

畚药紫玉兰花蕾化学成分研究

刘婷婷, 武海波, 王文蜀*, 蓝晓聪

中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081

摘要: **目的** 研究畚药紫玉兰 *Magnolia liliflora* 花蕾的化学成分。**方法** 利用硅胶色谱和 Sephadex LH-20 等色谱方法进行分离纯化, 根据化合物的理化性质及谱学数据鉴定化合物的结构。**结果** 从紫玉兰干燥花蕾的甲醇提取物中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为单木质醇葡萄糖苷 (1)、(1*S*, 3*R*)-1-(3, 4-二甲氧基-苯基)-2-[4-(3-羟基-丙基)-2-甲氧基-苯氧基]-丙烷-1, 3-二醇 (2)、3', 4-*O*-二甲基雪松素 (3)、4-*O*-甲基雪松素 (4)、 β -胡萝卜素 (5)、 β -谷甾醇 (6) 和山柰酚-3-*O*-(6''-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷 (7)。**结论** 以上化合物均首次从紫玉兰中分离得到, 其中化合物 3、4、7 为首次从木兰属植物中分离得到, 化合物 1 首次从天然产物中分离得到, 并首次报道其完整 ^{13}C -NMR 数据。

关键词: 畚药; 紫玉兰; 4-*O*-甲基雪松素; β -谷甾醇; 山柰酚-3-*O*-(6''-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)11-1397-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.11.007

Chemical constituents from flower buds of *She* Medicine *Magnolia liliflora*

LIU Ting-ting, WU Hai-bo, WANG Wen-shu, LAN Xiao-cong

College of Life and Environmental Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the flower buds of *She* Medicine *Magnolia liliflora*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel and Sephadex LH-20 columns. Their structures were elucidated by the physicochemical and spectroscopic evidences. **Results** Seven compounds were isolated from the methanol extracts in the flower buds of *M. liliflora* and were identified as monolignol glucosides (1), (1*S*, 3*R*)-1-(3, 4-dimethoxy-phenyl)-2-[4-(3-hydroxy-propyl)-2-methoxy-phenoxy]-propane-1, 3-diol (2), 3', 4-*O*-dimethylcedrusin (3), 4-*O*-methylcedrusin (4), β -daucosterol (5), β -sitosterol (6), and kaempferol-3-*O*-(6''-trans-*p*-coumaroyl)- α -D-mannosepyran-glucoside (7). **Conclusion** All of these compounds are isolated from the flower buds of *M. liliflora* for the first time. Compounds 3, 4, and 7 are first isolated from the plants in *Magnolia* L. Compound 1 is isolated from the natural products for the first time, and the ^{13}C -NMR data of compound 1 are expounded for the first time. **Key words:** *She* Medicine; *Magnolia liliflora* Desr.; 4-*O*-methylcedrusin; β -sitosterol; kaempferol-3-*O*-(6''-trans-*p*-coumaroyl)- α -D-mannosepyran-glucoside

紫玉兰 *Magnolia liliflora* Desr. 属于木兰科木兰属。该属植物大部分为美丽观赏树, 部分种是药用植物, 如厚朴 *M. officinalis* Rehd. et Wils.^[1]。紫玉兰作为畚族常用药的典型代表, 历来是中医治疗鼻科疾病的主药。其所含挥发油对鼻黏膜血管有收缩作用, 能改善鼻孔通气, 对急慢性鼻炎、鼻窦炎具有很好疗效^[2], 但至今未见对紫玉兰花蕾化学成分的研究报道。为促进民族地区特色药用植物化学成分研究, 对产于福建地区紫玉兰干燥花蕾进行分离纯化, 得到 7 个化合物, 分别鉴定为单木质醇葡萄糖苷(monolignol

glucosides, 1)、(1*S*, 3*R*)-1-(3, 4-二甲氧基-苯基)-2-[4-(3-羟基-丙基)-2-甲氧基-苯氧基]-丙烷-1, 3-二醇 [(1*S*, 3*R*)-1-(3, 4-dimethoxy-phenyl)-2-[4-(3-hydroxy-propyl)-2-methoxy-phenoxy]-propane-1, 3-diol, 2]、3', 4-*O*-二甲基雪松素 (3', 4-*O*-dimethylcedrusin, 3)、4-*O*-甲基雪松素 (4-*O*-methylcedrusin, 4)、 β -胡萝卜素 (β -daucosterol, 5)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 6) 和山柰酚-3-*O*-(6''-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷 [kaempferol-3-*O*-(6''-trans-*p*-coumaroyl)- α -D-mannosepyran-glucoside, 7]。所有化合物均为首次从

收稿日期: 2012-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31200260); 北京市教委科技成果转化与产业化项目 (2008); 中央民族大学“111 引智工程”资助项目 (B08044); 中央民族大学“985”工程资助项目 (MUC985-9); 中央民族大学大学生创新创业训练计划资助项目 (BEU20131100004)

作者简介: 刘婷婷 (1988—), 女, 黑龙江密山人, 中央民族大学生命与环境科学学院硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。

Tel: (010)68932242 Fax: (010)68932633 E-mail: liutingting1204@163.com

*通信作者 王文蜀 Tel: (010)68932242 E-mail: wangws@muc.edu.cn

该植物中分离得到, 其中化合物 **3**、**4**、**7** 为首次从木兰属植物中分离得到, 化合物 **1** 为首次从天然产物中分离得到, 并首次报道其完整 ^{13}C -NMR 数据。

1 仪器与材料

JA2003 电子天平 (上海恒平仪器厂); BT224S 电子天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司); X-6 显微熔点仪 (北京泰克仪器有限公司); Jasco V-550 紫外可见分光光度计 (日本分光公司); Bruker-Vertex 70 FT-IR 红外光谱仪; Bruker DRX 500 超导核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司); Agilent 6890N-5975N 质谱仪 (美国安捷伦科技有限公司)。薄层色谱硅胶 GF254 与柱色谱硅胶 (青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia); 其他化学试剂均为分析纯 (北京化工厂)。

紫玉兰干燥花蕾购于宁波德康生物制品有限公司, 经中央民族大学生命与环境科学学院杨林副教授鉴定为 *Magnolia liliflora* Desr., 标本 (20081201) 存放于中央民族大学生命与环境科学学院。

2 提取与分离

紫玉兰干燥花蕾 3 kg, 甲醇室温下冷浸提取 3 次, 每次 7 d。提取液回收甲醇, 得浸膏 220 g。浸膏经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮溶剂 (20:1→1:1→纯丙酮) 梯度系统洗脱, 共得到 9 个馏份 Fr. 1~9。Fr. 7 经硅胶柱色谱, 以氯仿-醋酸乙酯 (15:1) 洗脱, 得到化合物 **6** (12.6 mg)。Fr. 8 经薄层检测分为 4 部分 Fr. 8-1~8-4, Fr. 8-1 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (30:1) 洗脱, 所得部分依次经过硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮 3:1)、Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 纯化, 然后经制备薄层色谱, 得到化合物 **3** (62.6 mg), 其余部分点板合并, 经过硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 20:1) 洗脱纯化, 得到化合物 **4** (25.9 mg); Fr. 8-2 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (20:1) 洗脱, 再经过 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 纯化, 得到化合物 **2** (37.9 mg); Fr. 8-3 直接析出白色粉末, 得到化合物 **5** (81.7 mg); Fr. 8-4 直接析出黄色粉末, 得到化合物 **7** (182.6 mg)。Fr. 9 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇), 再经制备薄层色谱, 以氯仿-甲醇 (5:1) 洗脱纯化, 得到化合物 **1** (11.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, 薄层 254 nm 紫外检测有荧光, 10%硫酸-乙醇加热后显紫红色。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 给出 1 对反式双键特征质子信号 δ 6.56 (1H, d, $J = 15.0$ Hz), 6.37 (1H, d, $J = 15.0$

Hz), 2 个甲氧基特征质子峰 δ 3.88 (3H, s), 3.88 (3H, s), 苯环区只出现 1 个单峰信号 δ 6.78 (2H, s), 说明该化合物苯环上不存在相邻氢质子。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 和 DEPT 谱显示存在 2 个 CH_3 、2 个 CH_2 、9 个 CH 和 4 个季碳, 结合 ESI-MS m/z : 395.4 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 推测其分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_9$, 不饱和度为 6。说明除 1 个苯环和 1 个双键外, 化合物中存在另一个环状结构, 结合 ^{13}C -NMR 谱数据 δ 60~110 出现 6 个碳, 表明化合物含有 1 个六碳糖。 ^1H - ^1H COSY 谱显示: H-8 (δ 6.37) 与 H-7 (δ 6.56), H-9 (δ 4.25) 相关, H-2' (δ 3.71) 与 H-3' (δ 3.50), H-1' (δ 4.91) 相关, H-4' (δ 3.45) 与 H-3' (δ 3.50), H-5' (δ 3.24) 相关, H-5' (δ 3.24) 与 H-6' (δ 3.80) 相关, 并利用 HMQC 实验对质子信号进行指认。通过 HMQC、HMBC、 ^1H - ^1H COSY 谱, 首次对化合物碳氢信号进行全归属。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.78 (2H, s, H-2, H-6), 6.56 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-7), 6.37 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-8), 4.94 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.25 (2H, d, $J = 4.5$ Hz, H-9), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (3H, s, 5-OCH₃), 3.82 (2H, d, $J = 11.0$ Hz, H-6'), 3.50 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-2'), 3.45 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-3', H-4'), 3.24 (1H, s, H-5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 133.8 (C-1), 104.0 (C-2), 151.5 (C-3), 152.9 (C-4), 152.7 (C-5), 104.0 (C-6), 129.9 (C-7), 128.7 (C-8), 62.2 (C-9), 104.0 (C-1'), 74.3 (C-2'), 76.4 (C-3'), 69.9 (C-4'), 77.0 (C-5'), 61.1 (C-6'), 55.63 (3-OCH₃), 55.63 (5-OCH₃)。对比文献报道的合成产物^[3], 鉴定化合物 **1** 为单木质醇葡萄糖苷, 为首次从天然产物中得到。

化合物 **2**: 无色油状物, 薄层 254 nm 紫外检测有荧光, 10%硫酸-乙醇加热后显紫红色。ESI-MS m/z : 375.4 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.85 (2H, m, H-8'), 2.64 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7'), 3.64 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9', 9a), 3.84 (3H, s, 4-OCH₃), 3.85 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.89 (1H, m, H-9b), 4.11 (1H, dd, $J = 5.6, 8.4$ Hz, H-8), 4.96 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7), 6.71 (1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6'), 6.74 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.83 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, 5'), 6.89 (1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6), 6.96 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 132.8 (C-1), 109.3 (C-2), 148.9 (C-3), 148.4 (C-4), 111.0 (C-5), 118.5 (C-6), 73.8 (C-7), 87.0 (C-8), 60.8 (C-9), 137.9 (C-1'), 112.4 (C-2'), 151.1 (C-3'), 144.9 (C-4'), 120.4 (C-5'), 121.2 (C-6'), 31.8 (C-7'),

34.2 (C-8'), 62.0 (C-9'), 55.6 (3, 4, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为(1*S*, 3*R*)-1-(3, 4-二甲氧基-苯基)-2-[4-(3-羟基-丙基)-2-甲氧基-苯氧基]-丙烷-1, 3-二醇。

化合物 **3**: 无色油状物, 薄层 254 nm 紫外检测有荧光, 10%硫酸-乙醇加热后显紫红色。ESI-MS m/z : 375.4 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.00 (1H, s, H-2), 6.95 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.89 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 6.74 (1H, s, H-6'), 6.73 (1H, s, H-2'), 5.54 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-7), 3.84 (3H, s, 4-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.79 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.76 (2H, m, H-9), 3.49 (1H, m, H-8), 3.58 (2H, m, H-9'), 2.63 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-7'), 1.83 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 134.8 (C-1), 109.3 (C-2), 148.8 (C-3), 149.1 (C-4), 111.4 (C-5), 118.1 (C-6), 87.3 (C-7), 54.1 (C-8), 63.0 (C-9), 135.6 (C-1'), 112.7 (C-2'), 143.8 (C-3'), 146.1 (C-4'), 128.4 (C-5'), 116.5 (C-6'), 31.5 (C-7'), 34.4 (C-8'), 60.9 (C-9'), 55.4 (4-OCH₃), 55.1 (3-OCH₃), 55.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 3', 4-*O*-二甲基雪松素。

化合物 **4**: 无色油状物, 薄层 254 nm 紫外检测有荧光, 10%硫酸-乙醇加热后显紫红色。ESI-MS m/z : 383.4 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.97 (1H, s, H-2), 6.85 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.78 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 6.75 (1H, s, H-6'), 6.75 (1H, s, H-2'), 5.52 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-7), 3.89 (2H, m, H-9), 3.86 (3H, s, 4-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.59 (2H, m, H-9'), 3.51 (1H, m, H-8), 2.64 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-7'), 1.84 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 133.4 (C-1), 109.2 (C-2), 147.7 (C-3), 147.7 (C-4), 112.7 (C-5), 118.4 (C-6), 87.6 (C-7), 54.0 (C-8), 63.6 (C-9), 135.5 (C-1'), 112.7 (C-2'), 143.8 (C-3'), 146.2 (C-4'), 128.5 (C-5'), 116.6 (C-6'), 31.5 (C-7'), 34.4 (C-8'), 60.9 (C-9'), 55.4 (4-OCH₃), 55.0 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 4-*O*-甲基雪松素。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), mp 291~292 °C, 薄层 254 nm 紫外检测无荧光, 10%硫酸-乙醇显紫红色。同 β -胡萝卜苷对照品共薄层, 混合点样后经多个展开系统展开均为 1 个斑点, 混合后熔点不下降。结合文献报道^[7], 鉴定化合物 **5** 为 β -胡萝卜苷。

化合物 **6**: 白色针晶 (氯仿), mp 140~142 °C,

薄层 254 nm 紫外检测无荧光, 10%硫酸-乙醇加热后显紫红色。ESI-MS m/z : 415 [M+H]⁺。同 β -谷甾醇对照品共薄层色谱行为一致, 混合后熔点不下降, 结合文献报道^[8], 鉴定化合物 **6** 为 β -谷甾醇。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇), 薄层 254 nm 紫外检测有荧光, 10%硫酸-乙醇加热后显黄色。ESI-MS m/z : 595.4 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.00 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.43 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7'''), 7.31 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2''', 6'''), 6.83 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.80 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3''', 5'''), 6.30 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 6.13 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 6.11 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-8'''), 5.42 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-1''), 3.72 (1H, m, H-2''), 3.70 (1H, m, H-5''), 3.68 (1H, m, H-3''), 3.53 (1H, m, H-4''), 3.37 (2H, d, J = 5.0 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 157.0 (C-2), 133.8 (C-3), 178.0 (C-4), 161.5 (C-5), 98.6 (C-6), 164.5 (C-7), 93.4 (C-8), 157.9 (C-9), 104.2 (C-10), 121.3 (C-1'), 130.8 (C-2'), 115.4 (C-3'), 160.1 (C-4'), 115.4 (C-5'), 130.8 (C-6'), 102.7 (C-1''), 74.4 (C-2''), 70.3 (C-3''), 70.3 (C-4''), 74.31 (C-5''), 62.9 (C-6''), 125.7 (C-1'''), 129.8 (C-2'''), 114.7 (C-3'''), 159.8 (C-4'''), 114.7 (C-5'''), 129.8 (C-6'''), 145.1 (C-7'''), 113.4 (C-8'''), 167.4 (C-9''')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-3-*O*-(6''-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [3] Vickram B, Eric G, Francois M, *et al.* First synthesis of (1, 2-¹³C₂)-monolignol glucosides [J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45: 8745-8747.
- [4] Lee J, Yang M S, Nam S H, *et al.* Lignans from the flower buds of *Magnolia fargesii* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2005, 26(6): 913-915.
- [5] Pieters L, Berghe D V, Vlietinck A J. A dihydrobenzofuran lignan from *Crotonery thochilus* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(1): 348-349.
- [6] Pieters L, Bruyne T D, Claeys M, *et al.* Isolation of a dihydrobenzofuran lignan from south American dragon's blood (*Croton* spp.) as an inhibitor for cell proliferation [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(6): 899-906.
- [7] 蔡玉鑫, 阿依刺克·马力克, 肖正华. 罗布麻花化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(9): 1306-1307.
- [8] 崔保松, 李 帅. 青钱柳叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(11): 2132-2136.
- [9] 王 嗣, 唐文照, 丁杏苞. 板栗花中两个新黄酮苷类化合物 [J]. 药学学报, 2004, 39(6): 442-444.