

• 化学成分 •

木荚红豆叶中 1 个新的木脂素

王 钦^{1,4}, 陈 啸^{1,4}, 阮诗琪³, 颜武华², 倪 林^{3,4*}, 邹双全^{1,4}, 邹小兴^{1,4*}

1. 福建农林大学林学院, 福建 福州 350002

2. 福州法莫优科机械科技有限公司, 福建 福州 350002

3. 福建农林大学植物保护学院, 福建 福州 350002

4. 自然生物资源保育利用福建省高校工程研究中心, 福建 福州 350002

摘要: 目的 研究木荚红豆叶 *Ormosia xylocarpa* 70%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取物化学成分及其对肝癌 HepG2 的细胞毒性作用。方法 利用多种色谱学方法和波谱学技术分离鉴定化合物, 采用 CCK-8 比色法测定化合物的细胞毒性。结果 从木荚红豆叶 70%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取物中分离鉴定 8 个化合物, 分别为 3',4''-二羟基-3,5,4',3'',5''-五甲氧基-7,9';7',9'-双环氧-4,8''-氧-8,8'-倍半木脂素-丙醇 (1)、染料木素 (2)、槲皮素 (3)、羽扇豆酮 (4)、 β -香树脂醇 (5)、蒲公英赛醇 (6)、mundulin (7) 和齐墩果酸 (8)。化合物 7 对肝癌 HepG2 细胞有细胞毒性作用, 半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 值为 86.34 μ mol/L。结论 所有化合物均首次从该植物中分离得到, 其中化合物 1 为新的四氢呋喃类木脂素, 命名为木荚红豆素; 化合物 5~8 为首次从红豆属中分离得到, 化合物 7 具有一定的细胞毒性。

关键词: 木荚红豆; 木荚红豆素; 抗肝癌; β -香树脂醇; 蒲公英赛醇; mundulin; 齐墩果酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)03-0653-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.03.001

A new lignan from leaves of *Ormosia xylocarpa*WANG Qin^{1,4}, CHEN Xiao^{1,4}, RUAN Shi-qi³, YAN Wu-hua², NI Lin^{3,4}, ZOU Shuang-quan^{1,4}, ZOU Xiao-xing^{1,4}

1. College of Forestry, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

2. Fuzhou Famouk Mechanical technology Co., Ltd, Fuzhou 350002, China

3. College of Plant Protection, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

4. Engineering Research Institute of Conservation, Utilization of Natural Bioresources, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the ethyl acetate fraction of the 70% ethanol extract from the leaves of *Ormosia xylocarpa* and their cytotoxic activities. **Methods** The compounds were separated by a variety of chromatographic methods and identified by spectroscopy techniques. The cytotoxic activities were tested by CCK-8 assay. **Results** Eight compounds were isolated from the ethyl acetate fraction of the 70% ethanol extract from the leaves of *O. xylocarpa*, which were identified as 3',4''-dihydroxy-3,5,4',3'',5''-pentamethoxy-7,9';7',9'-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesqueneo-lignan-propanol (1), genistein (2), quercetin (3), lupinone (4), β -anulanol (5), epitaraxerol (6), mundulin (7), and oleanolic acid (8). Compound 7 showed moderate inhibition on HepG2 cells, with a IC₅₀ value of 86.34 μ mol/L. **Conclusion** All compounds are obtained from this plant for the first time, among them, compound 1 is a new lignan, namely xylocarpalignan; Compounds 5—8 are obtained from the *Ormosia* for the first time. Compound 7 shows moderate inhibition on HepG2 cells.

Key words: *Ormosia xylocarpa* Chun ex L. Chen; xylocarpalignan; anti-hepatoma; β -anulanol; epitaraxerol; mundulin; oleanolic acid

收稿日期: 2021-09-27

基金项目: 福建农林大学乡村振兴服务团队项目 (11899170128); 全国农业教指委研究课题 (2021-NYYB-12); 福建农林大学科技创新专项基金项目 (KHF190014)

作者简介: 王 钦 (1995—), 男, 研究生, 研究方向药用植物开发与利用。Tel: 13630556390 E-mail: 1641419007@qq.com

*通信作者: 邹小兴, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事药用植物栽培与开发利用。Tel: 15980662883 E-mail: fjzxzxx@126.com

倪 林, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中草药药效物质基础研究。Tel: 18359772065 E-mail: nilin_fjau@126.com

木荚红豆 *Ormosia xylocarpa* Chun ex L. Chen 为豆科 (Leguminosae) 红豆属 *Ormosia* Jacks. 植物, 国家二级保护野生植物, 是我国珍贵的用材树种。主要分布在福建、江西、广西和广东等地^[1], 民间用其种子治疗眼疾^[2]。20 世纪 70 年代, 为了在保护其野生资源同时又能满足木材市场需求, 福建省建立木荚红豆育苗基地, 并进行规模化示范推广种植。据本课题组调查统计, 目前南平、三明、龙岩、光泽等地国有林场或采育场种植面积就达 400 hm², 均已成林, 植物资源丰富。木荚红豆生长缓慢, 种植后需精心抚育管理 40~50 年以上, 木材的价值才能显现, 为保持树型美观, 每年需修剪, 产生大量枝叶弃于林地, 其枝叶资源利用的研究未见报道。课题组一直致力于红豆属植物药用价值的开发与利用研究^[3-8], 前期发现木荚红豆叶提取物有较好的抑制肝癌 HepG2 细胞活性。为更好开发和利用该植物枝叶资源, 深入探究其生物活性成分, 本研究采用多种柱色谱及光谱学技术对木荚红豆叶提取物进行系统分离、纯化和鉴定, 并利用酶联免疫吸附法对分离的化合物进行活性筛选, 从该植物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 3',4''-二羟基-3,5,4',3'',5''-五甲氧基-7,9';7',9'-双环氧-4,8''-氧-8,8'-倍半木脂素-丙醇 (3',4''-dihydroxy-3,5,4',3'',5''-pentamethoxy-7,9';7',9'-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquiepoxy-lignan-propanol, **1**)、染料木素 (genistein, **2**)、槲皮素 (quercetin, **3**)、羽扇豆酮 (lupinone, **4**)、 β -香树脂醇 (β -anulanol, **5**)、蒲公英赛醇 (epitaraxerol, **6**)、mundulin (**7**) 和齐墩果酸 (oleanolic acid, **8**)。其中化合物 **1** 为未见报道的新化合物, 命名为木荚红豆素; 化合物 **5**~**8** 首次从红豆属植物中分离得到, 首次发现化合物 **7** 对 HepG2 细胞具有较好的抑制作用, 为木荚红豆资源的深度开发奠定基础。

1 材料与仪器

Bruker AV-400 III 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); 沃特世 W2695-QDA 高效液质联用色谱仪 (美国 Waters 公司); LC-20AP 制备型高效液相色谱仪 (日本岛津有限公司), 柱色谱聚酰胺 (江苏长丰化工有限公司), Sephadex LH-20 凝胶 (美国通用电气公司), GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶、柱色谱硅胶 (青岛海洋化工有限公司), PRP-512A 大孔吸附树脂 (北京聚福树脂厂)。甲醇、乙腈为色谱纯, 二氯甲烷、石油醚等均为分析纯 (国药化工有限公司), HepG2 细胞 (中国典型培养物保存中心), 5-氟尿嘧啶 (货

号 FF2239, 合肥博美生物科技有限责任公司)。

样品于 2019 年 9 月采自福建省沙县红豆苗业专业合作社种植基地 15 年生树上的 1~2 年生老叶, 经福建农林大学林学院邹小兴副教授鉴定为木荚红豆 *O. xylocarpa* Chun ex L. Chen, 标本 (20190812) 保存于自然生物资源保育利用福建省高校工程研究中心。

2 提取与分离

取 10 kg 阴干后叶片, 粉碎过 20 目筛, 用 10 倍体积的 70%乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 滤过合并滤液, 减压浓缩得到浸膏 1.86 kg。取 1.8 kg 浸膏用乙醇溶解, 用 2.7 kg 硅藻土拌样后, 分别用 45 L 醋酸乙酯、95%乙醇萃取 2 次, 萃取液减压浓缩, 得到醋酸乙酯 (407 g) 和乙醇萃取物。

醋酸乙酯萃取物 (407 g) 经聚酰胺树脂 (60~80 μ m), 以水及 30%、50%、60%、70%、95%乙醇) 梯度洗脱。经过 TCL 检测合并得到 18 个流分 Fr. 1~18。Fr. 2 (16.7 g) 经 PRP-512A 大孔吸附树脂以乙醇-水系统 (10%、30%、60%、90%、95%乙醇) 梯度洗脱, 得到 17 个流分 Fr. 2.1~2.17。Fr. 2.8 (6.9 g) 经 Sephadex LH-20 (甲醇洗脱) 分离, 通过 TLC 检测合并, 得到 4 个部分 Fr. 2.8.1~2.8.4。Fr. 2.8.3 (1.9 g) 经 Sephadex LH-20 (甲醇洗脱) 分离, 通过 TLC 合并得到 3 个部分 Fr. 2.8.3.1~2.8.3.3。Fr. 2.8.3.3 (215.9 mg) 经制备 HPLC (C_{18} , 210 nm, 46%甲醇, 8 mL/min) 纯化得到化合物 **3** (4.2 mg)。Fr. 2.13 (272.7 mg) 经制备 HPLC (C_{18} , 210 nm, 60%甲醇, 8 mL/min) 纯化得到化合物 **2** (3.8 mg)。Fr. 2.13.10 (65.3 mg) 经制备 HPLC (C_{18} , 210 nm, 40%乙腈, 3 mL/min) 纯化得到化合物 **1** (2.6 mg)。Fr. 10 (63.9 g) 经硅胶柱色谱分离 (石油醚-醋酸乙酯 50:1~1:0) 进行梯度洗脱, 得到 Fr. 10.1~10.23。其中 Fr.10.3、Fr.10.4、Fr.10.7 和 Fr.10.11 用甲醇重结晶分别得到化合物 **4** (186 mg)、**5** (70 mg)、**6** (14 g) 和 **8** (500 mg)。Fr. 10.3.1 (2.9 g) 经硅胶柱色谱 (正己烷-醋酸乙酯 70:1) 等度洗脱得到 Fr. 10.3.1.1~10.3.1.8, 其中 Fr.10.3.1.1 用甲醇重结晶得到化合物 **7** (180 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物 (甲醇), 通过 HR-ESI-MS m/z : 621.230 6 $[M+Na]^+$ (计算值 621.230 65), 可知相对分子质量为 598, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT 数据 (表 1) 确定分子式为 C₃₂H₃₈O₁₁, 不饱

和度为 14。红外光谱图显示该化合物有羟基 (3 430.46 cm^{-1}) 等特征吸收信号。

^1H -NMR 谱显示, δ_{H} 6.75 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz), 6.88 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 为苯环 ABX 系统质子信号^[9]; 2 组对称芳氢信号 δ_{H} 6.63 (2H, s), 6.46 (2H, s); 5 个甲氧基信号 δ_{H} 3.76 (3H, s), 3.74 (6H, s), 3.70 (6H, s)。 ^{13}C -NMR、DEPT 谱显示 32 个碳信号, 其中包括 11 个季碳 (δ_{C} : 153.0, 153.0, 147.6, 147.6, 147.6, 140.0, 137.0, 134.7, 133.7, 132.2 和 128.5); 3 个连氧亚甲基 (δ_{C} 71.3, 71.0 和 61.9); 1 个亚甲基 (δ_{C} 37.5); 5 个甲氧基 (δ_{C} 56.0, 56.0, 55.9, 55.9 和 55.6)。综合以上信息, 推测该化合物为四氢呋喃类木脂素结构, 且与已知化合物

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (400/100MHz, DMSO- d_6)

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1 (400/100MHz, DMSO- d_6)

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		137.0
2, 6	6.63 (2H, s)	103.2
3, 5		153.0
4		134.7
7	4.65 (1H, d, $J = 4.0$ Hz)	85.2
8	3.05 (1H, m)	53.5
9	4.13 (2H, m)	71.0
1'		132.2
2'	6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	115.2
3'		146.0
4'		147.6
5'	6.88 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	110.4
6'	6.75 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz)	118.7
7'	4.61 (1H, d, $J = 4.0$ Hz)	85.2
8'	3.05 (1H, m)	53.8
9'	3.77 (overlapped)	71.3
1''		128.5
2'', 6''	6.46 (2H, s)	106.8
3'', 5''		147.6
4''		133.7
7''	2.89 (1H, dd, $J = 6.4, 16.0$ Hz)	37.5
	2.76 (1H, dd, $J = 6.0, 14.0$ Hz)	
8''	4.16 (1H, d, $J = 2.4$ Hz)	83.2
9''	3.42 (overlapped)	61.9
4'-OCH ₃	3.76 (3H, s)	55.6
3, 5-OCH ₃	3.74 (6H, s)	55.9
3'', 5''-OCH ₃	3.70 (6H, s)	56.0

buddlenol F^[10]、(7*R*,7'*R*,7''*S*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',5''-dihydroxy-3,5,3',4''-tetramethoxy-7,9':7',9-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquiepo-lignan-7'',9''-diol^[11]进行对比, 较大的差距在于 C-4 [δ_{C} 134.7 (-1.4)], C-1'' [δ_{C} 128.5 (-0.6)], C-7'' [δ_{C} 37.5 (-36.4)], C-8'' [δ_{C} 83.2 (-6.5)] 和 C-9'' [δ_{C} 61.9 (+0.9)], 推测在 C-7'' 无羟基取代。与文献 C-5' [δ_{C} 110.4 (-3.9)], C-4' [δ_{C} 147.6 (+2)], C-3' [δ_{C} 146.0 (-0.5)] 和 C-2' [δ_{C} 115.2 (+6.6)], 推测 C-4' 为甲氧基取代, C-3' 为羟基取代。

化合物 1 的平面结构 (图 1) 通过 2D NMR 得到进一步鉴定。HMBC 谱显示 (图 2), δ_{H} 4.65 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7) 分别与 δ_{C} 137.0 (C-1), 103.2 (C-6) 相关; δ_{H} 6.63 (2H, s, H-6) 分别与 δ_{C} 153.0 (C-5), 137.0 (C-1) 相关; δ_{H} 3.74 (3H, s, 3-OCH₃) 分别与 δ_{C} 153.0 (C-3), 103.2 (C-2) 相关; δ_{H} 3.74 (3H, s, 5-OCH₃) 分别与 δ_{C} 153.0 (C-5), 103.2 (C-6) 相关; δ_{H} 4.61 (1H, d, $J = 4$ Hz, H-7') 与 δ_{C} 132.2 (C-1') 相关; δ_{H} 6.75 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6') 分别与 δ_{C} 146.0 (C-4'), 132.2 (C-1'), 85.2 (C-7') 相关; δ_{H} 6.88 (1H, d,

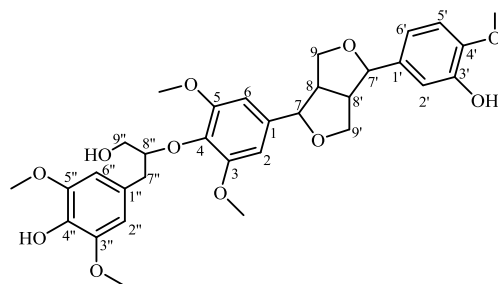


图 1 化合物 1 的结构

Fig. 1 Structure of compound 1

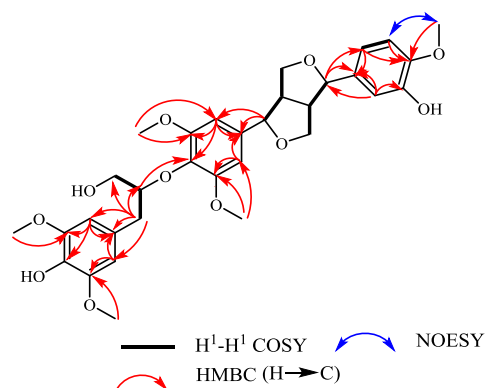


图 2 化合物 1 的 HMBC、 ^1H - ^1H COSY 和 NOESY 谱中的主要相关

Fig. 2 Key HMBC, ^1H - ^1H COSY and NOESY correlations of compound 1

$J = 2.0$ Hz, H-5') 分别与 δ_{C} 147.6.0 (C-4'), 146.0 (C-3'), 132.2 (C-1') 相关; δ_{H} 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2') 分别与 δ_{C} 146.0 (C-3'), 132.2 (C-1'), 85.2 (C-7') 相关; δ_{H} 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃) 与 δ_{C} 147.6 (C-4') 相关; δ_{H} 4.16 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8'') 与 δ_{C} 134.7 (C-4) 相关; ^1H - ^1H COSY 显示, δ_{H} 6.75 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6') 与 6.88 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5') 相关; δ_{H} 4.61 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7') 与 δ_{H} 3.05 (1H, m, H-8') 相关; δ_{H} 4.65 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7) 与 δ_{H} 3.05 (1H, m, H-8) 相关; δ_{H} 3.77 (overlapped, H-9') 与 δ_{H} 3.05 (1H, m, H-8') 相关; δ_{H} 4.13 (2H, m, H-9) 与 δ_{H} 3.05 (1H, m, H-8) 相关; NOESY 显示 (图 2), δ_{H} 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃) 与 δ_{H} 6.88 (1H, d, $J = 2$ Hz, H-5') 相关, 说明化合物 **1** 存在 3'-羟基-3,4',5,-三甲氧基-7,9',7',9-双环氧木脂结构单元。HMBC 谱显示 (图 2), δ_{H} 2.89 (1H, dd, $J = 6.4, 16$ Hz, H-7'') 分别与 δ_{C} 128.5 (C-1''), 106.8 (C-6''), 83.3 (C-8'') 和 61.9 (C-9'') 相关; δ_{H} 6.46 (2H, s, H-6'') 分别与 147.6 (C-5''), 133.7 (C-4'') 和 128.5 (C-1'') 相关; δ_{H} 3.70 (3H, s, 3''-OCH₃) 分别与 147.6 (C-3'') 和 133.7 (C-4'') 相关; δ_{H} 3.70 (3H, s, 5''-OCH₃) 分别与 147.6 (C-5'') 和 133.7 (C-4'') 相关; ^1H - ^1H COSY 显示 (图 2) δ_{H} 4.16 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8'') 分别与 2.89 (1H, dd, $J = 6.4, 16$ Hz, H-7''), 3.42 (overlapped, H-9'') 相关; 证实存在 3'',5''-二甲基-4''-羟基-苯丙醇结构且 C-8'', C-4 通过-O-相连。综上所述化合物 **1** 为新化合物, 命名为木莢红豆素。结构见图 1。

化合物 **2**: 浅黄色粉末 (甲醇), 分子式为 C₁₅H₁₀O₅, ESI-MS m/z : 269 [M-H]⁻; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 8.31 (1H, s, H-2), 7.37 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.2 (C-4), 164.8 (C-7), 162.0 (C-5), 157.5 (C-9), 154.0 (C-2), 130.2 (C-2', 6'), 122.3 (C-1'), 121.3 (C-3), 115.1 (C-3', 5'), 104.3 (C-10), 99.2 (C-6), 93.8 (C-8)。以上波谱数据与文献数据对照基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为染料木素。

化合物 **3**: 黄色粉末 (甲醇), C₁₅H₁₀O₇, ESI-MS m/z : 303 [M-H]⁻; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.48 (1H, brs, 5-OH), 9.34 (2H, s, 3, 3'-OH), 7.66 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, s,

H-8), 6.18 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.2 (C-2), 135.8 (C-3), 175.9 (C-4), 147.7 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.4 (C-8), 160.7 (C-9), 103.0 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.1 (C-2'), 145.1 (C-3'), 146.8 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上波谱数据与文献数据对照基本一致^[12], 故鉴定化合物 **3** 为槲皮素。

化合物 **4**: 白色粉末 (氯仿), C₃₀H₄₈O, ESI-MS m/z : 425 [M-H]⁻; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.69 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-29), 4.57 (1H, dd, $J = 1.2, 2.4$ Hz, H-29), 1.68 (3H, s, H-30), 1.07 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-24), 1.02 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 34.3 (C-1), 39.7 (C-2), 218.5 (C-3), 47.5 (C-4), 55.0 (C-5), 19.8 (C-6), 33.7 (C-7), 40.9 (C-8), 49.9 (C-9), 37.0 (C-10), 21.6 (C-11), 25.3 (C-12), 38.3 (C-13), 43.0 (C-14), 27.5 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.4 (C-18), 48.1 (C-19), 151.1 (C-20), 29.9 (C-21), 39.7 (C-22), 26.8 (C-23), 21.2 (C-24), 16.1 (C-25), 15.9 (C-26), 14, 6 (C-27), 18.2 (C-28), 109.5 (C-29), 19.8 (C-30)。以上波谱数据与文献数据对照基本一致^[13-14], 故鉴定化合物 **4** 为羽扇豆酮。

化合物 **5**: 白色粉末 (氯仿), C₃₀H₅₀O, ESI-MS m/z : 427 [M+H]⁺; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.18 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-12), 3.21 (1H, dd, $J = 1.6, 6.4$ Hz, H-3), 1.13 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-25), 0.87 (6H, s, H-29, 30), 0.83 (3H, s, H-28), 0.79 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 38.7 (C-1), 27.4 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.5 (C-6), 32.8 (C-7), 38.8 (C-8), 47.8 (C-9), 37.3 (C-10), 23.7 (C-11), 121.8 (C-12), 145.3 (C-13), 41.8 (C-14), 26.3 (C-15), 27.1 (C-16), 32.6 (C-17), 47.3 (C-18), 46.9 (C-19), 31.2 (C-20), 34.9 (C-21), 37.1 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 15.7 (C-25), 16.9 (C-26), 26.1 (C-27), 28.5 (C-28), 33.5 (C-29), 23.8 (C-30)。以上波谱数据与文献数据对照基本一致^[15-16], 故鉴定化合物 **5** 为 β -香树脂醇。

化合物 **6**: 白色针状结晶 (氯仿), C₃₀H₅₀O, ESI-MS m/z : 427 [M+H]⁺; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.52 (1H, dd, $J = 8.4, 3.2$ Hz, H-15), 3.40 (1H, t, $J = 2.7$ Hz, H-3), 1.09 (3H, s, H-26), 0.94 (6H,

s, H-25, 29), 0.93 (3H, s, H-24), 0.90 (6H, s, H-27, 30), 0.86 (3H, s, H-23), 0.81 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 32.4 (C-1), 25.2 (C-2), 76.4 (C-3), 37.5 (C-4), 49.1 (C-5), 18.8 (C-6), 41.3 (C-7), 39.3 (C-8), 49.4 (C-9), 38.2 (C-10), 17.6 (C-11), 33.9 (C-12), 37.6 (C-13), 158.3 (C-14), 116.9 (C-15), 37.8 (C-16), 35.9 (C-17), 48.8 (C-18), 36.8 (C-19), 28.9 (C-20), 33.2 (C-21), 35.2 (C-22), 28.3 (C-23), 22.3 (C-24), 15.4 (C-25), 26.2 (C-26), 21.4 (C-27), 30.0 (C-28), 33.2 (C-29), 30.1 (C-30)。以上波谱数据与文献数据对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 6 为蒲公英赛醇。

化合物 7: 棕黄色油状物 (氯仿), $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 。ESI-MS m/z : 391 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.25 (1H, s, 5-OH), 7.44 (5H, m, H-2'~6'), 6.64 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-1''), 5.51 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-2''), 5.41 (1H, dd, $J=12.8, 2.8$ Hz, H-2), 5.17 (1H, m, H-2'''), 3.23 (2H, m, H-1'''), 3.04 (1H, dd, $J=16.8, 12.8$ Hz, H-3), 2.83 (1H, dd, $J=16.8, 3.2$ Hz, H-3), 1.66 (6H, brs, H-4''', 5'''), 1.45 (3H, s, H-4''), 1.44 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 78.3 (C-2), 43.6 (C-3), 196.3 (C-4), 156.7 (C-5), 102.8 (C-6), 160.0 (C-7), 108.8 (C-8), 159.4 (C-9), 103.0 (C-10), 139.0 (C-1'), 126.2 (C-2'), 128.9 (C-3'), 126.1 (C-4'), 128.9 (C-5'), 128.7 (C-6'), 115.8 (C-1''), 126.1 (C-2''), 78.3 (C-3''), 28.5 (C-4''), 28.4 (C-5''), 21.6 (C-1'''), 122.6 (C-2'''), 131.3 (C-3'''), 18.0 (C-4'''), 26.0 (C-5''')。以上波谱数据与文献数据对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 7 为 mundulin。

化合物 8: 浅黄色粉末 (氯仿), $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 455 $[\text{M}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.27 (1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12), 3.22 (1H, dd, $J=11.2, 3.6$ Hz, H-3), 2.81 (1H, dd, $J=13.6, 4.4$ Hz, H-18), 1.13 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-23), 0.92 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-30), 0.77 (3H, s, H-25), 0.74 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.5 (C-1), 27.3 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.4 (C-6), 32.6 (C-7), 39.4 (C-8), 47.7 (C-9), 37.2 (C-10), 23.0 (C-11), 122.8 (C-12), 143.7 (C-13), 41.7 (C-14), 27.8 (C-15), 23.5 (C-16), 46.1 (C-17), 41.1 (C-18), 46.6 (C-19), 30.8 (C-20), 33.9 (C-21), 32.7 (C-22), 28.2 (C-23), 15.3 (C-24), 15.7 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 183.1

(C-28), 23.7 (C-29), 33.2 (C-30)。以上波谱数据与文献数据对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 8 为齐墩果酸。

4 生物活性测试

利用 CCK-8 比色法^[20]测定化合物 4~8 对肝癌 HepG2 细胞抑制率, 5-氟尿嘧啶为阳性对照药。将对数生长的 HepG2 细胞接入 96 孔板进行培养。DMSO 溶解化合物, 加入不同浓度的化合物, 每组设置 3 个重复, 培养一段时间加入 CCK-8, 在 450 nm 下用酶标仪测吸光度 (A) 值。根据公式计算抑制率, 并通过 SPSS 软件计算半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC_{50}) 值。结果显示, 化合物 7 具有较好的抑制效果, IC_{50} 值为 86.34 $\mu\text{mol/L}$, 对照药 5-氟尿嘧啶 IC_{50} 为 15.28 $\mu\text{mol/L}$ 。

$$\text{抑制率} = (A_{\text{对照}} - A_{\text{实验}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{空白}})$$

$A_{\text{对照}}$ 为对照组 (DMSO+培养基+细胞) A 值; $A_{\text{实验}}$ 为实验组 (DMSO+培养基+细胞+待测样品) A 值; $A_{\text{空白}}$ 为空白组 (DMSO+培养基) A 值

5 讨论

本研究首次对木荚红豆叶提取物的化学成分进行初步研究, 从醋酸乙酯萃取物中分离、纯化和鉴定出化合物 8 个。化合物 1 为 1 个新的四氢呋喃木脂素, 命名为木荚红豆素; 化合物 5~8 首次从红豆属中分离得到, 首次提供化合物 7 的核磁数据。化合物 4~8 进行了初步的抗肝癌活性测定, 发现化合物 7 对 HepG2 细胞有较好的抑制作用, IC_{50} 为 86.34 $\mu\text{mol/L}$ 。本研究为后续木荚红豆的药用价值研究提供了一定的理论基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 郑万均. 中国树木志 (第 2 卷) [M]. 北京: 中国林业出版社, 1985: 12.
- [2] 邸道生, 廖涵宗, 张春能, 等. 木荚红豆树人工林生态系统生产力和林木生长规律的研究 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 1991, 15(3): 60-65.
- [3] 张琳婧, 周文娟, 倪林, 等. 红豆属植物化学成分及其药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2021, 52(14): 4433-4442.
- [4] 张琳婧, 全颖萱, 李林海, 等. 红豆树枝条化学成分及抗炎活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2021, 33(4): 585-591.
- [5] 邱亚铁, 石妍, 徐会有, 等. 红豆树茎枝中黄酮类成分及其抑菌活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2018, 30(12): 2056-2062.

- [6] Ni L, Qiu Y T, Shi Y, *et al.* Chemical constituents of the roots of *Ormosia hosiei* [J]. *Chem Nat Compd*, 2019, 55(5): 972-974.
- [7] Ni L, Chen J X, Zhang X Q, *et al.* Hositisines A and B, new alkaloids from the stems of *Ormosia hosiei* Hemsl. et Wils [J]. *Nat Prod Res*, 2021, 35(13): 2184-2189.
- [8] Xu H Y, Qiu Y T, Chen J X, *et al.* Chemical constituents and their activities from the seeds of *Ormosia hosiei* [J]. *Nat Prod Commun*, 2019, 14(7): 1-4.
- [9] 吴美婷, 刘诗瑶, 黄达龙, 等. 芳樟叶的化学成分及其抗炎活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(14): 3592-3598.
- [10] J Houghton P. Lignans and neolignans from *Buddleja davidii* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(4): 819-826.
- [11] 刘祥忠, 卢茜, 何守伦, 等. 扁桃斑鸠菊中木脂素类化合物的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2020, 30(12): 738-744.
- [12] 段绪红, 张学文, 秦梦, 等. 东亚小金发藓化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(15): 3863-3868.
- [13] Puapairoj P, Naengchomnong W, Kijjoa A, *et al.* Cytotoxic activity of lupane-type triterpenes from *Glochidion sphaerogynum* and *Glochidion eriocarpum* two of which induce apoptosis [J]. *Planta Med*, 2005, 71(3): 208-213.
- [14] 钱春香, 孙丽娜, 薛璇玑, 等. 乳苣全草石油醚部位化学成分的研究 [J]. 中草药, 2017, 48(7): 1302-1305.
- [15] 董发武, 段玲慧, 饶高雄, 等. 橘叶化学成分的分离鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(21): 46-50.
- [16] Liu Z, Lin W H. Assignment of the absolute stereochemistry of an unusual diterpenoid from the mangrove plant *Excoecaria agallocha* L [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2010, doi:10.5246/jcps.2010.05.053.
- [17] 朱耀魁, 胡颖, 程妮, 等. 鸡骨香化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(10): 1231-1236.
- [18] Iinuma M, Okawa Y, Tanaka T, *et al.* Anti-oral microbial activity of isoflavonoids in root bark of *Ormosia monosperma* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(3): 889-891.
- [19] 储春霞, 黄圣卓, 梅文莉, 等. 辣木茎木脂素类和萜类化学成分及其活性研究 [J]. 中草药, 2019, 50(21): 5198-5205.
- [20] 杨建波, 高慧宇, 王雪婷, 等. 何首乌中 1 个新的木脂素酰胺类化合物 [J]. 中草药, 2021, 52(18): 5475-5482.

[责任编辑 王文倩]