

紫玉兰叶中木脂素类成分及抗炎活性研究

丁林芬¹, 刘佳^{3#}, 宋京凤¹, 雷铁¹, 聂伟¹, 宋流东^{1*}, 吴兴德^{2,4*}

1. 昆明医科大学药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500
2. 云南民族大学 民族药资源化学国家民族事务委员会-教育部重点实验室, 云南 昆明 650500
3. 昆明医科大学海源学院, 云南 昆明 650101
4. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

摘要: 目的 研究紫玉兰 *Magnolia liliflora* 叶中木脂素类化学成分及其抗炎活性。方法 采用硅胶、MCI gel、Sephadex LH-20、半制备 HPLC 等色谱方法进行分离纯化, 根据波谱数据鉴定化合物的结构; 通过测定化合物对脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS) 诱导小鼠 RAW 264.7 巨噬细胞释放炎症介质 NO 的抑制能力, 评价化合物的抗炎活性。结果 从紫玉兰 95%乙醇提取物中分离得到 16 个木脂素, 分别鉴定为 burcellin (1)、(7S*,8S*,1'S*)-3,4,1'-三甲氧基-1',6'-二氢-7,4'-环氧-8,3'-新木脂烷-8'-烯-6'-酮 (2)、(7S*,8S*,1'R*)-3,4,5,1'-四甲氧基-1',6'-二氢-7,4'-环氧-8,3'-新木脂烷-8'-烯-6'-酮 (3)、(7S*,8S*,1'S*)-3,4,5,5'-四甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮 (4)、(7S*,8S*,1'R*)-3,4,5,5'-四甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮 (5)、(7S*,8S*,1'R*)-3,4,5'-三甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮 (6)、(7R*,8S*,1'S*)-3,4-亚甲二氧基-5'-甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮 (7)、simulanol (8)、落叶松树脂醇 (9)、5'-甲氧基落叶松树脂醇 (10)、5,5'-二甲氧基落叶松树脂醇 (11)、nectandrin A (12)、nectandrin B (13)、杜仲树脂酚 (14)、丁香脂素 (15) 和松脂醇 (16)。化合物 8、10、11、13 和 16 对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞释放 NO 具有显著抑制作用, 其半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 分别为 (8.38±0.07)、(16.24±0.35)、(229.71±1.30)、(21.68±0.72)、(19.74±0.39) μmol/L。结论 化合物 2、4~6、8、10、11 和 13 为首次从木兰属植物中分离得到; 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 首次报道化合物 1 的 ¹H-和 ¹³C-NMR 数据, 并且首次报道化合物 2 和 4 的 ¹³C-NMR 数据。化合物 8、10、11、13 和 16 具有潜在的抗炎作用。

关键词: 木兰属; 紫玉兰; 木脂素; 抗炎活性; burcellin; (7S*,8S*,1'S*)-3,4,1'-三甲氧基-1',6'-二氢-7,4'-环氧-8,3'-新木脂烷-8'-烯-6'-酮; 5'-甲氧基落叶松树脂醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)13-3912-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.13.004

Lignans from leaves of *Magnolia liliflora* and their anti-inflammatory activities

DING Lin-fen¹, LIU Jia³, SONG Jing-feng¹, LEI Tie¹, NIE Wei¹, SONG Liu-dong¹, WU Xing-de^{2,4}

1. Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, School of Pharmaceutical Science, Kunming Medical University, Kunming 650500, China
2. Key Laboratory of Ethnic Medicine Resource Chemistry, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Yunnan Minzu University, Kunming, 650500, China
3. Haiyuan College, Kunming Medical University, Kunming 650101, China
4. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in Western China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To study the lignans from *Magnolia liliflora* and their anti-inflammatory activities. **Methods** Chemical constituents were separated and purified by column chromatography on silica gel, MCI gel, Sephadex LH-20, and semipreparative

收稿日期: 2022-02-11

基金项目: 云南省科技厅-昆明医科大学应用基础研究联合专项基金资助项目 (2019FE001-028); 云南省教育厅科学研究基金项目 (2021J0876); 云南省万人计划“教学名师”(宋流东) 资助项目; 云南省创新团队 (202005AE160004)

作者简介: 丁林芬 (1985—), 女, 博士, 高级实验师, 从事天然药物化学研究。E-mail: dinglinfen@kmmu.edu.cn

*通信作者: 吴兴德 (1984—), 男, 博士, 副研究员, 从事天然药物化学研究。E-mail: wuxingde@mail.kib.ac.cn

宋流东 (1966—), 男, 教授, 博士生导师, 从事天然药物化学研究。E-mail: ynsld@126.com

#共同第一作者: 刘佳 (1983—), 女, 副教授, 从事天然药物化学和药剂学研究。E-mail: 1020674159@qq.com

HPLC. The structures were characterized via spectroscopic data analysis. All isolated compounds were evaluated their inhibitory activity on lipopolysaccharide (LPS) induced nitric oxide (NO) production in RAW 264.7 macrophages. **Results** Sixteen compounds were isolated from 95% ethanol extract of *M. liliflora*. Their structures were identified as burcellin (**1**), (7*S*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4,1'-trimethoxy-1',6'-dihydro-7,4'-epoxy-8,3'-neoligna-8'-en-6'-one (**2**), (7*S*^{*},8*S*^{*},1'*R*^{*})-3,4,5,1'-tetramethoxy-1',6'-dihydro-7,4'-epoxy-8,3'-neoligna-8'-en-6'-one (**3**), (7*S*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4,5,5'-tetramethoxy-1',4'-dihydro-7,2'-epoxy-8,1'-neoligna-8'-en-4'-one (**4**), (7*S*^{*},8*S*^{*},1'*R*^{*})-3,4,5,5'-tetramethoxy-1',4'-dihydro-7,2'-epoxy-8,1'-neoligna-8'-en-4'-one (**5**), (7*R*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4,5'-trimethoxy-1',4'-dihydro-7,2'-epoxy-8,1'-neoligna-8'-en-4'-one (**6**), (7*S*^{*},8*S*^{*},1'*R*^{*})-3,4-methylenedioxy-5'-methoxy-1',4'-dihydro-7,2'-epoxy-8,1'-neoligna-8'-en-4'-one (**7**), simulanol (**8**), lariciresinol (**9**), 5'-methoxylariciresinol (**10**), 5,5'-dimethoxylariciresinol (**11**), nectandrin A (**12**), nectandrin B (**13**), medioresinol (**14**), syringaresinol (**15**), pinoresinol (**16**). Compounds **8**, **10**, **11**, **13**, and **16** displayed potent NO inhibitory activities, with IC₅₀ values of (8.38 ± 0.07), (16.24 ± 0.35), (22.71 ± 1.30), (21.68 ± 0.72), and (19.74 ± 0.39) μmol/L, respectively. **Conclusion** Compounds **2**, **4**–**6**, **8**, **10**, **11**, and **13** are isolated from the genus of *Magnolia* for the first time. All compounds were obtained from *M. liliflora* for the first time. The ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopic data of **1** was reported for the first time. In addition, the ¹³C-NMR spectroscopic data of **2** and **4** were also reported for the first time. Compounds **8**, **10**, **11**, **13**, and **16** indicate their potential anti-inflammatory effects.

Key words: *Magnolia* Linn.; *Magnolia liliflora* Desr.; lignans; anti-inflammatory activity; burcellin; (7*S*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4,1'-trimethoxy-1',6'-dihydro-7,4'-epoxy-8,3'-neoligna-8'-en-6'-one; 5'-methoxylariciresinol

紫玉兰 *Magnolia liliflora* Desr. 为木兰科 (Magnoliaceae) 木兰属 *Magnolia* Linn. 落叶灌木。产于我国福建、湖北、四川、云南, 生于海拔 300~1600 m 的山坡林缘。紫玉兰与玉兰 *M. denudata* Desr. 同为我国 2 千多年的传统花卉, 在我国大部分城市均有栽培, 并已被引种至欧美各国, 其树皮、叶和花蕾均可入药, 常用作镇痛消炎剂^[1]。据《新华本草纲要》记载, 紫玉兰具有祛风散寒, 通鼻窍的功效, 用于治疗鼻塞、鼻渊、风寒头痛、浊涕等症, 是民间药材辛夷的重要来源之一^[2]。文献报道紫玉兰中含有木脂素、生物碱、挥发油等成分^[3-5], 药理研究表明其木脂素和挥发油具有抗炎、抗氧化、抗植物致病性真菌等活性^[6-8]。基于此, 本实验对紫玉兰叶开展系统深入的化学成分研究, 灵活运用各种色谱方法从紫玉兰叶的 95% 乙醇提取物中分离得到 16 个木脂素 (图 1), 分别鉴定为 burcellin (**1**)、(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4,1'-三甲氧基-1',6'-二氢-7,4'-环氧-8,3'-新木脂烷-8'-烯-6'-酮 [(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4,1'-trimethoxy-1',6'-dihydro-7,4'-epoxy-8,3'-neoligna-8'-en-6'-one, **2**]、(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*R*^{*})-3,4,5,1'-四甲氧基-1',6'-二氢-7,4'-环氧-8,3'-新木脂烷-8'-烯-6'-酮 [(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*R*^{*})-3,4,5,1'-tetramethoxy-1',6'-dihydro-7,4'-epoxy-8,3'-neoligna-8'-en-6'-one, **3**]、(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4,5,5'-四甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮 [(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4,5,5'-tetramethoxy-1',4'-dihydro-7,2'-epoxy-8,1'-neoligna-8'-en-4'-one, **4**]、(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*R*^{*})-3,4,5,5'-四甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮 [(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*R*^{*})-3,4,5,5'-

tetramethoxy-1',4'-dihydro-7,2'-epoxy-8,1'-neoligna-8'-en-4'-one, **5**]、(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*R*^{*})-3,4,5'-三甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮 [(7*R*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4,5'-trimethoxy-1',4'-dihydro-7,2'-epoxy-8,1'-neoligna-8'-en-4'-one, **6**]、(7*R*^{*},8*S*^{*},1'*S*^{*})-3,4-亚二甲氧基-5'-甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮 [(7*S*^{*},8*S*^{*},1'*R*^{*})-3,4-methylenedioxy-5'-methoxy-1',4'-dihydro-7,2'-epoxy-8,1'-neoligna-8'-en-4'-one, **7**]、simulanol (**8**)、落叶松树脂醇 (lariciresinol, **9**)、5'-甲氧基落叶松树脂醇 (5'-methoxylariciresinol, **10**)、5,5'-二甲氧基落叶松树脂醇 (5,5'-dimethoxylariciresinol, **11**)、nectandrin A (**12**)、nectandrin B (**13**)、杜仲树脂酚 (medioresinol, **14**)、丁香脂素 (syringaresinol, **15**), 以及松脂醇 (pinoresinol, **16**)。化合物 **2**、**4**~**6**、**8**、**10**、**11** 和 **13** 为首次从木兰属植物中分离得到; 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 首次报道化合物 **1** 的 ¹H-和 ¹³C-NMR 数据, 并且首次报道化合物 **2** 和 **4** 的 ¹³C-NMR 数据。同时对化合物 **1**~**16** 进行脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS) 诱导 RAW264.7 巨噬细胞释放 NO 的抑制活性评价, 发现化合物 **8**、**10**、**11**、**13** 和 **16** 具有显著抑制作用, 其半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 分别为 (8.38 ± 0.07)、(16.24 ± 0.35)、(22.71 ± 1.30)、(21.68 ± 0.72) 和 (19.74 ± 0.39) μmol/L。

1 仪器与材料

Shimadzu UV-2700 紫外可见分光光度仪 (日本 Shimadzu 公司); Jasco P-1020 型全自动数字旋光仪

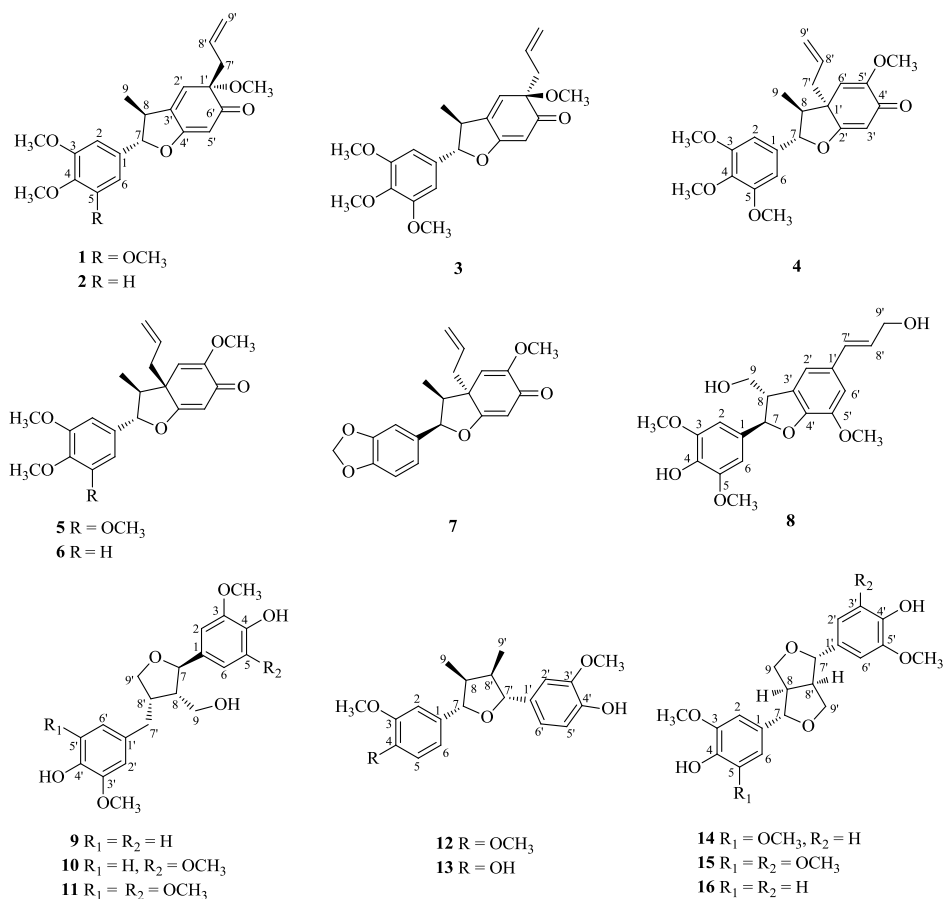


图1 化合物1~16的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—16

(日本 Jasco 公司); Thermo NICOLET iS10 中红外 (美国 Thermo 公司); Bruker Avance III 500 MHz、Avance III 600 MHz、AV 800 MHz 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Agilent 1260 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); 色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈ (Agilent 公司, 150 mm×9.6 mm, 5 μm, 美国); 柱色谱硅胶 (临沂市海洋化工厂, 100~200、200~300 目); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (临沂市海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司, 瑞典); MCI gel (CHP 20P, 75~150 μm; 日本三菱化学株式会社); 显色剂 (10% 硫酸乙醇溶液, 喷洒后适当加热); 色谱甲醇 (玉溪新蓝景化学工业有限公司); 分析甲醇 (玉溪新蓝景化学工业有限公司); 所有溶剂均为工业溶剂重蒸后使用。

药材紫玉兰于 2018 年 6 月采自云南昆明, 由中国科学院昆明植物研究所成晓副研究员鉴定为紫玉兰 *M. liliflora* Desr. 的干燥叶, 标本 (20180603m) 存放在中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

紫玉兰叶 6 kg 用 95% 乙醇浸泡提取 3 次, 每次 48 h, 合并提取液, 减压蒸馏去除有机溶剂。将提取物分散于水中, 用醋酸乙酯萃取 4 次, 回收溶剂得醋酸乙酯部分 220 g。用聚酰胺粉 (1:1.5) 拌样, 经 MCI gel 柱色谱, 用甲醇-水 (40:60→100:0) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同部分得 Fr. 1~11。Fr. 4 (2.7 g) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (8:2) 洗脱得到 Fr. 4.1~4.9。Fr. 4.4 (96 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (8:2) 洗脱得到化合物 **13** (16.8 mg)。Fr. 4.5 (76 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (8:2) 洗脱, 再经三氯甲烷-丙酮 (20:1) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 洗脱得到化合物 **8** (7.6 mg) 和 **15** (2.3 mg)。Fr. 4.7 (90 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (8:2) 洗脱, 再经三氯甲烷-丙酮 (20:1) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 洗脱得到 **12** (13 mg) 和 **14** (1.5 mg)。Fr. 5 (5.3 g) 经正相硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-丙酮 (300:1→1:1) 洗脱得到 Fr. 5.1~5.11。Fr. 5.1 (300

mg) 经正相硅胶柱色谱洗脱得到 Fr. 5.1.1~5.1.3。Fr. 5.1.2 (80 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (9:1) 洗脱, 再经石油醚-醋酸乙酯 (8:2) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 得到化合物 **10** (9.0 mg)。Fr. 5.1.3 (47 mg) 经半制备 HPLC 色谱仪 (乙腈-水 30:70, 3 mL/min) 制备得化合物 **1** ($t_R = 12.5$ min, 2.8 mg)、**2** ($t_R = 11.5$ min, 1.3 mg)、**5** ($t_R = 9.0$ min, 1.4 mg)、**6** ($t_R = 15.3$ min, 1.7 mg)。Fr. 5.6 (150 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (8:2) 洗脱, 再经石油醚-醋酸乙酯 (8:2) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 洗脱得到化合物 **4** (1.4 mg) 和 **11** (8.0 mg)。Fr. 5.9 (475 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (7:3) 洗脱得到 Fr. 5.9.1~5.9.4。Fr. 5.9.2 (144 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (9.5:0.5) 洗脱得到化合物 **7** (72.6 mg) 和 **9** (8.5 mg)。Fr. 5.9.3 (88 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (9.5:0.5) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 洗脱得到化合物 **3** (2.7 mg) 和 **15** (2.7 mg)。Fr. 5.10 (542 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (7:3), 再经三氯甲烷-丙酮 (9:1) 洗脱得到化合物 **16** (1.4 mg)。

3 抗炎活性实验

取对数生长期的 RAW 264.7 巨噬细胞接种至

96 孔板, 用 1 $\mu\text{g/mL}$ LPS 进行诱导刺激, 同时加入待测化合物处理 (终浓度从 50 $\mu\text{mol/L}$ 开始 2 倍稀释), 设空白对照组和 N^G -甲基-L-精氨酸乙酸盐 (N^G -monomethyl-L-arginine, monoacetate salt, L-NMMA) 阳性对照组, 细胞培养 24 h 后取培养基检测 NO 生成, 在 570 nm 处测定吸光度 (A) 值。剩余培养基利用 MTS 法检测细胞存活率, 排除化合物对细胞生长的影响。IC₅₀ 按 Reed&Muench 法计算。

NO 生成抑制率 = (空白对照组 A_{570} - 样品组 A_{570}) / 空白对照组 A_{570}

4 结构鉴定

化合物 **1**: 为无色油状物, $[\alpha]_{20.6}^D + 43.84$ (c 0.10, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 208 (4.58)。根据正离子 HRESIMS m/z : 409.162 2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 计算值为 409.162 2 和 ¹³C-NMR 数据推断其分子式为 C₂₂H₂₆O₆, 不饱和度为 10。IR 光谱中显示苯环 (1611、1508、1463 cm^{-1})、酮羰 (基 1730 cm^{-1})、烯烃 (1652 cm^{-1}) 等官能团信号峰。分析 ¹H- 和 ¹³C-NMR 数据 (表 1) 可知, 该化合物含有 1 个 1,3,4,5-四取代苯环 [δ_{H} 6.54 (2H, s, H-2, 6), δ_{C} 133.3 (C-1), 103.0 (C-2, 6), 153.7 (C-3, 5), 138.6 (C-4)], 1 个烯丙基

表 1 化合物 1~4 的 ¹H-NMR (CDCl₃) 数据

Table 1 ¹H-NMR (CDCl₃) data of compounds 1-4

碳位	1 (600 MHz)	2 (800 MHz)	3 (600 MHz)	4 (800 MHz)
2	6.54 (1H, s)	6.85 (1H, d, $J = 1.8$ Hz)	6.53 (1H, s)	6.57 (1H, s)
5		6.89 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)		
6	6.54 (1H, s)	6.91 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz)	6.53 (1H, s)	6.57 (1H, s)
7	5.05 (1H, brs)	5.07 (1H, overlapped)	5.05 (1H, overlapped)	5.36 (1H, brs)
8	3.05 (1H, m)	3.06 (1H, m)	3.05 (1H, m)	2.73 (1H, q, $J = 7.3$ Hz)
9	1.36 (1H, d, $J = 6.8$ Hz)	1.35 (1H, d, $J = 6.8$ Hz)	1.40 (1H, d, $J = 6.8$ Hz)	1.22 (1H, d, $J = 7.3$ Hz)
2'	6.21 (1H, s)	6.20 (1H, s)	6.21 (1H, s)	
3'				5.87 (1H, s)
5'	5.71 (1H, s)	5.69 (1H, s)	5.72 (1H, s)	
6'				5.45 (1H, s)
7a	2.53 (1H, dd, $J = 13.2, 7.5$ Hz)	2.54 (1H, dd, $J = 13.2, 7.3$ Hz)	2.52 (2H, d, $J = 7.3$ Hz)	2.30 (1H, dd, $J = 13.5, 8.0$ Hz)
7b	2.48 (1H, dd, $J = 13.2, 7.3$ Hz)	2.47 (1H, dd, $J = 13.2, 7.3$ Hz)		2.23 (1H, dd, $J = 13.5, 6.8$ Hz)
8'	5.69 (1H, m)	5.69 (1H, m)	5.70 (1H, m)	5.53 (1H, m)
9a	5.07 (2H, m)	5.06 (2H, overlapped)	5.06 (2H, overlapped)	5.03 (1H, dd, $J = 10.0, 1.3$ Hz)
9b				4.65 (1H, dd, $J = 17.0, 1.3$ Hz)
3-OCH ₃	3.88 (3H, s)	3.89 (3H, s)	3.88 (3H, s)	3.89 (3H, s)
4-OCH ₃	3.86 (3H, s)	3.90 (3H, s)	3.85 (3H, s)	3.86 (3H, s)
5-OCH ₃	3.88 (3H, s)		3.88 (3H, s)	3.89 (3H, s)
1'-OCH ₃	3.18 (3H, s)	3.18 (3H, s)	3.14 (3H, s)	
5'-OCH ₃				3.68 (3H, s)

$[\delta_{\text{H}} 2.53 (1\text{H}, \text{dd}, J = 13.2, 7.5 \text{ Hz}, \text{H}-7'\text{a}), 2.48 (1\text{H}, \text{dd}, J = 13.2, 7.3 \text{ Hz}, \text{H}-7'\text{b}), 5.69 (1\text{H}, \text{m}, \text{H}-8'), 5.07 (2\text{H}, \text{m}, \text{H}-9')]$, $\delta_{\text{C}} 45.4 (\text{C}-7')$, $131.0 (\text{C}-8')$, $119.2 (\text{C}-9')$, 1个 β 位氧取代的 α,β 不饱和酮结构单元 [$\delta_{\text{H}} 5.71 (1\text{H}, \text{s}, \text{H}-5')$, $\delta_{\text{C}} 172.3 (\text{C}-4')$, $99.6 (\text{C}-5')$, $200.0 (\text{C}-6')$], 1个三取代双键 [$\delta_{\text{H}} 6.21 (1\text{H}, \text{s}, \text{H}-2')$, $\delta_{\text{C}} 134.7 (\text{C}-2')$, $140.1 (\text{C}-3')$], 1个氧取代次甲基 [$\delta_{\text{H}} 5.05 (1\text{H}, \text{brs}, \text{H}-7)$, $\delta_{\text{C}} 93.9 (\text{C}-7)$], 1个被氧化的叔碳 [$\delta_{\text{C}} 81.5 (\text{C}-1')$], 1个次甲基 [$\delta_{\text{H}} 3.05 (1\text{H}, \text{m}, \text{H}-8)$, $\delta_{\text{C}} 42.4 (\text{C}-8)$], 1个甲基 [$\delta_{\text{H}} 1.36 (3\text{H}, \text{d}, J = 6.8 \text{ Hz}, \text{H}-9)$, $\delta_{\text{C}} 16.4 (\text{C}-9)$], 4个甲氧基 [$\delta_{\text{H}} 3.88 (6\text{H}, \text{s}, 3, 5\text{-OCH}_3)$, $\delta_{\text{H}} 3.86 (3\text{H}, \text{s}, 4\text{-OCH}_3)$, $\delta_{\text{H}} 3.18 (3\text{H}, \text{s}, 1'\text{-OCH}_3)$; $\delta_{\text{C}} 56.2 (3, 5\text{-OCH}_3)$, $60.9 (4\text{-OCH}_3)$, $54.0 (1'\text{-OCH}_3)$]. 上述核磁数据分析表明化合物**1**为苯并呋喃酮型木脂素, 其 ^1H -和 ^{13}C -NMR数据和化合物**3**相似。化合物**3**的结构通过和文献中报道的 ^1H -和 ^{13}C -NMR数据比较确定为 $(7S^*, 8S^*, 1'R^*)$ -3,4,5,1'-四甲氧基-1',6'-二氢-7,4'-环氧-8,3'-新木脂烷-8'-烯-6'-酮^[9-10]。进一步通过HMBC、HSQC、 ^1H - ^1H COSY谱(图2)分析确定化合物**1**和**3**具有相同的平面结构。ROESY谱(图2)中H-6/H-8, H-7/H-9相关, 表明化合物**1**的C-7, C-8位相对立体构型和化合物**3**一致, 其H-7和H-9均为 β 朝向。进一步分析化合物**1**和**3**的 ^{13}C NMR数据, 仅发现化合物**1**的C-1' ($\Delta\delta_{\text{C}} -0.7$)、C-6' ($\Delta\delta_{\text{C}} -0.4$)、C-7' ($\Delta\delta_{\text{C}} -0.5$)碳谱数据向高场, 其余碳谱数据高度一致, 说明C-1'的立体构型与化合物**3**相反。因此, 化合物**1**的结构鉴定为化合物**3**的C-1'差向异构体。经检索化合物**1**的结构在文献中有报道(burcellin), 然而未见波谱数据和物理常数报道^[11-12]。本研究首次利用1D和2D NMR解析并确证化合物**1**的结构, 并首次报道其 ^1H -和 ^{13}C -NMR数据。

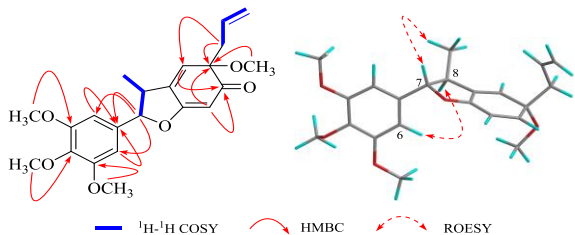


图2 化合物**1**的主要 ^1H - ^1H COSY、HMBC和ROESY相关
Fig. 2 Key ^1H - ^1H COSY, HMBC, and ROESY correlations of compound **1**

化合物**2**和**4**通过与文献报道的 ^1H -NMR数据进行对比分析, 分别鉴定为 $(7S^*, 8S^*, 1'S^*)$ -3,4,1'-三

甲氧基-1',6'-二氢-7,4'-环氧-8,3'-新木脂烷-8'-烯-6'-酮^[13]和 $(7S^*, 8S^*, 1'S)$ -3,4,5,5'-四甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮^[9], 但未见其 ^{13}C -NMR数据报道。本研究进一步利用HSQC、HMBC、 ^1H - ^1H COSY、ROESY谱图分析确证了化合物**2**和**4**的结构, 并首次报道其 ^{13}C -NMR数据(表2)。

表2 化合物**1**~**4**的 ^{13}C -NMR (CDCl_3)数据

Table 2 ^{13}C -NMR (CDCl_3) data of compounds **1-4**

碳位	1 (150 MHz)	2 (200 MHz)	3 (150 MHz)	4 (200 MHz)
1	133.3	130.0	133.4	136.5
2	103.0	108.9	103.0	101.2
3	153.7	149.5	153.7	153.6
4	138.6	149.8	138.6	137.4
5	153.7	111.1	153.7	153.6
6	103.0	119.0	103.0	101.2
7	93.9	93.9	93.9	92.8
8	42.4	42.2	42.7	44.6
9	16.4	16.1	16.3	18.9
1'	81.5	81.5	80.8	52.8
2'	134.7	134.5	134.4	181.7
3'	140.1	140.3	140.2	102.9
4'	172.3	172.4	172.2	182.5
5'	99.6	99.5	99.8	152.8
6'	200.0	200.1	199.6	108.9
7'	45.4	45.4	44.9	46.1
8'	131.0	131.1	131.0	131.7
9'	119.2	119.2	119.2	120.2
3-OCH ₃	56.2	56.0	56.2	56.3
4-OCH ₃	60.9	56.0	60.9	61.0
5-OCH ₃	56.2		56.2	56.3
1'-OCH ₃	54.0	53.9	53.6	
5'-OCH ₃				55.3

化合物**5**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 409 $[\text{M} + \text{Na}]^+$. ^1H -NMR (800 MHz, CDCl_3) δ : 6.48 (2H, s, H-2, 6), 5.83 (1H, s, H-3'), 5.55 (1H, m, H-8'), 5.43 (1H, s, H-6'), 5.18 (1H, d, $J = 9.9 \text{ Hz}$, H-7), 5.10 (1H, d, $J = 10.1 \text{ Hz}$, H-9'a), 5.02 (1H, d, $J = 17.0 \text{ Hz}$, H-9'b), 3.87 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.85 (3H, s, 4-OCH₃), 3.69 (3H, s, 5'-OCH₃), 2.55 (1H, q, $J = 6.9 \text{ Hz}$, H-8), 2.35 (1H, dd, $J = 13.5, 7.4 \text{ Hz}$, H-7'a), 2.30 (1H, dd, $J = 13.5, 6.9 \text{ Hz}$, H-7'b), 1.18 (3H, d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, H-9); ^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ : 133.3 (C-1), 103.5 (C-2, 6), 153.6 (C-3, 5), 138.6 (C-4), 91.2 (C-7), 49.5 (C-8), 8.6 (C-9), 51.0 (C-1'), 181.4 (C-2'), 102.2 (C-3', 9'), 182.9 (C-4'), 153.5 (C-5'), 107.8 (C-6'), 36.8 (C-7'), 130.9 (C-8'), 56.2 (3, 5-OCH₃), 60.9 (4-OCH₃), 55.4 (5'-OCH₃). 以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴

定化合物为 (7S*,8S*,1'R*)-3,4,5,5'-四甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮。

化合物 **6**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 379 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃) δ : 6.87 (2H, brs, H-2, 6), 6.77 (1H, brs, H-5), 5.82 (1H, s, H-3'), 5.55 (1H, m, H-8'), 5.43 (1H, s, H-6'), 5.21 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-7), 5.09 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-9'a), 5.01 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-9'b), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.89 (3H, s, 4-OCH₃), 3.69 (3H, s, 5'-OCH₃), 2.56 (1H, q, $J = 6.9$ Hz, H-8), 2.35 (1H, dd, $J = 13.6, 7.4$ Hz, H-7'a), 2.31 (1H, dd, $J = 13.6, 6.9$ Hz, H-7'b), 1.19 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-9); ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 130.0 (C-1), 109.2 (C-2), 149.4 (C-3, 4), 110.0 (C-5), 120.1 (C-6), 91.2 (C-7), 49.4 (C-8), 8.5 (C-9), 51.0 (C-1'), 181.5 (C-2'), 102.1 (C-3'), 182.9 (C-4'), 153.5 (C-5'), 107.9 (C-6'), 36.7 (C-7'), 130.9 (C-8'), 119.5 (C-9'), 56.0 (3, 4-OCH₃), 55.4 (5'-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为 (7S*,8S*,1'R*)-3,4,5'-三甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮。

化合物 **7**: 无色油状物, ESI-MS m/z 363 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.81 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.70 (1H, s, H-2), 6.69 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 5.97 (2H, s, -OCH₂O-), 5.92 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-7), 5.85 (1H, s, H-3'), 5.73 (1H, m, H-8'), 5.49 (1H, s, H-6'), 5.16 (2H, m, H-9'), 5.19 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-9'a), 5.12 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-9'b), 3.66 (3H, s, 5'-OCH₃), 2.68 (2H, m, H-7'a, 8), 2.52 (1H, dd, $J = 13.7, 6.8$ Hz, H-7'b), 0.50 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-9); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 130.5 (C-1), 106.2 (C-2), 148.0 (C-3), 147.4 (C-4), 109.1 (C-5), 118.9 (C-6), 87.3 (C-7), 44.7 (C-8), 12.1 (C-9), 54.0 (C-1'), 181.5 (C-2'), 102.1 (C-3'), 182.7 (C-4'), 152.9 (C-5'), 108.3 (C-6'), 44.0 (C-7'), 131.8 (C-8'), 120.3 (C-9'), 55.3 (5'-OCH₃), 101.3 (-OCH₂O-)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[13,15], 故鉴定化合物 **7** 为 (7R*,8S*,1'S*)-3,4-亚甲二氧基-5'-甲氧基-1',4'-二氢-7,2'-环氧-8,1'-新木脂烷-8'-烯-4'-酮。

化合物 **8**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 411 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆) δ : 6.97 (1H, s, H-2'), 6.94 (1H, s, H-6'), 6.74 (2H, s, H-2, 6), 6.52 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 6.23 (1H, td, $J = 15.8, 5.5$ Hz, H-8'), 5.54 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 3.86 (3H, s,

3'-OCH₃), 3.79 (3H, s, 2, 6-OCH₃), 4.19 (2H, d, $J = 5.6, 4.1$ Hz, H-9'a), 3.82 (2H, m, H-9'), 3.54 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ : 133.3 (C-1), 104.5 (C-2, 6), 148.7 (C-3, 5), 136.7 (C-4), 88.7 (C-7), 54.8 (C-8), 64.5 (C-9), 131.9 (C-1'), 116.0 (C-2'), 130.4 (C-3'), 148.9 (C-4'), 145.1 (C-5'), 111.7 (C-6'), 130.5 (C-7'), 128.4 (C-8'), 63.4 (C-9'), 56.6 (3', 5'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为 simulanol。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 383 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆) δ : 6.95 (1H, s, H-2), 6.80 (2H, m, H-5, 6), 6.78 (1H, s, H-2'), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.66 (2H, dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, H-6'), 4.80 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-7), 3.96 (1H, m, H-9'a), 3.87 (1H, m, H-9a), 3.79 (s, 3-OCH₃), 3.78 (s, 3'-OCH₃), 3.68 (2H, m, H-9b, 9'b); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ : 136.5 (C-1), 110.2 (C-2), 148.2 (C-3), 146.4 (C-4), 115.4 (C-5), 119.3 (C-6), 83.2 (C-7), 53.9 (C-8), 60.4 (C-9), 133.4 (C-1'), 113.0 (C-2'), 148.1 (C-3'), 145.6 (C-4'), 115.7 (C-5'), 121.9 (C-6'), 33.5 (C-7'), 43.4 (C-8'), 73.1 (C-9'), 56.2 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献中报道数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为落叶松树脂醇。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 413 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆) δ : 6.82 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 6.63 (2H, s, H-2, 6), 4.80 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7), 3.95 (1H, dd, $J = 8.2, 6.7$ Hz, H-9'a), 3.86 (1H, m, H-9a), 3.81 (6H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.70 (1H, dd, $J = 6.3, 4.2$ Hz, H-9b), 3.67 (1H, dd, $J = 8.2, 8.0$ Hz, H-9'b); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ : 135.6 (C-1), 104.0 (C-2, 6), 148.5 (C-3, 5), 135.7 (C-4), 83.4 (C-7), 53.9 (C-8), 60.4 (C-9), 133.3 (C-1'), 113.0 (C-2'), 148.2 (C-3'), 145.6 (C-4'), 115.7 (C-5'), 121.8 (C-6'), 33.5 (C-7'), 43.4 (C-8'), 73.1 (C-9'), 56.5 (3, 5-OCH₃), 56.2 (3'-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为 5'-甲氧基落叶松树脂醇。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 443 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆) δ : 6.63 (2H, m, H-2, 6), 6.51 (2H, s, H-2', 6'), 4.78 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-7), 3.95 (1H, dd, $J = 8.2, 6.7$ Hz, H-9'a), 3.85 (1H,

m, H-9a), 3.79 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.68 (2H, m, H-9b, 9'b); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ: 135.0 (C-1), 104.1 (C-2, 6), 148.5 (C-3, 5), 135.8 (C-4), 34.0 (C-7), 54.0 (C-8), 83.4 (C-9), 132.4 (C-1'), 106.9 (C-2', 6'), 135.6 (C-4), 148.6 (C-3', 5'), 73.1 (C-7'), 43.3 (C-8'), 60.4 (C-9'), 56.6 (3, 5, 3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为 5,5'-二甲氧基落叶松树脂醇。

化合物 **12**: 无色油状物, ESI-MS *m/z*: 381 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 6.83~7.00 (6H, m, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 4.50 (2H, d, *J* = 6.2 Hz, H-7), 3.88 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.87 (3H, s, 4-OCH₃), 2.23 (1H, m, H-8, 8'), 1.03 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-9), 1.04 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-9'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 134.8 (C-1), 109.8 (C-2), 148.9 (C-3), 148.5 (C-4), 110.9 (C-5), 118.6 (C-6), 87.3 (C-7), 44.4 (C-8), 13.0 (C-9), 134.2 (C-1'), 109.2 (C-2'), 146.5 (C-3'), 145.1 (C-4'), 114.2 (C-5'), 119.3 (C-6'), 87.4 (C-7'), 44.3 (C-8'), 12.9 (C-9'), 55.9 (3-OCH₃), 56.0 (4-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为 nectandrin A。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 367 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 6.96 (2H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2, 2'), 6.92 (2H, dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, H-6, 6'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 5.58 (2H, d, *J* = 6.3 Hz, H-7, 7'), 2.32 (2H, m, H-8, 8'), 1.03 (6H, d, *J* = 6.4 Hz, H-9, 9'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 134.2 (C-1), 109.2 (C-2, 2'), 146.5 (C-3, 3'), 145.0 (C-4, 4'), 114.1 (C-5, 5'), 119.3 (C-6, 6'), 87.4 (C-7, 7'), 44.3 (C-8, 8'), 12.9 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为 nectandrin B。

化合物 **14**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 411 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃) δ: 6.90 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6'), 6.82 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, H-5'), 6.58 (2H, s, H-2, 6), 4.75 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, H-7'), 4.72 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, H-7), 4.26 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.89 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.10 (2H, m, H-8, 8'), 3.90 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.91 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 132.1 (C-1), 102.7 (C-2, 6), 147.1 (C-3, 5), 134.2 (C-4), 86.1 (C-7), 54.1 (C-8), 71.9 (C-9), 132.9 (C-1'), 108.6 (C-2'), 146.7 (C-3'), 145.2 (C-4'), 114.2 (C-5'),

118.9 (C-6'), 85.8 (C-7'), 54.4 (C-8'), 71.6 (C-9'), 56.0 (3'-OCH₃), 56.4 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[22], 故鉴定化合物 **14** 为杜仲树脂酚。

化合物 **15**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 441 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.57 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.73 (2H, d, *J* = 3.3 Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.90 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.09 (2H, s, H-8, 8'), 3.89 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 132.0 (C-1, 1'), 102.6 (C-2, 2', 6, 6'), 147.1 (C-3, 3', 5, 5'), 134.2 (C-4, 4'), 86.0 (C-7, 7'), 54.3 (C-8, 8'), 71.8 (C-9, 9'), 56.3 (3, 3', 5, 5'-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[23], 故鉴定化合物 **15** 为丁香脂素。

化合物 **16**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 381 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃) δ: 6.90 (2H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2, 2'), 6.89 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6, 6'), 6.82 (2H, dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, H-5, 5'), 4.74 (2H, d, *J* = 4.2 Hz, H-7, 7'), 4.24 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.88 (2H, dd, *J* = 9.3, 3.7 Hz, H-9b, 9'b), 3.10 (2H, dd, *J* = 6.4, 4.7 Hz, H-8, 8'), 3.91 (6H, s, 3, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 132.9 (C-1, 1'), 108.6 (C-2, 2'), 146.7 (C-3, 3'), 145.2 (C-4, 4'), 114.2 (C-5, 5'), 119.0 (C-6, 6'), 85.9 (C-7, 7'), 54.2 (C-8, 8'), 71.7 (C-9, 9'), 56.0 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[23], 故鉴定化合物 **16** 为松脂醇。

4 抗炎活性结果

利用 LPS 诱导小鼠 RAW 264.7 巨噬细胞释放炎症介质 NO 模型, 对化合物 **1**~**16** 进行抗炎活性评价 (表 3)。采用 MTS 实验测试所有化合物对 RAW 264.7 细胞活力的影响, 实验结果表明所有测试化合

表 3 化合物对 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞释放炎症介质 NO 的抑制活性 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 3 Inhibitory effects of compounds on LPS-induced NO production in RAW264.7 cells ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	50 μmol·L ⁻¹ 下细胞存活率/%	IC ₅₀ /(μmol·L ⁻¹)
8	99.41 ± 1.38	8.38 ± 0.07
10	101.91 ± 0.63	16.24 ± 0.35
11	99.20 ± 1.09	22.71 ± 1.30
13	96.91 ± 0.60	21.68 ± 0.72
16	102.14 ± 2.56	19.74 ± 0.39
L-NMMA	100.24 ± 2.89	35.39 ± 1.17

物在 50 $\mu\text{mol/L}$ 浓度下对细胞生长无影响, 细胞存活率均大于 90%。进一步对化合物 **1~16** 进行 NO 生成抑制活性评价, 结果显示化合物 **8**、**10**、**11**、**13** 和 **16** 具有显著的抑制活性, 其 IC_{50} 值分别为 (8.38 \pm 0.07)、(16.24 \pm 0.35)、(22.71 \pm 1.30)、(21.68 \pm 0.72)、(19.74 \pm 0.39) $\mu\text{mol/L}$ 。其余化合物对 LPS 诱导的 RAW 264.7 巨噬细胞释放炎症介质 NO 抑制作用很弱, 其 IC_{50} 值大于 50 $\mu\text{mol/L}$ 。

5 讨论

本研究采用多种色谱方法从紫玉兰叶的 95% 乙醇提取物中分离得到 16 个木脂素类化合物, 包括 8 个苯并呋喃型木脂素 (**1~8**)、5 个四氢呋喃型木脂素 (**9~13**) 和 3 个双四氢呋喃型木脂素 (**14~16**), 丰富了紫玉兰中化合物结构类型。通过活性评价发现化合物 **8**、**10**、**11**、**13** 和 **16** 具有显著的抗炎活性, 初步阐明紫玉兰民间作为镇痛消炎剂的药效物质基础, 为进一步研究紫玉兰药效物质和促进其综合利用奠定基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 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, 1996: 140-141.
- [2] 江苏省植物研究所, 中国医学科学院药物研究所, 中国科学院昆明植物研究所. 新华本草纲要 (第一册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 58.
- [3] Iida T, Ito K. Four phenolic neolignans from *Magnolia liliflora* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(3): 763-766.
- [4] 刘婷婷, 武海波, 王文蜀, 等. 畚药紫玉兰花蕾化学成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(11): 1397-1399.
- [5] Talapatra B, Chaudhuri P K, Talapatra S K. (-)-Maglifloenone, a novel spirocyclohexadienone neolignan and other constituents from *Magnolia liliflora* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(3): 747-750.
- [6] Wang W S, Lan X C, Wu H B, et al. Lignans from the flower buds of *Magnolia liliflora* Desr [J]. *Planta Med*, 2012, 78(2): 141-147.
- [7] Wu H B, Liu T T, Zhang Z X, et al. Leaves of *Magnolia liliflora* Desr. as a high-potential by-product: Lignans composition, antioxidant, anti-inflammatory, anti-phytopathogenic fungal and phytotoxic activities [J]. *Ind Crops Prod*, 2018, 125: 416-424.
- [8] Bajpai V K, Yoon J I, Kang S C. Antioxidant and antidermatophytic activities of essential oil and extracts of *Magnolia liliflora* Desr [J]. *Food Chem Toxicol*, 2009, 47(10): 2606-2612.
- [9] Aiba C J, Fernandes J B, Gottlieb O R, et al. Neolignans from an *Aniba* species [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14(7): 1597-1604.
- [10] Wenkert E, Gottlieb H E, Gottlieb O R, et al. ^{13}C NMR spectroscopy of neolignans [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15(10): 1547-1551.
- [11] Li J, Tanaka M, Kurasawa K, et al. Lignan and neolignan derivatives from *Magnolia denudata* [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2005, 53(2): 235-237.
- [12] Kuroyanagi M, Yoshida K, Yamamoto A, et al. Bicyclo[3.2.1]octane and 6-oxabicyclo[3.2.2]nonane type neolignans from *Magnolia denudata* [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2000, 48(6): 832-837.
- [13] de H Cavalcante S, Giesbrecht A M, Gottlieb O R, et al. Lanthanide shift reagents in neolignan analysis: Revision of structure of canellin-B [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(5): 983-985.
- [14] Filho R B, Figliuolo R, Gottlieb O R. Neolignans from a *Nectandra* species [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(4): 659-662.
- [15] Nguyen T T M, Nguyen T T, Lee H S, et al. Neolignan derivatives from the flower of *Magnolia biondii* pamp. and their effects on IL-2 expression in T-cells [J]. *Nat Prod Sci*, 2017, 23(2): 119.
- [16] Zhu J X, Ren J, Qin J J, et al. Phenylpropanoids and lignanoids from *Euonymus acanthocarpus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2012, 35(10): 1739-1747.
- [17] Xie L H, Akao T, Hamasaki K, et al. Biotransformation of pinoresinol diglucoside to mammalian lignans by human intestinal microflora, and isolation of *Enterococcus faecalis* strain PDG-1 responsible for the transformation of (+)-pinoresinol to (+)-lariciresinol [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(5): 508-515.
- [18] Duh C Y, Phoebe C H Jr, Pezzuto J M, et al. Plant anticancer agents, XLII. cytotoxic constituents from *Wikstroemia elliptica* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(4): 706-709.
- [19] Ida Y, Satoh Y, Ohtsuka M, et al. Phenolic constituents of *Phellodendron amurense* bark [J]. *Phytochemistry*, 1993, 35(1): 209-215.
- [20] Morais S K R, Teixeira A F, Torres Z E D S, et al. Biological activities of lignoids from Amazon Myristicaceae species: *Virola michelii*, *V. mollissima*, *V. pavonis* and *Iryanthera juruensis* [J]. *J Braz Chem Soc*, 2009, 20(6): 1110-1118.
- [21] Hattori M, Hada S, Kawata Y, et al. New 2, 5-bis-aryl-3, 4-dimethyltetrahydrofuran lignans from the aril of *Myristica fragrans* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(8): 3315-3322.
- [22] 李玉洁, 唐浩轩, 李娟, 等. 红树植物瓶花木枝叶中化学成分研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(23): 5677-5682.
- [23] 谢章巧, 丁林芬, 王德升, 等. 山玉兰叶化学成分研究 [J]. *中草药*, 2018, 49(21): 5040-5045.

[责任编辑 王文倩]