

伞花木茎化学成分研究

何 轶¹, 张聿梅¹, 车镇涛^{2,3}

1. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050

2. 香港中文大学中医学院, 香港

3. 伊利诺伊大学芝加哥校区药学院, 芝加哥 IL 60612

摘要: 目的 研究伞花木 *Eurycorymbus cavaleriei* 茎的化学成分。方法 采用硅胶、大孔树脂、RP-C₁₈、MCI 凝胶、Sephadex LH-20、半制备高效液相色谱等手段对伞花木茎中的化学成分进行分离纯化, 并通过波谱方法鉴定其结构。结果 从伞花木茎中分离得到 9 个化合物, 分别为 (-)-lyoniresinol 3a-O-β-D-glucopyranoside (1)、(-)-异落叶松脂醇 3a-O-β-D-葡萄糖苷 (2)、5'-demethyl aquillochin (3)、(-)-丁香酯素 (4)、水杨酸甲酯 (5)、水杨酸乙酯 (6)、β-谷甾醇 (7)、香草醛 (8) 和 3-oxotirucalla-7, 24-dien-21-oic acid (9)。结论 化合物 1、2、4~9 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 伞花木; (-)-异落叶松脂醇 3a-O-β-D-葡萄糖苷; (-)-丁香酯素; 水杨酸甲酯; 香草醛

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)07-1276-04

Chemical constituents in stems of *Eurycorymbus cavaleriei*

HE Yi¹, ZHANG Yu-mei¹, CHE Chun-tao^{2,3}

1. National Institute for Food and Drug Control, Beijing 100050, China

2. School of Chinese Medicine, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China

3. College of Pharmacy, The University of Illinois at Chicago, Chicago IL 60612, USA

Abstract: Objective To study the chemical constituents in stems of *Eurycorymbus cavaleriei*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel, macroporous resin, RP-C₁₈, MCI gel, Sephadex LH-20 columns, and semi-preparative HPLC, and identified by spectral analyses. **Results** Nine compounds were isolated and identified as (-)-lyoniresinol 3a-O-β-D-glucopyranoside (1), (-)-isolariciresinol 3a-O-β-D-glucopyranoside (2), 5'-demethyl aquillochin (3), (-)-syringaresinol (4), methyl salicylate (5), ethyl salicylate (6), β-sitosterol (7), vanillin (8), and 3-oxotirucalla-7, 24-dien-21-oic acid (9). **Conclusion** Compounds 1, 2, and 4—9 are isolated from the plants in *Eurycorymbus* Hand. -Mazz. for the first time.

Key words: *Eurycorymbus cavaleriei* (Levl.) Rehd. et Hand. -Mazz.; (-)-isolariciresinol 3a-O-β-D-glucopyranoside; (-)-syringaresinol; methyl salicylate; vanillin

伞花木 *Eurycorymbus cavaleriei* (Levl.) Rehd. et Hand. -Mazz. 为无患子科伞花木属植物, 单种属, 我国特有。产于云南、贵州、广西、湖南、福建等地海拔 3 000~1 400 m 处的阔叶林中^[1]。本课题组已从该植物中分离得到香豆素、木脂素、黄酮、甾体、酚苷类等成分^[2-6]。为进一步探讨伞花木的化学成分, 本实验对其茎的化学成分进行研究, 分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为 (-)-lyoniresinol 3a-O-β-D-glucopyranoside (1)、(-)-异落叶松脂醇 3a-O-β-D-葡萄糖苷 [(-)-isolariciresinol 3a-O-β-D-glucopyranoside, 2]、5'-demethyl aquillochin (3)、(-)-丁香酯素

[(-)-syringaresinol, 4]、水杨酸甲酯 (methyl salicylate, 5)、水杨酸乙酯 (ethyl salicylate, 6)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, 7)、香草醛 (vanillin, 8) 和 3-oxotirucalla-7, 24-dien-21-oic acid (9)。除化合物 3 外, 所有成分均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Agilent 1100 Series LC/MSD Trap spectrometer (美国 Agilent 公司)、Finnigan MAT 95XL Mass Spectrometer (德国 Finnigan 公司) 和 Waters Micromass ZQ2000 质谱仪 (美国 Waters 公司); Mercury plus 400、Inova—501 和 Inova—600 型核磁

收稿日期: 2011-10-21

作者简介: 何 轶 (1975—), 男, 博士, 主要从事中药化学成分分离鉴定及质量控制等工作。

Tel: (010)67095314 Fax: (010)67023650 E-mail: zjsheyi@sina.com

共振仪(美国 Varian 公司); Perkin-Elementer 343 型旋光仪(美国 Perkin-Elementer 公司); Agilent 1100 半制备液相色谱仪(美国 Agilent 公司), Grace Alltima C₁₈ 色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μm, 美国 Grace 公司)。硅胶为 Merck 公司产品, MCI gel 由 Supelco 提供, D-101 型大孔树脂为南开大学化工厂产品。所用试剂均为色谱纯或分析纯。

伞花木样品从湖南衡阳南岳树木园采集, 经中国食品药品检定研究院张继主任药师鉴定为伞花木 *Eurycorymbus cavaleriei* (Levl.) Rehd. et Hand.-Mazz. 的茎。

2 提取与分离

伞花木茎 5 kg, 切成小段, 用 90%乙醇回流提取 5 次, 每次 3 h, 回收乙醇, 提取物用适量水分散, 依次用石油醚(60~80 °C)、二氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取。正丁醇部分经 D-101 大孔树脂柱分离, 依次用水和 50%、95%乙醇洗脱, 回收溶剂。50%乙醇洗脱部分经 MCI 凝胶色谱分离, 用甲醇-水(0:100→50:50)梯度洗脱, 所得流分再分别经半制备液相色谱纯化得化合物 **1** (5 mg) 和 **2** (8 mg)。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-醋酸乙酯-甲醇(100:0:0→0:30:70)梯度洗脱, 所得流分再经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得化合物 **3** (15 mg)。二氯甲烷部分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚(60~80 °C)-二氯甲烷-醋酸乙酯(100:0:0→0:10:90)梯度洗脱, 所得流分再分别经 Sephadex LH-20、RP-18 柱色谱分离以及重结晶得化合物 **4** (15 mg)。石油醚部分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚(60~80 °C)-醋酸乙酯(100:0→10:90)梯度洗脱, 所得流分再分别经 MCI 凝胶色谱以及半制备液相色谱分离得化合物 **5** (5 mg)、**6** (3 mg)、**7** (5 mg)、**8** (2 mg) 和 **9** (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色结晶。 $[\alpha]_D^{20}$ -20.0 (*c* 0.4, MeOH); APCI-MS *m/z*: 600 [M+NH₄]⁺, 420 [M-Glu]⁺, 581 [M-H]⁻; 确定其相对分子质量为 582。¹H-NMR 可观察到 1 个 1, 3, 4, 5-四取代苯环 [δ 6.35 (2H, s, H-2', 6')], 3 个甲氧基 [δ 3.69 (9H, s, 3×-OCH₃)], 1 个芳香氢 [δ 6.53 (1H, s, H-4)] 和 1 个糖的端基氢 [δ 4.07 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'')], 提示该化合物为木脂素苷类化合物。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.51 (1H, s, H-4), 6.35 (2H, s, H-2', 6'), 4.17 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-8), 4.07 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 3.69

(9H, s, 3×-OCH₃), 3.56 (2H, d, *J* = 4.8 Hz, H-6a), 3.26 (3H, s, 1-OCH₃), 2.62 (2H, m, H-5), 2.06 (1H, m, H-7), 1.62 (1H, m, H-6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 149.0 (C-3', 5'), 148.7 (C-3), 147.5 (C-1), 139.5 (C-1'), 138.9 (C-2), 134.6 (C-4'), 130.2 (C-10), 126.2 (C-9), 107.8 (C-4), 107.0 (C-2', 6'), 104.3 (C-1''), 78.2 (C-5''), 78.0 (C-3''), 75.1 (C-2''), 72.0 (C-7a), 71.5 (C-4''), 66.2 (C-6a), 62.7 (C-6''), 60.1 (1-OCH₃), 56.9 (3', 5'-OCH₃), 56.6 (3-OCH₃), 46.6 (C-7), 43.2 (C-8), 41.2 (C-6), 33.8 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[7-8], 故鉴定化合物 **1** 为 (-)-lyoniresinol 3a-O-β-D-glucopyranoside。

化合物 **2**: 黄色结晶。 $[\alpha]_D^{20}$ -42.5 (*c* 0.8, MeOH); APCI-MS *m/z*: 540 [M+NH₄]⁺, 523 [M+H]⁺, 341, 219; 确定其相对分子质量为 522。¹H-NMR 可观察到 1 个 1, 3, 4-三取代苯环 [δ 6.68 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5'), 6.63 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2') 和 6.59 (1H, dd, *J* = 2.4, 7.8 Hz, H-6')], 2 个甲氧基 [δ 3.25 (6H, s, 2×OCH₃)], 2 个芳香氢 [δ 6.59 (1H, s, H-4) 和 6.12 (1H, s, H-1)] 和 1 个糖的端基氢 [δ 3.98 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'')], 提示该化合物为木脂素苷类化合物。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.68 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5'), 6.63 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 6.59 (1H, s, H-4), 6.59 (1H, dd, *J* = 2.4, 7.8 Hz, H-6'), 6.12 (1H, s, H-1), 3.98 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 3.25 (6H, s, 2×-OCH₃), 2.82 (1H, dd, *J* = 4.2, 10.2 Hz, H-5a), 2.68 (1H, dd, *J* = 3.0, 10.2 Hz, H-5b), 1.91 (2H, m, H-6, 7); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3'), 147.3 (C-3), 146.0 (C-2), 145.3 (C-4'), 138.7 (C-1'), 133.7 (C-9), 129.2 (C-10), 123.5 (C-6'), 117.4 (C-1), 116.0 (C-5'), 114.0 (C-2'), 112.4 (H-4), 103.8 (C-1''), 78.2 (C-5''), 77.9 (C-3''), 75.0 (C-2''), 71.4 (C-4''), 70.7 (C-7a), 65.5 (C-6a), 62.5 (C-6''), 56.5 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 49.0 (C-8), 45.3 (C-7), 41.1 (C-6), 33.6 (C-5)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为 (-)-异落叶松脂醇 3a-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 黄色结晶。APCI-MS *m/z*: 403 [M+H]⁺; 确定其相对分子质量为 402。¹H-NMR 可观察到 2 个芳香氢 [δ 7.96 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4) 和 6.34 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3)], 2 个甲氧基 (δ 3.79 和 3.76), 提示结构中存在香豆素结构。此外 ¹H-NMR 还可观察到 1 个 1, 3, 4, 5-四取代苯环 [δ

6.58 (1H, s, H-2') 和 6.52 (1H, s, H-6')。在 ^{13}C -NMR 中除香豆素部分的碳信号外还可观察到 6 个芳香碳信号和 3 个脂肪碳信号 [δ 77.9 (C-8'), 76.33 (C-7') 和 59.8 (C-9')], 提示存在苯丙素结构, 故确定该化合物为香豆素木脂素类化合物。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.03 (1H, s, 5-OH), 8.47 (1H, s, 4-OH), 7.96 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 6.91 (1H, s, H-5), 6.58 (1H, s, H-2'), 6.52 (1H, s, H-6'), 6.34 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.91 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7'), 4.24 (1H, m, H-8'), 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 3.76 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.67 (1H, m, H-9a), 3.40 (1H, m, H-9b); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.0 (C-2), 148.3 (C-3'), 145.7 (C-4'), 145.2 (C-6), 144.8 (C-4), 138.0 (C-9), 137.0 (C-7), 134.8 (C-5'), 131.6 (C-8), 125.8 (C-1'), 113.2 (C-3), 111.2 (C-10), 108.7 (C-6'), 103.4 (C-2'), 100.8 (C-5), 77.9 (C-8'), 76.33 (C-7'), 59.8 (C-9'), 55.8 (6-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃)。在 HMBC 谱中, 可观察到 H-7' 与 C-7 关系, 经与文献对照^[10], 鉴定化合物 **3** 为 5'-demethyl aquillochin。

化合物 **4**: 黄色结晶。 $[\alpha]_D^{20} -3.8$ (c 0.8, MeOH); APCI-MS m/z : 417 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 确定其相对分子质量为 418。 ^1H -NMR 可观察到 1 个 1, 3, 4, 5-四取代苯环 [δ 6.60 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6'')], 4 个甲氧基 [δ 3.78 (12H, s, 4 $\times$ -OCH₃)], 提示该化合物为木脂素类化合物。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.60 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 4.65 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-2, 6), 4.20 (2H, dd, $J = 6.6, 9.0$ Hz, H-4a, 8a), 3.82 (2H, dd, $J = 3.0, 9.0$ Hz, H-4b, 8b), 3.78 (12H, s, 4 $\times$ -OCH₃), 3.08 (2H, m, H-1, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.3 (C-3', 5', 3'', 5''), 136.2 (C-4', 4''), 133, 1 (C-1', 1''), 104.5 (C-2', 6', 2'', 6''), 87.6 (C-2, 6), 72.8 (C-4, 8), 56.8 (4 $\times$ -OCH₃), 55.5 (C-1, 5)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11-12], 故鉴定化合物 **4** 为 (-)-丁香酯素。

化合物 **5**: 无色油状液体, 有特殊香味。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 237, 305; EI-MS m/z : 152 $[\text{M}]^+$, 121, 120 $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$; 确定其相对分子质量为 152。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 10.76 (1H, s, -OH), 7.84 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3), 7.46 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 6.88 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4), 3.95 (3H, s, -OCH₃)。该化合物与水杨酸甲酯对照品高效液相色谱保留时间一致, 其波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为水

杨酸甲酯。

化合物 **6**: 无色油状液体, 有特殊香味。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 237, 305; EI-MS m/z : 166 $[\text{M}]^+$, 121, 120 $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^+$; 确定其相对分子质量为 166。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 10.85 (1H, s, OH), 7.85 (1H, dd, $J = 1.2, 7.8$ Hz, H-3), 7.45 (1H, dt, $J = 1, 2, 7.8$ Hz, H-5), 6.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 6.88 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-4), 4.41 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-8), 3.95 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-9)。该化合物与水杨酸乙酯对照品高效液相色谱保留时间一致, 其波谱数据与文献报道基本一致^[14-15], 故鉴定化合物 **6** 为水杨酸乙酯。

化合物 **7**: 白色结晶。EI-MS m/z : 414 $[\text{M}]^+$, 396 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 。与 β -谷甾醇对照品薄层 Rf 值一致, 故确定化合物 **7** 为 β -谷甾醇。

化合物 **8**: 白色无定形粉末。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 230, 280, 315; APCI-MS m/z : 153 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 151 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 确定其相对分子质量为 152。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 9.83 (1H, s, -CHO), 7.42 (1H, brd, $J = 6.5$ Hz, H-6), 7.40 (1H, brs, H-2), 7.04 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5), 3.98 (3H, s, -OCH₃)。采用 1D-NOESY 技术照射 -OCH₃ (δ 3.98) 处氢, 发现 H-2 (δ 7.40) 处氢有增益; 照射 H-5 (δ 7.04) 处氢发现 H-6 (δ 7.42) 处氢有增益, 故推断甲氧基连接于 3 位。其波谱数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为香草醛。

化合物 **9**: 白色结晶。APCI-MS m/z : 455 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 437 $[\text{M}-\text{OH}]^+$, 907 $[\text{2M}-\text{H}]^-$, 453 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 确定其相对分子质量为 454。 ^1H -NMR 中显示 7 个甲基信号, ^{13}C -NMR 中共有 30 个碳的信号, 提示该化合物可能为三萜类化合物。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.32 (1H, m, H-7), 5.31 (1H, m, H-24), 2.73 (1H, m, H-2), 1.66 (3H, s, H-27), 1.61 (3H, s, H-26), 1.16, 1.09, 1.06, 1.02, 0.88 (各 3H, s, H-18, 19, 28, 29, 30); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 215.2 (C-3), 178.3 (C-21), 146.0 (C-8), 131.8 (C-25), 124.8 (C-24), 118.4 (C-7), 52.5 (C-5), 51.3 (C-14), 50.3 (C-17), 48.6 (C-9), 48.5 (C-4), 47.8 (C-20), 43.9 (C-13), 38.4 (C-1), 35.2 (C-2), 35.0 (C-10), 34.0 (C-15), 33.2 (C-22), 30.7 (C-12), 27.5 (C-16), 27.5 (C-30), 26.8 (C-23), 25.8 (C-27), 24.8 (C-28), 24.6 (C-6), 22.0 (C-18), 21.5 (C-29), 17.9 (C-26), 17.7 (C-11), 12.7 (C-19)。以上波谱数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为 3-oxotirucalla-7, 24-dien-21-oic acid。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第17卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] He Y, Zhang L, Zhao M, *et al.* Phenolic compounds from *Eurycorymbus cavaleriei* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(6): 575-580.
- [3] Cheng L, Zhang X Y, Zhang M, *et al.* Characterization of chemopreventive agents from the dichloromethane extract of *Eurycorymbus cavaleriei* by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(24): 4859-4867.
- [4] Ma Z J, Zhang X Y, Cheng L, *et al.* Three lignans and one coumarinolignoid with quinone reductase activity from *Eurycorymbus cavaleriei* [J]. *Fitoterapia*, 2009, 80(6): 320-326.
- [5] Ma Z J, Zhang X Y. Seven new benzenecetic acid derivatives and their quinone reductase activity from *Eurycorymbus cavaleriei* [J]. *Phytochem Lett*, 2009, 2(4): 152-158.
- [6] 何 轶, 赵 明, 宗玉英, 等. 伞花木化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 36-39.
- [7] Wangteeraprasert R, Likhitwitayawuid K. Lignans and a sesquiterpene glucoside from *Carissa carandas* stem [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(6): 1217-1223.
- [8] Min B S, Lee J P, Na M K, *et al.* A new naphthopyrone from the root of *Pleuropterus ciliinervis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(11): 1322-1324.
- [9] Achenbach H, Lowel M, Waibel R, *et al.* New lignan glucosides from *Stemmadenia minima* [J]. *Planta Med*, 1992, 58(3): 270-272.
- [10] Cheng X F, Chen Z L. Coumarinolignoids of *Mallotus apelta* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(3): 341-342.
- [11] Son Y K, Lee M H, Han Y N. A new antipsychotic effective neolignan from *Firmiana simplex* [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(1): 34-38.
- [12] Ma J, Dey M, Yang H, *et al.* Anti-inflammatory and immunosuppressive compounds from *Tripterygium wilfordii* [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(8): 1172-1178.
- [13] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2000.
- [14] Magano J, Chen M H, Clark J D, *et al.* 2-(Diethylamino) ethanethiol, a new reagent for the odorless deprotection of aromatic methyl ethers [J]. *J Org Chem*, 2006, 71(18): 7103-7105.
- [15] McLafferty F W, Stauffer D B. *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data* [M]. New York: John Wiley & Sons. Inc, 1989.
- [16] 宋秋月, 付迎波, 刘 江, 等. 当归的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1900-1904.
- [17] Ma C M, Nakamura N, Hattori M, *et al.* Inhibitory effects on HIV-1 protease of constituents from the wood of *Xanthoceras sorbifolia* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(2): 238-242.