

## 忍冬叶中的环烯醚萜苷类成分

马俊利<sup>1\*</sup>, 肖楠<sup>2</sup>, 宋琨<sup>1</sup>

(1. 唐山职业技术学院基础医学部, 河北 唐山 063004;

2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

**[摘要]** 目的: 研究忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 叶中的化学成分。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, 并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 5 个化合物, 分别为裂环氧化马钱素(1), 獐芽菜苷(2), 裂环马钱素二甲基乙缩醛(3), 裂环马钱子苷(4), 裂环马钱素(5)。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; 环烯醚萜苷

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)09-0121-03

**[收稿日期]** 20101228(003)

**[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, 研究方向: 中药活性成分, Tel: 0315-2736327, E-mail: woshimajunli@163.com

表 2 青皮挥发油的抑菌效果

受试菌株	MIC/g·L <sup>-1</sup>
枯草芽孢杆菌 <i>Bacillus subtilis</i>	0.62 ~ 1.25
大肠埃希氏菌 <i>Escherichia coli</i>	1.25
伤寒沙门氏菌 <i>Salmonella typhimurium</i>	0.62 ~ 1.25
金黄色葡萄球菌 <i>Staphylococcus aureus</i> Rosenbach	0.62
藤黄微球菌 <i>Micrococcus luteus</i>	0.31 ~ 0.62

### 5 结论

黔产青皮挥发油化学成分结构类型主要为萜烯类及其含氧衍生物。萜类结构主要为单萜和倍半萜。其中单萜有 24 种, 倍半萜有 15 种。萜类化合物有广泛的生理活性, 如柠檬烯、百里香酚等有抑制细菌、抗病毒的作用; 此外, 柠檬烯还可以作为添香剂。黔产青皮中柠檬烯含量接近 70%, 因此, 青皮挥发油具有重要的开发价值。

几种主要化学成分如柠檬烯、萜品烯、月桂烯、芳樟醇等与文献报道<sup>[5-6]</sup>基本一致, 含量有所差别, 特别是柠檬烯的含量远远高于其他产地品种。此外, 文献报道中含量较高成分对-伞花烃在黔产青皮中未检出。这种差异可能是不同产地的气候、地理环境、土壤条件、生态环境等多种因素造成。因此,

考虑青皮挥发油的开发利用时, 要注意不同地区和不同生态环境其挥发油主要成分及其含量存在的差异。

黔产青皮挥发油对常见的细菌有一定抑制作用, 这与其富含柠檬烯有关, 青皮挥发油还具有特别的香气, 在香料工业、食品、医药和洗涤剂行业具有开发利用的价值。

### [参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 1224.
- [2] 中国药典. 一部[S]. 2005: 136.
- [3] 高学敏. 中药学[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2004: 156.
- [4] 陈红, 刘传玉, 李承晏. 青皮的化学及药理作用研究进展[J]. 中草药, 2001, 32(11): 1050.
- [5] 曹蕾, 赵国虎. 青皮挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 应用化工, 2010, 39(8): 1251.
- [6] 郑学钦, 沈小萍, 刘紫英. 陈皮、青皮、枳实和枳壳的气相色谱研究[J]. 海峡药学, 1995, 7(4): 4.

[责任编辑 邹晓翠]

## Studies on Iridoid Glycosides from Leaves of *Lonicera japonica*

MA Jun-li<sup>1\*</sup>, XIAO Nan<sup>2</sup>, SONG Kun<sup>1</sup>

(1. Tangshan Vocational and Technical College, Tangshan 063004, China;

2. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, 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:** Five compounds were obtained and identified as secoxylognin (1), sweoside (2), secologanin dimethyl acetal (3), secologanoside (4) and secologanin (5), respectively. **Conclusion:** The five compounds were obtained from the Leaves of *L. japonica* for the first time.

[ **Key words** ] *Lonicera japonica*; chemical constituents; iridoid glucosides

忍冬叶为忍冬属忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 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<sup>[1]</sup>。为了阐明其药效物质基础，本课题组采用现代分离手段和波谱技术对忍冬叶进行了系统的化学成分研究。前期工作中，作者对忍冬叶化学成分进行了报道<sup>[2-3]</sup>。在此基础上，为了进一步研究忍冬叶的化学成分，作者从 75% 乙醇提取物的正丁醇萃取层中分离得到 5 个环烯醚萜苷类化合物，根据理化常数测定和光谱数据分析，分别鉴定为裂环氧化马钱素 (secoxylognin 1)，獐芽菜苷 (sweoside 2)，裂环马钱素二甲基乙缩醛 (secologanin dimethyl acetal 3)，裂环马钱子苷 (secologanoside, 4)，裂环马钱素 (secologanin, 5)。所有化合物均首次从忍冬叶中分离得到。

### 1 材料

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); 熔点用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪 (未校正, 日本 Yanaco 公司) 测定; 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 为 (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 *L. japonica* 的干燥叶。

### 2 提取与分离

干燥忍冬叶 5 kg, 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。正丁醇萃取层经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 将所得流份, 进行反复硅胶柱色谱和制备色谱, 结合 Sephadex LH-20 柱色谱法和重结晶处理法得到化合物 1 (15 mg), 2 (25 mg), 3 (20 mg), 4 (30 mg), 5 (15 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 白色无定形粉末, mp 188 ~ 190 °C。10% 浓硫酸溶液显墨绿色, Molish 反应阳性, 溴甲酚绿反应为阳性, 推测含有羧基。ESI-MS ( $m/z$ ) 427 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 5.40 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-1), 7.35 (1H, s, H-3), 3.65 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-5), 1.81 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-6), 5.60 (1H, m, H-8), 3.12 (1H, m, H-9), 5.16 (2H, m, H-10), 3.60 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.47 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ) 数据见表 1。以上数据与文献[4]报道的一致, 故鉴定该化合物为裂环氧化马钱素 (secoxylognin)。

化合物 2 白色无定形粉末, mp 106 ~ 108 °C。10% 浓硫酸溶液显墨绿色, Molish 反应阳性。ESI-MS ( $m/z$ ) 281 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 5.44 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-1), 7.49 (1H, s, H-3), 3.21 (1H, m, H-5), 1.76 (1H, m, H-6a), 1.50 (1H, m, H-6b), 4.36 (1H, m, H-7a), 4.28 (1H, m, H-7b), 5.49 (1H, m, H-8), 2.66 (1H, m, H-9), 5.32 (1H, m, H-10a), 5.25 (1H, m, H-10b), 4.50 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ) 数据见表 1。以上数据与文献[5]报道的一致, 故鉴定该化合物为獐芽菜

苷(sweoside)。

化合物 3 白色无定形粉末, mp 140 ~ 142 °C。10% 浓硫酸溶液显墨绿色, molish 反应阳性, 溴甲酚绿反应为阴性, 推测不含有羧基。ESI-MS ( $m/z$ ) 457 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 5.36 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz, H-1), 7.46 (1H, s, H-3), 3.29 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.31 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.73 (3H, s, 11-COOCH<sub>3</sub>), 2.91 (1H, m, H-5), 1.64 (1H, dd,  $J = 12, 6.8$ , H-6a), 2.07 (1H, dd,  $J = 12, 4.0$  Hz, H-6b), 4.52 (1H, dd,  $J = 8.0, 4.0$  Hz, H-7), 5.66 (1H, m, H-8), 2.70 (1H, m, H-9), 5.36 (1H, m, H-10a), 5.28 (1H, m, H-10b), 4.71 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 数据见表 1。以上数据与文献[6]报道一致, 故鉴定该化合物为裂环马钱素二甲基乙缩醛 (secologanin dimethyl acetal)。

表 1 化合物 1~5 的 <sup>13</sup>C-NMR 核磁共振数据

No.	1	2	3	4	5
1	96.1	95.6	97.8	97.1	96.5
3	151.2	151.5	153.2	152.1	152.2
4	109.7	104.9	111.6	110.2	108.2
5	28.1	24.4	29.4	28.4	26.2
6	35.9	26.8	33.2	34.2	43.6
7	175.3	67.8	104.4	175.2	201.5
8	134.3	132.3	135.8	132.7	133.6
9	43.1	41.6	45.3	43.8	43.9
10	119.7	120.4	119.8	120.8	119.9
11	166.8	164.7	169.1	169.2	166.6
7-OCH <sub>3</sub>			51.2		
7-OCH <sub>3</sub>			52.5		
11-OCH <sub>3</sub>	50.9		53.9		51.1
1'	98.9	98.2	100.0	98.8	98.7
2'	73.1	73.2	74.5	72.7	73.0
3'	77.4	77.4	78.3	75.8	77.4
4'	70.0	70.1	71.5	69.7	70.0
5'	76.9	76.4	77.9	76.5	76.8
6'	61.1	61.1	62.7	60.9	61.0

化合物 4 白色无定形粉末, mp 128 ~ 130 °C。10% 浓硫酸溶液显墨绿色, molish 反应阳性, 溴甲酚绿反应为阳性, 推测含有羧基。ESI-MS ( $m/z$ ) 413 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, D<sub>2</sub>O) δ: 5.54 (1H,

d,  $J = 4.5$  Hz, H-1), 7.49 (1H, s, H-3), 2.23 (1H, m, H-5), 2.78 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-6a), 2.44 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-6b), 5.70 (1H, m, H-8), 2.82 (1H, m, H-9), 5.37 (1H, d,  $J = 17.5$  Hz, H-10a), 5.32 (1H, d,  $J = 17.5$  Hz, H-10b), 4.85 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, D<sub>2</sub>O) 数据见表 1。以上数据与文献[7]报道的一致, 故鉴定该化合物为裂环马钱子苷 (secologanoside)。

化合物 5 白色无定形粉末, mp 114 ~ 115 °C。10% 浓硫酸溶液显墨绿色, Molish 反应阳性, 溴甲酚绿反应为阴性, 推测不含有羧基。ESI-MS ( $m/z$ ) 411 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.40 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-1), 7.46 (1H, s, H-3), 3.32 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-5), 2.60 (1H, dd,  $J = 10.8, 7.0$  Hz, H-6a), 2.42 (1H, dd,  $J = 10.8, 7.0$  Hz, H-6b), 9.62 (1H, s, H-7), 5.60 (1H, m, H-8), 2.68 (1H, dd,  $J = 9.0, 5.0$  Hz, H-9), 5.20 (2H, m, H-10), 3.60 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.47 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 数据见表 1。以上数据与文献[4,8]报道一致, 故鉴定该化合物为裂环马钱素 (secologanin)。

#### [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] 马俊利, 李宁, 李铄. 忍冬叶的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(11): 868.
- [3] 马俊利, 李宁, 李铄. 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.
- [4] 贺清辉, 田艳艳, 李会军, 等. 红腺忍冬藤茎中环烯醚萜苷类化合物的研究[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(9): 656.
- [5] Koichi M, Unko A, Masao K. Caeruleosides A and B, bis-iridoid glucosides from *Lonicera caerulea* [J]. Phytochemistry, 1995, 39(1): 111.
- [6] Kakuda R, Imai M, Yaoita Y, et al. Secoiridoid glycosides from the flower buds of *Lonicera japonica* [J]. Phytochemistry, 2000, 55(8): 879.
- [7] Calis L, Sticher O. Secoiridoid glucosides from *Lonicera periclymenum*. [J]. Phytochemistry, 1984, 23(11): 2539.
- [8] EI-Naggar L J, Beal J L. Iridoids. A review [J]. J Nat Prod, 1980, 43(6): 649.

[责任编辑 邹晓翠]