

杜仲皮化学成分研究

黄卫星^{1,2}, 姚 铁³, 丁丽琴², 李 巍^{1,4*}

1. 天津中医药大学中药学院, 天津 300193

2. 天津中医药大学中医药研究院, 天津 300193

3. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

4. 日本东邦大学药学部, 日本 千叶 274-8510

摘要: 目的 研究杜仲 *Eucommia ulmoides* 皮的化学成分。方法 采用正相硅胶柱色谱、反向 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、制备 HPLC 等手段对杜仲皮化学成分进行分离纯化, 并根据 HR-ESI-MS、NMR 等波谱数据进行结构鉴定。结果 从杜仲皮 95%乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 鉴定为甘草黄酮 B (1)、3,5,4'-三羟基-7,3'-二甲氧基黄酮 (2)、甘草素 (3)、formononetin (4)、(+)-4'-O-methylglabridin (5)、paratocarpin E (6)、龙血素 C (7)、*threo*-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-methoxy-2-{4-[1-formyl-(*E*)-vinyl]-2-methoxyphenoxy}-3-propanol (8)、diospyrosin (9), 其中 7 个黄酮和 2 个苯丙素类。结论 化合物 1~9 均首次从杜仲属植物中分离得到。

关键词: 杜仲; 黄酮类; 苯丙素类; 甘草黄酮 B; 龙血素 C

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)14-3279-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.14.004

Chemical constituents from barks of *Eucommia ulmoides*

HUANG Wei-xing^{1,2}, YAO Tie³, DING Li-qin², LI Wei^{1,4}

1. School of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Institute of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

3. School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

4. Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University, Chiba 274-8510, Japan

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of barks of *Eucommia ulmoides*. **Methods** Compounds were isolated by means of normal phase silica gel, reverse phase ODS, Sephadex LH-20 column chromatography, and preparative-HPLC, and their structures were identified on the basis of various spectroscopic analyses, including NMR and HR-ESI-MS. **Results** Nine known compounds, including seven flavonoids and two phenylpropanoids, were isolated from the 95% EtOH extract of barks of *E. ulmoides*. Their structures were identified as licoflavone B (1), 3,5,4'-trihydroxy-7,3'-dimethoxyflavone (2), liquiritigenin (3), formononetin (4), (+)-4'-O-methylglabridin (5), paratocarpin E (6), loureirin C (7), *threo*-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-methoxy-2-{4-[1-formyl-(*E*)-vinyl]-2-methoxyphenoxy}-3-propanol (8), and diospyrosin (9). **Conclusion** Compounds 1—9 are obtained from the genus of *Eucommia* for the first time.

Key words: *Eucommia ulmoides* Oliver.; flavonoids; phenylpropanoids; licoflavone B; loureirin C

杜仲为杜仲科杜仲属单科单属植物杜仲 *Eucommia ulmoides* Oliver. 的干燥树皮, 又名思仙、思仲等, 原产于中国四川、湖北^[1], 始载于《神农本草经》, 列为上品。《中国药典》2015 年版一部记载: 杜仲味甘, 性温, 归肝、肾经, 具有补肝肾、

强筋骨之效, 用于治疗肝肾不足、腰脊酸痛、筋骨无力、头晕目眩等。现代药理学研究表明杜仲皮具有降血压^[2-3]、降血糖^[4]、抗衰老^[5]、抗肿瘤^[6-7]、抗菌消炎^[7]等多种药理作用, 并且被认为是最理想的天然降压药之一。近年来, 国内外研究表明杜仲皮

收稿日期: 2019-05-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (81430095); 国家自然科学基金青年基金资助项目 (81303180)

作者简介: 黄卫星 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然药物活性成分。Tel: 13132232297 E-mail: 13132232297@163.com

*通信作者 李 巍 (1971—), 男, 博士生导师, 教授, 研究方向为天然药物化学研究。E-mail: liwei@phar.toho-u.ac.jp

中化学成分主要为黄酮类、苯丙素类、环烯醚萜类、甾体和萜类^[8-10]等。

为进一步探究杜仲皮的药效物质基础,本研究利用正相硅胶柱色谱、反相 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱以及制备 HPLC 等手段对杜仲皮 95% 乙醇提取物的化学成分进行研究,从中共分离得到 9 个化合物,结合理化性质、波谱和光谱数据鉴定其结构,分别为甘草黄酮 B (licoflavone B, **1**)、甲基鼠李黄酮 (3,5,4'-trihydroxy-7,3'-dimethoxyflavone, **2**)、formononetin (**3**)、甘草素 (liquiritigenin, **4**)、(+)-4'-*O*-methylglabridin (**5**)、paratocarpin E (**6**)、龙血素 C (loureirin C, **7**)、diospyrosin (**8**)、threo-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-methoxy-2-{4-[1-formyl-(*E*)-vinyl]-2-methoxyphenoxy}-3-propanol (**9**), 其中 7 个黄酮类和 2 个木脂素类。化合物 **1**~**9** 均首次从杜仲属植物中分离得到。

1 仪器与材料

A1204 万分之一电子天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; AUTOPOLV 旋光仪 (美国 Rudolph 公司); JASCO J-815 分光旋光仪 [JASCO (上海) 贸易有限公司]; ZF-20D 暗箱式紫外分析仪 (上海顾村电光仪器厂); Waters e2695 分析型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); Waters 2535 制备型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); 岛津 LC-6AD 制备液相色谱仪; Waters Xevo G2-S UPLC-Q/TOF (美国 Waters 公司); Bruker PLUS 400 MHz 核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司); 柱色谱硅胶 100~200, 200~300 目 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (美国 GE); 分析型 YMC C₁₈, 250 mm×4.6 mm, 5 μm (日本); 制备型 YMC C₁₈, 250×20 mm, 5 μm (日本); 所用试剂均为分析纯或色谱纯 (天津市康科德科技有限公司)。

杜仲皮药材购自于河北安国药材市场,产地为天津。经天津中医药大学张丽娟教授鉴定为杜仲科杜仲属植物杜仲 *Eucommia ulmoides* Oliv. 的干燥树皮,现保存于天津中医药大学中药学院。

2 提取与分离

杜仲干燥树皮 9.0 kg, 用 10 倍量体积分数为 95% 的乙醇水回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回收溶剂, 浓缩后得到的总浸膏分散到 3 倍量的水中, 分别用等体积的环己烷-二氯甲烷 (1:1)、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 减压回收溶剂得到萃取物环己烷-二氯甲烷层 (180 g)、醋酸乙酯层 (140

g) 和正丁醇层 (200 g)。其中环己烷-二氯甲烷层 (180 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-丙酮 (100:0→0:100) 依次梯度洗脱, 共得到 9 个流分 (Fr. 1~9)。

Fr. 5 (16.3 g) 经开放硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱得到 4 个流分 (Fr. 5-1~5-4)。Fr. 5-1 (2.5 g) 依次经 Sephadex LH-20 柱色谱, 流动相二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱以及薄层制备色谱 TLC, 展开剂二氯甲烷-丙酮 (8:1) 展开, 得到化合物 **6** (500.0 mg)。Fr. 5-2 (3.1 g) 依次经 Sephadex LH-20 柱色谱, 流动相二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱以及薄层制备色谱 TLC, 展开剂二氯甲烷-丙酮 (4:1) 展开, 得到化合物 **1** (30.0 mg)。Fr. 5-4 (2.3 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱得到 5 个流分 (Fr. 54-1~54-5), 其中 Fr. 54-3 (400.0 mg) 经开放硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱得到 Fr. 543-1 (53.8 mg) 后, 利用薄层制备色谱 (TLC), 展开剂二氯甲烷-丙酮 (4:1) 展开, 得到化合物 **3** (4.0 mg)。Fr. 54-5 (109.0 mg) 经开放柱 ODS 柱色谱, 水-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱得到 Fr. 545-3 (35.6 mg), Fr. 545-3 经制备高效液相色谱 (甲醇-水 55:45, 体积流量 6 mL/min, 检测波长 235 nm) 分离得到化合物 **7** (6.0 mg)。

Fr. 6 (18.8 g) 经开放 ODS 柱色谱, 水-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱得到 10 个流分 (Fr. 6-1~6-10)。其中 Fr. 6-7 (2.1 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 和开放硅胶柱色谱, 二氯甲烷-丙酮 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. 671-3 (55.0 mg); Fr. 671-3 (55.0 mg) 经制备高效液相色谱 (甲醇-水 60:40, 体积流量 6 mL/min, 检测波长 325 nm) 分离得到化合物 **4** (6.8 mg)。Fr. 6-9 (2.3 g) 经开放硅胶柱色谱, 二氯甲烷-丙酮 (100:0→0:100) 梯度洗脱和 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 得到 Fr. 693-2 (120.1 mg), Fr. 693-2 (120.1 mg) 利用 TLC, 展开剂二氯甲烷-丙酮 (4:1) 展开, 得到化合物 **2** (8.2 mg)。Fr. 6-10 (1.9 g) 经开放硅胶柱色谱, 二氯甲烷-丙酮 (100:0→0:100) 梯度洗脱和 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 得到 Fr. 6103-3 (47.0 mg), Fr. 6103-3 (47.0 mg) 经制备高效液相色谱 (甲醇-水 40:60, 体积流量 6 mL/min, 检测波长: 216 nm) 分离得到化合物 **8** (3.9 mg)。

Fr. 9(20.0 g)经开放 ODS 柱色谱,水-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱得到 10 个流分(Fr. 9-1~9-10)。Fr. 9-1(2.1 g)经开放硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱色谱,流动相二氯甲烷-甲醇(1:1)等度洗脱,得到 5 个流分(Fr. 912-1~912-5);其中 Fr. 912-4(100.0 mg)经制备高效液相色谱(甲醇-水 55:45,体积流量 6 mL/min,检测波长 238 nm)分离得到化合物 **5**(6.0 mg)和 **9**(4.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 391.193 1 $[M+H]^+$ (计算值 391.190 9), 分子式 $C_{25}H_{26}O_4$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.76 (1H, s, H-5), 7.64 (1H, dd, $J = 2.3, 9.1$ Hz, H-6'), 7.63 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-5'); 6.58 (1H, s, H-3), 5.33 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2'', 2'''), 3.33 (4H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'', 1'''), 1.76, (6H, s, H-4'', 4'''), 1.73, 1.71 (各 3H, s, H-5'', 5'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 180.5 (C=O), 166.1 (C-7), 162.8 (C-2), 160.4 (C-4'), 158.2 (C-8a), 134.4, 134.0 (C-3'', 3'''), 130.4 (C-6), 130.0 (C-6'), 128.9 (C-3'), 126.8 (C-2'), 126.1 (C-5), 123.6 (C-1'), 123.4, 122.8 (C-2'', 2'''), 117.0 (C-4a), 116.3 (C-5'), 105.0 (C-8), 102.6 (C-3), 29.3, 29.0 (C-1'', 1'''), 26.1, 26.0 (C-4'', 4'''), 18.0, 17.9 (C-5'', 5''')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **1** 为甘草黄酮 B。

化合物 **2**: 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 331.077 3 $[M+H]^+$ (计算值 331.081 8), 分子式 $C_{17}H_{14}O_7$; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.46 (1H, s, 5-OH), 9.77 (1H, s, 4'-OH), 7.78 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.75 (1H, dd, $J = 1.9, 8.2$ Hz, H-6'), 6.95 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.35 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.87, 3.86 (各 3H, s, 7, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 176.0 (C=O), 165.0 (C-7), 160.3 (C-8a), 156.1 (C-5), 149.0 (C-4'), 147.4 (C-2), 147.0 (C-3'), 136.1 (C-3), 121.9 (C-6'), 121.9 (C-1'), 115.5 (C-5'), 111.7 (C-2'), 104.0 (C-4a), 97.5 (C-6), 92.0 (C-8), 56.0, 55.8 (7, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为 3,5,4'-三羟基-7,3'-二甲氧基黄酮。

化合物 **3**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} +20.0^\circ$ (c 0.04 MeOH), HR-ESI-MS m/z : 257.080 0 $[M+H]^+$ (计算值 257.081 4), 分子式 $C_{15}H_{12}O_4$; 1H -NMR (600

MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.64 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 7.32 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, dd, $J = 2.1, 8.6$ Hz, H-6), 6.33 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.44 (1H, dd, $J = 1.6, 11.6$ Hz, H-2), 3.11 (1H, dd, $J = 11.6, 16.5$ Hz, H-3a), 2.62 (1H, dd, $J = 1.6, 16.5$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 190.0 (C=O), 164.7 (C-7), 163.2 (C-8a), 157.6 (C-4'), 129.3 (C-1'), 128.4 (C-5), 128.3 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 113.5 (C-4a), 110.5 (C-6), 102.6 (C-8), 79.0 (C-2), 43.2 (C-3)。CD 谱数据在 313 nm 处为正 Cotton 效应, 根据文献报道^[13], C-2 绝对构型为 *S*。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **3** 为甘草素。

化合物 **4**: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 269.080 8 $[M+H]^+$ (计算值 269.081 4), 分子式 $C_{16}H_{12}O_4$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.11 (1H, s, H-2), 8.07 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.48 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.96 (1H, dd, $J = 2.3, 8.8$ Hz, H-6), 6.87 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.2 (C=O), 164.8 (C-4'), 161.3 (C-7), 160.0 (C-8a), 154.9 (C-2), 131.5 (C-2', 6'), 128.6 (C-5), 125.8 (C-1'), 125.0 (C-3), 118.3 (C-4a), 116.6 (C-6), 115.0 (C-3', 5'), 103.4 (C-8), 55.9 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **4** 为 formononetine。

化合物 **5**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} +8.0^\circ$ (c 0.04, MeOH), Gibbs 反应阳性; HR-ESI-MS m/z : 339.160 8 $[M+H]^+$ (计算值 339.159 6), 分子式 $C_{21}H_{22}O_4$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.98 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.80 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.61 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-9), 6.39 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, $J = 2.5, 8.0$ Hz, H-5'), 6.27 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 5.57 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-10), 4.30 (1H, m, H-2a), 3.97 (1H, m, H-2b), 3.72 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.44 (1H, m, H-3), 2.95 (2H, m, H-4), 1.37 (6H, s, H-12, 13); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.4 (C-8a), 152.2 (C-4'), 150.2 (C-7), 150.2 (C-2'), 129.4 (C-5), 128.9 (C-6'), 127.9 (C-10), 120.3 (C-1'), 117.2 (C-9), 115.1 (C-4a), 110.1 (C-8), 108.6 (C-5'), 104.9 (C-3'), 101.6 (C-6), 75.6 (C-11), 70.4 (C-2), 55.7 (4'-OCH₃), 32.2 (C-3), 30.7 (C-4), 27.0, 26.9 (C-12, 13)。与文献中 (-)-4'-O-methylglabridin^[16]旋光方向

相反, 故 C-3 处绝对构型确定为 3*R*。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为 (+)-4'-*O*-methyl-glabridin。

化合物 **6**: 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 393.202 1 $[M+H]^+$ (计算值 393.206 6), 分子式 $C_{25}H_{28}O_4$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.81 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6'), 7.75 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H- β), 7.60 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H- α), 7.46 (1H, dd, $J = 1.8, 8.3$ Hz, H-6), 7.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.81 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.43 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5'), 5.35, 5.23 (各 1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2'', 2'''), 3.34 (4H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'', 1'''), 1.76, 1.78 (各 3H, s, H-4'', 4'''), 1.75, 1.66 (各 3H, s, H-5'', 5'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 193.8 (C = O), 165.3 (C-2'), 163.7, 159.5 (C-4, 4'), 145.9 (C- β), 133.5, 132.0 (C-3'', 3'''), 131.9 (C-2), 130.5 (C-3), 130.4 (C-6'), 129.1 (C-6), 127.9 (C-1), 123.8, (C-2'', 2'''), 118.3 (C- α), 116.7 (C-5), 116.4 (C-3'), 114.7 (C-1'), 108.3 (C-5'), 29.4, (C-1'', 1'''), 26.1, (C-4'', 4'''), 18.0, (C-5'', 5''')。以上数据与文献报道基本一致^[18-19], 故鉴定化合物 **6** 为 paratocarpin E。

化合物 **7**: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 273.107 9 $[M+H]^+$ (计算值 273.108 2), 分子式 $C_{16}H_{16}O_4$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 6.82 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2, 8.1$ Hz, H-5), 3.84 (3H, s, 2-OCH₃), 3.10 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H- β), 2.84 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H- α); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 201.8 (C = O), 163.9 (C-4'), 159.8 (C-2), 158.4 (C-4), 132.0 (C-2', 6'), 131.4 (C-6), 130.1 (C-1), 121.4 (C-1'), 116.3 (C-3', 5'), 107.8 (C-5), 99.8 (C-3), 55.7 (2-OCH₃), 40.1 (C- β), 27.0 (C- α)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **7** 为龙血素 C。

化合物 **8**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} -20.0^\circ$ (c 0.04, MeOH), HR-ESI-MS m/z : 389.160 9 $[M+H]^+$ (计算值 389.160 0), 分子式 $C_{21}H_{24}O_7$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.60 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9'), 7.60 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7'), 7.29 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.20 (1H, dd, $J = 1.8, 8.4$ Hz, H-6'), 7.06 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.98 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.60 (1H, dd, $J = 7.8, 15.7$ Hz, H-8'), 4.55 (1H, m, H-8), 4.45 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7), 3.91 (各 3H, s, 3',

3-OCH₃), 3.65 (1H, dd, $J = 4.2, 11.8$ Hz, H-9a), 3.46 (1H, dd, $J = 5.7, 11.8$ Hz, H-9b), 3.26 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 196.2 (C-9'), 155.7 (C-7'), 153.5 (C-4'), 151.8 (C-3'), 149.3 (C-3), 147.8 (C-4), 130.8 (C-1), 129.2 (C-1'), 127.7 (C-8'), 124.6 (C-6'), 121.7 (C-6), 117.0 (C-5'), 116.1 (C-5), 112.8 (C-2'), 112.2 (C-2), 85.1 (C-8), 84.3 (C-7), 62.3 (C-9), 57.3 (7-OCH₃), 56.8 (3'-OCH₃), 56.5 (3-OCH₃)。根据文献报道^[21], C-7 和 C-8 间较大的偶合常数 $J_{7,8} = 8.8$ Hz 表明 7,8 位为 *threo* 构型。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **8** 为 *threo*-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-methoxy-2-{4-[1-formyl-(*E*)-vinyl]-2-methoxyphenoxy}-3-prop-*anol*。

化合物 **9**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} +40.0^\circ$ (c 0.04, MeOH), HR-ESI-MS m/z : 339.122 5 $[M+H]^+$ (计算值 339.123 2), 分子式 $C_{20}H_{18}O_5$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.57 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9), 7.61 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 7.27 (1H, brs, H-6), 7.22 (1H, brs, H-2), 6.94 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6'), 6.82 (1H, dd, $J = 1.8, 8.1$ Hz, H-4'), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3'), 6.67 (1H, dd, $J = 7.8, 15.7$ Hz, H-8), 5.60 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7'), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃), 3.81 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.35 (2H, m, H-9'), 3.03 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 196.2 (C-9), 156.2 (C-7), 153.1 (C-4), 149.4 (C-5'), 149.3 (C-2'), 146.1 (C-3), 134.0 (C-1'), 131.4 (C-5), 129.7 (C-1), 127.2 (C-8), 120.1 (C-6), 119.9 (C-4'), 116.4 (C-3'), 114.4 (C-2), 110.7 (C-6'), 90.2 (C-7'), 64.7 (C-9'), 56.9 (3-OCH₃), 56.4 (5'-OCH₃), 54.8 (C-8')。CD 谱数据在 290 nm 为正 Cotton 效应, 根据文献报道^[23], C-3、C-4 处绝对构型确定为 3*R*,4*R*。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **9** 为 diospyrosin。

参考文献

- [1] Chien T U. Pharmacological action of *Eucommia ulmoides* Oliv [J]. *Jap J Pharmacol*, 1957, 6(2): 122-137.
- [2] Kwan C Y, Chen C X, Deyama T, *et al*. Endothelium-dependent vasorelaxant effects of the aqueous extracts of the *Eucommia ulmoides* Oliv. leaf and bark: Implications on their antihypertensive action [J]. *Vascular Pharmacol*, 2004, 40(5): 229-235.
- [3] Luo L F, Wu W H, Zhou Y J, *et al*. Antihypertensive effect of *Eucommia ulmoides* Oliv. extracts in spontaneously hypertensive rats [J]. *J Ethnopharmacol*,

- 2010, 129(2): 238-243.
- [4] Lee M K, Kim M J, Cho S Y, *et al.* Hypoglycemic effect of Du-zhong (*Eucommia ulmoides* Oliv.) leaves in streptozotocin-induced diabetic rats [J]. *Diabetes Res Clin Pract*, 2005, 67(1): 22-28.
- [5] Li Y, Sato T, Metori K, *et al.* The promoting effects of geniposidic acid and aucubin in *Eucommia ulmoides* Oliver leaves on collagen synthesis [J]. *Biol Pharm Bull*, 1998, 21(12): 1306-1310.
- [6] Xin X M, Wang D W, Zhao J, *et al.* The anti-tumor effect of polysaccharides from *Eucommia ulmoides* Oliv in mice [J]. *Herald Med*, 2009, 6(28): 719-721.
- [7] Nakano M, Nakashima H, Itoh Y. Anti-human immunodeficiency virus activity of oligosaccharides from rooibos tea (*Aspalathus linearis*) extracts *in vitro* [J]. *Leukemia*, 1997, 11(3): 128-130.
- [8] 胡佳玲. 杜仲研究进展 [J]. 中草药, 1999, 30(5): 394-396.
- [9] 王娟娟, 秦雪梅, 高晓霞. 杜仲化学成分、药理活性和质量控制现状研究进展 [J]. 中草药, 2017, 48(15): 3228-3237.
- [10] He X, Wang J, Li M, *et al.* *Eucommia ulmoides* Oliv.: Ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacology of an important traditional Chinese medicine [J]. *J Ethnopharmacol*, 2014, 151(1): 78-92.
- [11] Kajiyana K, Demizu S, Hiraga Y, *et al.* New prenylflavones and dibenzoylmethane from *Glycyrrhiza inflata* [J]. *J Nat Prods*, 1992, 55(9): 1197-1203.
- [12] 周 嵘, 汪 涛, 杜新贞. 宽苞水柏枝化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(6): 474-476.
- [13] Slade D, Ferreira D, Marais J P J. Circular dichroism, a powerful tool for the assessment of absolute configuration of flavonoids [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(18): 2177-2215.
- [14] 隆金桥, 林 华, 羊晓东, 等. 广西山豆根化学成分的研究 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2011, 33(1): 72-76.
- [15] Granados-Covarrubias E H, Maldonado L A. A wacker-cook synthesis of isoflavones: Formononetine [J]. *Tetrahedron Lett*, 2009, 50(14): 1542-1545.
- [16] Castro O, Lopez J, Vergara A, *et al.* Isoflavans and a stilbene from wood of the decay-resistant tropical tree *Diphysa robinoides* [J]. *J Nat Prods*, 1986, 49(4): 680-683.
- [17] Vaya J, Belinky P. A, Aviram M. Anti-oxidant constituents from licorice roots: Isolation, structure elucidation, and antioxidative capacity toward LDL oxidation [J]. *Free Rad Biol Med*, 1997, 23(2): 302-313.
- [18] Gao S, Sun D, Wang G, *et al.* Growth inhibitory effect of paratocarpin E, a prenylated chalcone isolated from *Euphorbia humifusa* wild., by induction of autophagy and apoptosis in human breast cancer cells [J]. *Bioorg Chem*, 2016, doi: 10.1016/j.bioorg.2016.10.005.
- [19] Hano Y, Itoh N, Akio Hanaoka, *et al.* Paratocarpins A-E, five new isoprenoid-substituted chalcones from *Paratocarpus venenosa* Zoll [J]. *Heterocycles*, 1995, 41(1): 191-198.
- [20] Zheng Q A, Zhang Y J, Yang C R, *et al.* A new meta-homoisoflavane from the fresh stems of *Dracaena cochinchinensis* [J]. *J Asian Nat Prods Res*, 2006, 8(6): 571-577.
- [21] Mccloud N, Kaneno D, Murata M, *et al.* Stereochemical determination of acyclic structures based on carbon-proton spin-coupling constants. A method of configuration analysis for natural products [J]. *J Org Chem*, 1999, 64(3): 866-876.
- [22] Xu W, Wang H, Zhou G X, *et al.* Two new 8-O-4'-type lignans from the stem of *Schima superba* and their cell growth inhibitory activities against human cancer cell lines [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(10): 874-878.
- [23] Morihongo M, Yamaguchi H, Warashina T, *et al.* Melanin synthesis inhibitors from *Lespedeza cyrtobotrya* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(2): 194-203.
- [24] Ma C Y, Musoke S F, Tan G T, *et al.* Study of antimalarial activity of chemical constituents from *Diospyros quaesita* [J]. *Chem Biodiv*, 2008, 5(11): 2442-2448.