

## 白苞裸蒴中2个新木脂素成分

张普照<sup>1</sup>, 苏明声<sup>1</sup>, 王雅琪<sup>1</sup>, 邵峰<sup>1</sup>, 张亚梅<sup>2\*</sup>

1. 江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

2. 江西中医药大学 江西民族传统药现代科技与产业发展协同创新中心, 江西 南昌 330004

**摘要:** 目的 研究白苞裸蒴 *Gymnotheca involucrata* 全草的化学成分。方法 利用反相硅胶柱色谱和反相制备液相色谱等手段进行分离纯化, 并通过 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 等波谱技术进行结构鉴定。结果 从白苞裸蒴 95%乙醇提取物中分离得到6个化合物, 分别鉴定为裸蒴木脂素 Y<sub>3</sub> (1)、裸蒴木脂素 Y<sub>4</sub> (2)、gymnothelignan T (3)、gymnothelignan N (4)、gymnothelignan O (5)、gymnothelignan M (6)。结论 所有化合物均为首次从白苞裸蒴中分离得到, 化合物 1 和 2 为新化合物。

**关键词:** 白苞裸蒴; 裸蒴木脂素 Y<sub>3</sub>; 裸蒴木脂素 Y<sub>4</sub>; gymnothelignan T; gymnothelignan N

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)08-1509-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.08.005

## Two new lignans from *Gymnotheca involucrata*

ZHANG Pu-zhao<sup>1</sup>, SU Ming-sheng<sup>1</sup>, WANG Ya-qi<sup>1</sup>, SHAO Feng<sup>1</sup>, ZHANG Ya-mei<sup>2</sup>

1. Key Laboratory Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China

2. Jiangxi Collaborative Innovation Center of Modern Technology and Industrial Development of Ethnic Traditional Medicine, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from *Gymnotheca involucrata*. **Methods** The chemical constituents of *G. involucrata* were isolated by different column chromatographic techniques. The structures of these compounds were identified by comprehensive analysis of the spectroscopic data. **Results** Six compounds were isolated from *G. involucrata*. The compounds were identified as gymnothelignan Y<sub>3</sub> (1), gymnothelignan Y<sub>4</sub> (2), gymnothelignan T (3), gymnothelignan N (4), gymnothelignan O (5), and gymnothelignan M (6). **Conclusion** All the compounds are isolated from *G. involucrata* for the first time, and compounds 1 and 2 are two new compounds.

**Key words:** *Gymnotheca involucrata* Pei; gymnothelignan Y<sub>3</sub>; gymnothelignan Y<sub>4</sub>; gymnothelignan T; gymnothelignan N

白苞裸蒴 *Gymnotheca involucrata* Pei 为三白草科 (Saururaceae) 裸蒴属 *Gymnotheca* Decne. 草本植物, 主要分布于我国西南地区<sup>[1]</sup>, 全草药用, 用于治疗跌打损伤、肺癆咳嗽、腹胀水肿等症<sup>[2]</sup>。现代药理研究表明白苞裸蒴石油醚部位具有较好的 α-葡萄糖苷酶的抑制活性, 并且石油醚和正丁醇部位具有良好的抗菌活性<sup>[3]</sup>。目前, 白苞裸蒴化学成分研究较少<sup>[4-6]</sup>。本实验对白苞裸蒴的木脂素成分进行了研究, 分离得到6个化合物, 分别鉴定为裸蒴木脂素 Y<sub>3</sub> (gymnothelignan Y<sub>3</sub>, 1)、裸蒴木脂素 Y<sub>4</sub> (gymnothelignan Y<sub>4</sub>, 2)、gymnothelignan T (3)、

gymnothelignan N (4)、gymnothelignan O (5)、gymnothelignan M (6)。其中化合物 1 和 2 是2个新的木脂素类化合物; 所有化合物均为首次从白苞裸蒴中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 600 核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司); LC-6AD 制备型高效液相色谱 (日本岛津株式会社); 反相 ODS 填料 (YMC 公司, 日本); Agilent 1200 色谱仪 (Agilent 公司, 美国); 分析高效液相色谱柱为 Welch AQ-C<sub>18</sub> 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 制备高效色谱柱为 YMC-PACK

收稿日期: 2016-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21562027); 江西民族传统药现代科技与产业发展协同创新中心 (JXXT201402017)

作者简介: 张普照, 男, 讲师, 研究方向为中药化学。

\*通信作者 张亚梅 Tel: (0791)87119063 E-mail: yameizhang01@126.com

ODS-A (250 mm×10 mm, 10 μm)。高效液相色谱用甲醇为色谱级 (TEDIA), 其余试剂均为分析级。

白苞裸蒴于 2014 年采集于重庆, 经重庆中药种植所林茂祥副研究员鉴定为白苞裸蒴 *Gymnotheca involucrata* Pei, 标本 (ZPZ-2014-12) 存放于江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室。

## 2 提取与分离

白苞裸蒴全草 (2.5 kg) 粉碎, 90%乙醇提取 3 次, 合并滤液, 减压回收得乙醇浸膏 (220 g)。加入适量水混悬, 分别用石油醚、醋酸乙酯和水饱和正丁醇进行萃取, 得石油醚萃取物 (2 g)、醋酸乙酯萃取物 (23 g)、水饱和正丁醇萃取物 (30 g)。加反相硅胶适量拌样, 进行柱色谱分离, 以水-甲醇 (8:2、4:6、2:8、0:10) 梯度洗脱, 根据薄层

色谱分析, 合并相同的流分后得到 4 个组分 A (2 g)、B (5 g)、C (4 g)、D (8 g)。C 组分经 HPLC 制备 (50%乙腈-水, 体积流量 3 mL/min), 分离得到化合物 **1** (5 mg,  $t_R$ =25.4 min)、**3** (9 mg,  $t_R$ =30.2 min)、**5** (10 mg,  $t_R$ =36.4 min)。D 组分经 HPLC 制备 (62%乙腈-水, 体积流量 3 mL/min), 分离得到化合物 **2** (0.8 mg,  $t_R$ =23.1 min)、**4** (90 mg,  $t_R$ =35.3 min)、**6** (6 mg,  $t_R$ =36.5 min)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 浅黄色胶状物, HR-ESI-MS 给出  $m/z$  457.185 6  $[M+Na]^+$  (计算值为 457.181 3), 分子式为  $C_{23}H_{30}O_8$ , 提示不饱和度为 9。IR 显示有羟基 ( $3\ 450\ cm^{-1}$ ) 存在。 $^1H$ -NMR、 $^{13}C$ -NMR (表 1) 数据和 HSQC 实验显示有 2 个  $-CH_3$ 、2 个  $-CH-$ 、1 个

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的  $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ) 和  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ) 数据  
Table 1  $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ) and  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ) data of compounds **1** and **2**

| 碳位                   | <b>1</b>               |            | <b>2</b>               |            |
|----------------------|------------------------|------------|------------------------|------------|
|                      | $\delta_H$             | $\delta_C$ | $\delta_H$             | $\delta_C$ |
| 2                    | 5.20 (s)               | 104.0      | 5.02 (d, $J = 5.0$ Hz) | 107.9      |
| 3                    | 2.24 (m)               | 44.4       | 2.04 (m)               | 39.9       |
| 4                    | 2.50 (m)               | 43.3       | 2.40 (m)               | 43.5       |
| 5                    | 4.52 (d, $J = 8.7$ Hz) | 84.2       | 4.63 (d, $J = 4.5$ Hz) | 84.0       |
| 6                    | 0.73 (d, $J = 6.9$ Hz) | 11.3       | 0.69 (d, $J = 7.2$ Hz) | 14.8       |
| 7                    | 0.86 (d, $J = 7.3$ Hz) | 11.1       | 0.91 (d, $J = 7.3$ Hz) | 8.9        |
| 1'                   |                        | 124.4      |                        | 120.8      |
| 2'                   |                        | 136.6      |                        | 137.6      |
| 3'                   | 7.24 (s)               | 106.1      | 6.62 (s)               | 100.9      |
| 4'                   |                        | 153.2      |                        | 151.8      |
| 5'                   |                        | 141.2      |                        | 134.1      |
| 6'                   |                        | 150.8      |                        | 146.7      |
| 1''                  |                        | 121.9      |                        | 126.1      |
| 2''                  |                        | 144.8      | 6.52 (s)               | 107.6      |
| 3''                  |                        | 138.2      |                        | 147.0      |
| 4''                  |                        | 147.0      |                        | 134.4      |
| 5''                  | 6.71 (d, $J = 8.4$ Hz) | 106.0      |                        | 147.2      |
| 6''                  | 6.56 (d, $J = 8.4$ Hz) | 122.5      | 6.47 (s)               | 106.7      |
| 4'-OCH <sub>3</sub>  | 3.94 (s)               | 55.7       | 3.88 (s)               | 61.0       |
| 5'-OCH <sub>3</sub>  | 3.91 (s)               | 60.7       | 3.91 (s)               | 56.4       |
| 6'-OCH <sub>3</sub>  | 3.72 (s)               | 60.9       | 3.91 (s)               | 55.9       |
| 2''-OCH <sub>3</sub> | 3.60 (s)               | 60.5       |                        |            |
| 4''-OCH <sub>3</sub> | 3.96 (s)               | 56.1       |                        |            |
| 3''-OCH <sub>3</sub> |                        |            | 3.88 (s)               | 56.2       |
| 2-OCH <sub>3</sub>   |                        |            | 3.33 (s)               | 54.9       |
| 3''-OH               | 5.69 (brs)             |            |                        |            |
| 4''-OH               |                        |            | 5.69 (brs)             |            |
| 5''-OH               |                        |            | 5.58 (brs)             |            |

-OCH<sub>3</sub>-、5 个-OCH<sub>3</sub>、1 个-OCHO-、1 个邻四取代的苯环和 1 个五取代的苯环。除 2 个芳香质子信号的偶合常数外，化合物 **1** 的波谱数据与 gymnothelignan J<sup>[7]</sup> 相似，文献报道 gymnothelignan J 中的 2 个芳香质子为间位，2 个芳香质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.45、6.47 均为宽单峰，而在化合物 **1** 中 2 个芳香质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.71、6.56 的偶合常数为  $J = 8.4$  Hz，因此说明化合物 **1** 中 2 个芳香质子为邻位。在 HMBC 实验中，羟基质子  $\delta_{\text{H}}$  5.69 与  $\delta_{\text{C}}$  144.8 (C-2''), 138.2 (C-3''), 147.0 (C-4'') 的相关峰以及  $\delta_{\text{H}}$  3.60 (2''-OCH<sub>3</sub>), 3.96 (4''-OCH<sub>3</sub>) 分别与  $\delta_{\text{C}}$  144.8 (C-2''), 147.0 (C-4'') 的相关峰确定羟基在 3'' 位，2 个甲氧基分别在 2'' 和 4'' 位。因此确定化合物 **1** 为 1 个新化合物，命名为裸蒴木脂素 Y<sub>3</sub>。结构见图 1。

化合物 **2**：浅黄色胶状物，HR-ESI-MS 给出  $m/z$  457.185 5 [M+Na]<sup>+</sup> (计算值为 457.181 3)，分子式为 C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>，提示不饱和度为 9。IR 显示有羟基 (3 412 cm<sup>-1</sup>) 存在。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 HSQC 谱显示有 2 个-CH<sub>3</sub>、2 个-CH-、1 个-OCH<sub>3</sub>-、4 个-OCH<sub>3</sub>、1 个-OCHO-、1 个 1,3,4,5-四取代的苯环和 1 个五取代的苯环。化合物 **2** 的波谱数据与 gymnothelignan E<sup>[7]</sup> 相似，但是化合物 **2** 的相对分子质量比 gymnothelignan E 少 14，同时化合物 **2** 的 <sup>1</sup>H-NMR 显示 5 个-OCH<sub>3</sub>，说明 gymnothelignan E 中的 1 个-OCH<sub>3</sub> 在 **2** 中变成-OH。在 HMBC 实验中，5''

位羟基质子  $\delta_{\text{H}}$  5.58 与  $\delta_{\text{C}}$  106.7 (C-6''), 147.2 (C-3'') 相关，4'' 位羟基质子  $\delta_{\text{H}}$  5.61 与  $\delta_{\text{C}}$  134.0 (C-4''), 147.0 (C-3'') 相关， $\delta_{\text{H}}$  3.88 (3''-OCH<sub>3</sub>) 与 147.0 (C-3'') 相关，说明 5'' 位连有 1 个甲氧基。因此确定化合物 **2** 为 1 个新化合物，命名为裸蒴木脂素 Y<sub>4</sub>。结构见图 1。

化合物 **3**：白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.43 (1H, s, H-1), 3.52 (1H, d,  $J = 2.8$  Hz, H-6), 2.39 (1H, m, H-7), 2.69 (1H, m, H-8), 4.72 (1H, s, H-9), 6.30 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-12), 5.94 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-16), 1.06 (3H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-17), 1.14 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-18), 3.67 (3H, s, H-19), 3.79 (3H, s, H-20), 3.89 (3H, s, H-21), 3.63 (3H, s, H-22), 3.74 (3H, s, H-23); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 103.8 (C-1), 153.4 (C-2), 141.5 (C-3), 152.7 (C-4), 45.8 (C-5), 91.4 (C-6), 44.9 (C-7), 36.4 (C-8), 85.2 (C-9), 134.4 (C-10), 119.0 (C-11), 118.3 (C-12), 149.3 (C-13), 176.0 (C-14), 152.9 (C-15), 121.5 (C-16), 15.1 (C-17), 14.9 (C-18), 60.6 (C-19), 60.5 (C-20), 56.0 (C-21), 55.2 (C-22), 55.3 (C-23)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>，故鉴定化合物 **3** 为 gymnothelignan T。

化合物 **4**：白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.23 (2H, brs, H-1, 12), 3.46 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-6), 2.07 (1H, m, H-7), 1.86 (1H, m, H-8), 4.78 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, H-9), 5.83 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-16), 1.10 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-17), 0.84 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-18), 5.89 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-19), 5.88 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-19), 3.65 (3H, s, H-20), 3.68 (3H, s, H-22), 3.61 (3H, s, H-21); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 101.1 (C-1), 147.9 (C-2), 136.4 (C-3), 143.2 (C-4), 48.4 (C-5), 91.2 (C-6), 42.2 (C-7), 46.2 (C-8), 82.6 (C-9), 129.7 (C-10), 118.7 (C-11), 118.2 (C-12), 149.2 (C-13), 176.0 (C-14), 152.7 (C-15), 121.7 (C-16), 18.8 (C-17), 13.7 (C-18), 101.4 (C-19), 59.2 (C-20), 55.2 (C-21), 55.3 (C-22)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>，故鉴定化合物 **4** 为 gymnothelignan N。

化合物 **5**：白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.36 (1H, s, H-1), 3.50 (1H, d,  $J = 2.8$  Hz, H-6), 2.68 (1H, m, H-7), 2.35 (1H, m, H-8), 4.68 (1H, s, H-9), 6.28 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-12), 5.92 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-16), 1.05 (3H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-17), 1.11 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-18), 5.93 (1H, d,  $J = 1.4$  Hz, H-19), 5.91 (1H, d,  $J = 1.4$  Hz, H-19), 3.70 (3H, s,

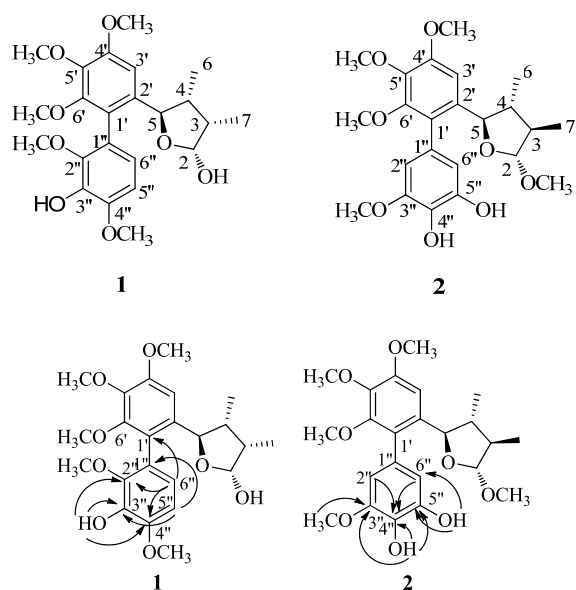


图 1 化合物 1 和 2 的结构及主要 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations and structures of compounds 1 and 2

H-20), 3.67 (3H, s, H-21), 3.73 (3H, s, H-22);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 100.0 (C-1), 148.4 (C-2), 136.3 (C-3), 142.9 (C-4), 45.9 (C-5), 91.4 (C-6), 36.3 (C-7), 44.9 (C-8), 85.2 (C-9), 133.1 (C-10), 118.4 (C-11), 118.0 (C-12), 149.2 (C-13), 175.8 (C-14), 152.6 (C-15), 121.3 (C-16), 15.1 (C-17), 14.9 (C-18), 101.1 (C-19), 59.3 (C-20), 55.2 (C-21), 55.3 (C-22)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 gymnothelignan O。

化合物 **6**: 白色粉末。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.56 (1H, s, H-1), 5.03 (1H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-6), 2.06~1.93 (1H, m, H-7), 2.13 (1H, m, H-8), 4.43 (1H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-9), 6.23 (1H, s, H-11), 1.18 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-17), 0.56 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-18), 6.04 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-19a), 5.96 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-19b), 3.35 (3H, s, H-20), 3.90 (3H, s, H-21), 3.95 (3H, s, H-22);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 107.0 (C-1), 147.7 (C-2), 136.3 (C-3), 145.3 (C-4), 131.7 (C-5), 87.0 (C-6), 52.9 (C-7), 43.1 (C-8), 91.5 (C-9), 136.0 (C-10), 101.8 (C-11), 148.1 (C-12), 137.6 (C-13), 143.1 (C-14), 118.5 (C-15), 117.9 (C-16), 16.7 (C-17), 13.1 (C-18), 101.0 (C-19), 56.1

(C-20), 60.5 (C-21), 61.3 (C-22)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 gymnothelignan M。

#### 参考文献

- [1] 应俊生, 张玉龙. 种子植物特有属 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] 张惠源, 张志英. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 陈百泉, 杨再波, 曹乃锋, 等. 白苞裸蒴抗菌和抑制  $\alpha$ -葡萄糖苷酶活性研究 [J]. 中成药, 2011, 33(4): 677-679.
- [4] Xiao S J, Lei X X, Xia B, *et al.* Two novel polycyclic spiro lignans from *Gymnotheca involucrate* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2014, 55(43): 5949-5951.
- [5] 杨维力, 田 军, 丁立生. 白苞裸蒴的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(1): 43-45.
- [6] 张普照, 苏明声, 王雅琪, 等. 白苞裸蒴化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(19): 3366-3369.
- [7] He D, Ding L, Xu H, *et al.* Gymnothelignans A-O: Conformation and absolute configuration analyses of lignans bearing tetrahydrofuran from *Gymnotheca chinensis* [J]. *J Org Chem*, 2012, 77(19): 8435-8443.
- [8] Xiao S J, Chen F, Ding L S, *et al.* Two new eupodienone lignans from *Gymnotheca chinensis* [J]. *Chin Chem Lett*, 2014, 25(3): 463-464.