (C-8), 36.7 (C-7);  $\delta_{\text{咖啡酰基}}$ : 168.2 (C-9), 149.8 (C-4), 148.0 (C-7), 146.9 (C-3), 127.7 (C-1), 123.2 (C-6), 116.5 (C-5), 115.2 (C-2), 114.8 (C-8);  $\delta_{\text{葡萄糖基}}$ : 104.3 (C-1), 81.6 (C-3), 76.2 (C-2), 75.8 (C-5), 70.5 (C-4), 68.6 (C-6);  $\delta_{\text{鼠李糖基}}$ : 103.1 (C-1), 73.8 (C-4), 72.4 (C-2), 72.4 (C-3), 70.9 (C-5), 18.5 (C-6);  $\delta_{\text{芹糖基}}$ : 111.2 (C-1), 80.4 (C-3), 78.1 (C-2), 74.7 (C-4), 65.8 (C-5)。以上波谱数据与文献[16-17]比较,鉴定化合物为 forsythoside B。

#### [参考文献]

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 350.  
[2] 吴鸣建, 赵天增, 张海艳, 等. 小叶丁香化学成分的研究(I) [J]. 中草药, 2003, 34(1): 7.

- [3] 吴鸣建, 赵天增, 张海艳, 等. 小叶丁香化学成分的研究(II) [J]. 中草药, 2003, 34(7): 594.  
[4] 靖会, 佐建锋, 李教社. 苯乙醇苷类化合物的药理研究进展 [J]. 时珍国医国药, 2006, 17(3): 440.  
[5] Bisignano G, Tomaino A, Lo Cascio R, et al. On the *in vitro* antimicrobial activity of oleuropein and hydroxytyrosol [J]. J Pharm Pharmacol, 1999, 51(8): 971.  
[6] Deng Rui-Xue, Yuan Hua, Liu Pu, et al. Chemical constituents from *Syringa pubescens* Turcz [J]. Biochem Syst Ecol, 2010, 38(9): 813.  
[7] 邓瑞雪, 王争, 段文录, 等. 小叶丁香不同部位橄榄苦苷含量的高效液相色谱法测定 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(9): 2230.  
[8] 赵天增, 尹卫平, 张海燕. 橄榄苦苷的 NMR 数据解析 [J]. 波谱学杂志, 2002, 19(1): 58.  
[9] Machida K, Kaneko A, Hosogai T, et al. Studies on the constituents of *Syringa* species. X. Five new iridoid glycosides from the leaves of *Syringa reticulata* (Blume) Hara [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50(4): 493.  
[10] 杨鑫, 丁怡, 张东明. 毛冬青中环烯醚萜苷类化合物的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(3): 173.  
[11] Juan M Trujillo, José M Hernández, José A Pérez, et al. A secoiridoid glucoside from *Jasminum odoratissimum* [J]. Phytochemistry, 1996, 42(2): 553.  
[12] Perez J A, Boluda C, Lopez H, et al. Regioselective enzymatic acetylation of the aglycone moiety of a secoiridoid glucoside. Two new secoiridoid glucoside acetates [J]. Chem Pharm Bull, 2004, 52(9): 1123.  
[13] 马荣, 殷志琦, 张聪, 等. 忍冬藤正丁醇萃取部位的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2010, 41(4): 333.  
[14] 郑秀萍, 石建功. 短筒兔耳草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2004, 35(5): 503.  
[15] 郑晓珂, 李军, 冯卫生, 等. 石胆草的苯乙醇苷类成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(10): 881.  
[16] 刘普, 腾杰, 张彦文, 等. 四楞麻化学成分研究 [J]. 药学报, 2007, 42(4): 401.  
[17] 马文哲, 凌铁军, 张玉虎, 等. 乌檀的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2005, 13(2): 167.

[责任编辑 邹晓翠]