

香榧中 1 个新的木脂素

拉目加¹, 蒙俞帆², 袁菁菁², 郭大乐³, 何达海^{1*}, 肖世基^{1,2*}

1. 西南民族大学药学与食品学院, 四川 成都 610041

2. 遵义医科大学药学院, 贵州 遵义 563006

3. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137

摘要: 目的 研究香榧 *Torreya grandis* 的化学成分。方法 采用各种类型柱色谱及半制备液相色谱进行分离纯化, 经波谱数据鉴定化合物结构, MTT 法检测化合物的肿瘤细胞毒活性。结果 从香榧树皮中分离鉴定了 4 个木脂素类化合物, 分别为 (8*R*,7*S*,8*R*)-4,4'-二羟基-3,3',5',7'-四甲氧基木脂烷-9,9'-内酯 (**1**)、桧脂素 (**2**)、扁柏脂素 (**3**) 和 traxillagenin (**4**)。结论 化合物 **1** 为新的木脂素类化合物, 命名为香榧木脂素 A; 其余化合物均为首次从香榧中分离得到。化合物 **2**~**4** 在 20 μmol/L 浓度下对 HCT-116 和 AsPC-1 癌细胞有一定的抑制作用。

关键词: 红豆杉科; 榧树属; 香榧; 木脂素; 香榧木脂素 A; 桧脂素; 扁柏脂素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)03-0765-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.03.003

One new lignan from *Torreya grandis* var. *merrillii*

LA Mujia¹, MENG Yufan², YUAN Jingjing², GUO Dale³, HE Dahai¹, XIAO Shiji^{1,2}

1. College of Pharmacy and Food, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China

2. School of Pharmacy, Zunyi Medical University, Zunyi 563006, China

3. School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

Abstract: Objective To elucidate the chemical constituents of *Torreya grandis* var. *merrillii*. **Methods** The compounds were isolated and purified using various methods, including column chromatography and semi-preparative liquid chromatography. The structures of the isolated compounds were identified through spectral data analysis. The cytotoxic activities of these compounds were assessed using the MTT assay. **Results** A total of four lignan compounds were isolated, and their structures were identified as follows: (8*R*,7*S*,8*R*)-4,4'-dihydroxy-3,3',5',7'-tetramethoxy-lignane-9,9'-lactone (**1**), savinin (**2**), hinokinin (**3**), and traxillagenin (**4**). **Conclusion** Compound **1** is a new compound named torregrandlignan A, while the remaining compounds were isolated for the first time from *T. grandis* var. *merrillii*. Compounds **2**—**4** exhibited moderated cytotoxic activity against HCT-116 and AsPC-1 cells.

Keywords: Taxaceae; *Torreya* Arn.; *Torreya grandis* Fort. var. *merrillii* Hu.; lignan; torregrandlignan A; savinin; hinokinin

香榧 *Torreya grandis* Fort. var. *merrillii* Hu. 为红豆杉科 (Taxaceae) 榧树属 *Torreya* Arn. 植物, 主要分布在我国浙江、江苏、安徽、福建、湖南、贵州东北部, 生于海拔 1400 m 以下, 温暖多雨, 黄壤、红壤、黄褐土地区^[1]。香榧在浙江诸暨及东阳等地栽培历史悠久, 经长期培育选择, 选出了种粒大、

品味佳、丰产的优良香榧类型。香榧是一种多用途的优良经济树种, 它集果用、药用、油用、材用、绿化、观赏等多种功能于一体。香榧种子为榧子, 甘、涩、平, 用于虫积腹痛、食积痞闷、便秘、痔疮、蛔虫病; 香榧根皮用于风湿肿痛^[2]。此外, 香榧的树皮蕴含着丰富的物质可提制工业用的栲胶, 香榧

收稿日期: 2024-09-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31560102); 中央高校基本科研业务费专项基金 (ZYN2024008); 科技基础资源调查专项资助 (2022FY102000) ——民族医药疫病文献辑录及其防治疫病的经验研究 (2022FY102004)

作者简介: 拉目加 (1984—), 男, 博士, 副教授, 从事藏医医药文献及藏药品质鉴定。E-mail: 931509815@qq.com

*通信作者: 肖世基 (1983—), 男, 博士, 教授, 从事天然药物化学研究。E-mail: sjxiao@zmu.edu.cn

何达海 (1980—), 男, 博士, 高级实验师, 从事天然药物化学研究。E-mail: dahaihe2007@yeah.net

木材以其独特的纹理和适中的硬度,成为造船、建筑、家具及工艺雕刻等多个领域的优质材料^[3-4]。香榧化学成分研究表明其含有挥发油、二萜类、黄酮类、酚酸类及木脂素类化合物^[4-9]。药理研究表明香榧有抗氧化、抗菌、抗病毒、抗肿瘤等生物活性^[10-14]。为了进一步的研究开发中药材香榧的化学成分,扩大香榧药用资源,本实验对香榧树皮的化学成分进行研究,从中分离纯化得到 4 个木脂素类化合物,分别鉴定为 (8*R*,7*S*,8'*R*)-4,4'-二羟基-3,3',5',7'-四甲

氧基木脂烷-9,9'-内酯 [(8*R*,7*S*,8'*R*)-4,4'-dihydroxy-3,3',5',7'-tetramethoxy-lignane-9,9'-lactone, **1**]、松脂素 (savinin, **2**)、扁柏脂素 (hinokinin, **3**) 和 traxillagenin (**4**), 结构见图 1。化合物 **1** 为新的化合物,命名为香榧木脂素 A; 其余化合物均为首次从香榧中分离得到。对人肝癌 HepG2 细胞、人结肠癌 HCT-116 细胞、人胰腺癌 AsPC-1 细胞细胞毒活性测试结果显示,化合物 **2**~**4** 在 20 μmol/L 浓度下对 HCT-116 和 AsPC-1 细胞株有一定的抑制作用。

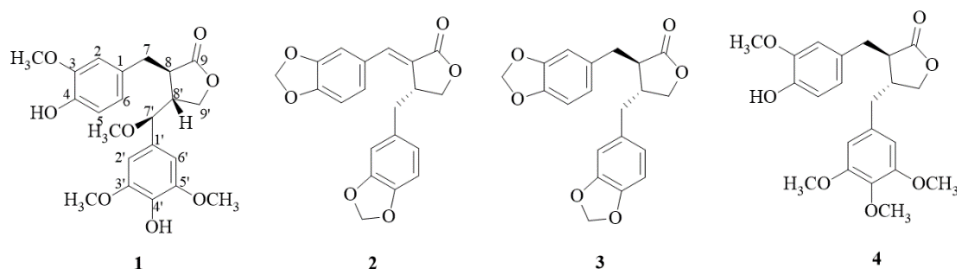


图 1 化合物 1~4 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-4

1 仪器与材料

LTQ Orbitrap XL 型质谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); Autopol III 型旋光仪 (美国 Rudolph 公司); Agilent DD2 400-MR 和 Bruker AVANCE III 600 MHz 型核磁共振仪, TMS 为内标 (美国 Agilent 公司); LC3000 型高效液相色谱仪 (中国北京创新通恒公司)。Daisogel C₁₈ HPLC 制备柱 (250 mm×30 mm, 10 μm, 日本 Daiso 填料); SP ODS-A C₁₈ HPLC 半制备柱 (250 mm×10 mm, 10 μm, 中国北京慧德易科技有限公司); 反相 C₁₈ 填料 (ODS, 日本富士硅化学株式会社); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (300~400 目, 中国青岛海洋化工); Sephadex LH-20 凝胶 (德国 Merck 公司)。盐酸阿霉素 (上海麦克林生化科技股份有限公司, 批号 C13089406)

香榧树皮于 2021 年 8 月采自遵义市务川县, 由遵义医科大学生药学教研室吴发明教授鉴定为红豆杉科榧属植物香榧 *T. grandis* Fort. var. *merrillii* Hu.。样品标本 (20210822) 保存于遵义医科大学药学院天然药物化学研究室。

2 方法

2.1 提取与分离

2.5 kg 干燥的香榧树皮粉碎之后用 90% 甲醇加热回流提取 3 次, 每次 3 h。滤过合并所得提取液, 减压浓缩得到浸膏 352 g。将浸膏分散于水中, 分别

用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次。减压浓缩得石油醚浸膏 88.4 g、醋酸乙酯浸膏 101.8 g、正丁醇浸膏 83.7 g。香榧树皮醋酸乙酯浸膏, 用 300~400 目中压硅胶柱色谱进行分离, 使用石油醚-醋酸乙酯 (100:0→35:1→10:1→9:1→7:1→5:1→4:1→3:2→1:1→2:3) 进行梯度洗脱, 分为 7 个组分 Fr. 1~7。Fr. 6 通过硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (25:75→35:65→55:45→65:35→85:15→95:5→100:0) 梯度洗脱, 得 5 个组分 Fr. 6.1~6.5。Fr. 6.2 通过 C₁₈ 色谱柱, 甲醇-水 (45:55→65:35→75:25→85:15) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 Fr. 6.2.1~6.2.5。Fr. 6.2.2 通过常压硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (400:1→200:1→20:1) 梯度洗脱, 得到 6 个组分 Fr. 6.2.2.1~6.2.2.6。Fr. 6.2.2.5 经半制备高效液相分离纯化 (甲醇-水 55:45, 3 mL/min) 得化合物 **1** (*t_R*=27.9 min, 2.5 mg)。Fr. 4 通过中压硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→35:1→10:1→3:1→1:1→2:3→1:4) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 Fr. 4.1~4.5。Fr. 4.2 经半制备高效液相梯度洗脱之后合并得到 12 个组分 Fr. 4.2.1~4.2.12。Fr. 4.2.5 经半制备高效液相纯化 (甲醇-水 60:40, 2 mL/min) 得到化合物 **4** (*t_R*=29.9 min, 11.2 mg)。Fr. 4.2.9 半制备高效液相纯化 (乙腈-水 70:30, 2 mL/min) 得到化合物 **2** (*t_R*=

16.8 min, 6.8 mg)。Fr. 4.2.10 经半制备高效液相纯化(甲醇-水 72:28, 1.5 mL/min)得到化合物 3 ($t_R=10.1$ min, 5.0 mg)。

2.2 MTT 实验

MTT 实验参考文献方法^[5]。将处于对数生长期细胞以 3×10^3 个/孔的密度接种于 96 孔板, 在 37 °C、5% CO₂ 细胞培养箱中培养 24 h, 然后每孔加入 100 μ L 浓度 20 μ mol/L 的不同药物, 各组均为 5 个复孔。继续培养 48 h 之后每孔加入 20 μ L 浓度为 5 mg/mL MTT, 继续在 37 °C、5% CO₂ 培养箱中培养 2~4 h。吸弃上清液, 每孔加入 150 μ L 的 DMSO, 置于摇床上避光低速震荡 20 min, 使结晶充分溶解。盐酸阿霉素设置为阳性对照。用酶标仪在 490 nm 处测定各孔吸光度 (A) 值, 并计算细胞存活率。

$$\text{细胞存活率} = A_{\text{给药}} / A_{\text{对照}}$$

2.3 电子圆二色谱 (electronic circular dichroism, ECD) 计算方法^[15]

使用 Conflex 8 软件在 MMFF94S 力场下对化合物进行构象搜索。所有相对能量在 0~21.0 kJ/mol 的几何构象通过 Gaussian 16 软件均在 B3LYP/6-31G (d,p) 气相和 WB97XD/DGDZVP 甲醇中进行优化。再在甲醇中使用 CAM-B3LYP/DGDZVP 水平进行 TD-DFT 理论计算。通过加权每种几何构象的玻尔兹曼分布率获得 ECD 光谱。使用 SpecDis 1.71 软件通过统计玻尔兹曼权重汇总单个构象的 ECD 谱得到化合物的计算 ECD 谱。

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 1 为无色胶状物; $[\alpha]_D^{20} + 36.8$ (c 0.14, 甲醇); UV (甲醇) λ_{max} (log ϵ) 214.97 (1.49), 280.0 (0.34) nm; 红外光谱显示 1 770 cm^{-1} 处有羰基伸缩振动。HR-ESIMS 给出其准分子离子峰 m/z 441.150 3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{Na}^+$: 441.152 0), 确定其分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6$, 有 10 个不饱和度。¹H-NMR (表 1) 和 HSQC 显示有 2 个叔氢信号 δ_{H} 2.46 (1H, m) 和 δ_{H} 2.60 (1H, m), 1 组仲氢信号 δ_{H} 2.66 (1H, dd, $J=13.8, 8.6$ Hz) 和 2.76 (1H, dd, $J=13.8, 4.8$ Hz), 4 个甲氧基信号 δ_{H} 3.11 (3H, s), 3.74 (3H, s), 3.82 (6H, s), 1 个连氧的叔氢信号 δ_{H} 3.73 (1H, d, $J=8.1$ Hz), 1 组连氧的仲氢信号 δ_{H} 4.17 (1H, dd, $J=9.4, 7.5$ Hz) 和 4.37 (1H, dd, $J=9.4, 5.5$ Hz), 2 个活泼氢信号 δ_{H} 5.51 (1H, s) 和 5.56 (1H, s), 2 个重叠的芳香氢信号 δ_{H}

表 1 化合物 1 的核磁数据 (600/150 MHz, CDCl₃)
Table 1 NMR data of compound 1 (600/150 MHz, CDCl₃)

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		129.3
2	6.41 (d, $J=2.0$ Hz)	110.8
3		146.7
4		144.4
5	6.76 (d, $J=8.0$ Hz)	113.8
6	6.47 (dd, $J=8.0, 2.0$ Hz)	121.9
7	2.76 (dd, $J=13.8, 4.8$ Hz) 2.66 (dd, $J=13.8, 8.6$ Hz)	35.1
8	2.60 (m)	43.8
9		179.0
1'		129.7
2', 6'	6.24 (s)	103.1
3', 5'		147.1
4'		134.3
7'	3.73 (d, $J=8.1$ Hz)	84.0
8'	2.46 (m)	45.9
9'	4.37 (dd, $J=9.4, 5.5$ Hz) 4.17 (dd, $J=9.4, 7.5$ Hz)	68.8
3-OCH ₃	3.75 (s)	55.6
3', 5'-OCH ₃	3.82 (s)	56.2
7'-OCH ₃	3.11 (s)	56.8
4-OH	5.56 (s)	
4'-OH	5.51 (s)	

6.24 (2H, s), 1 组苯环上的 ABX 自旋系统氢信号 δ_{H} 6.41 (1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.47 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz), 6.76 (1H, d, $J=8.0$ Hz)。¹³C-NMR 结合 HSQC 谱图显示化合物 1 有 22 个碳信号, 包括 1 个仲碳信号 δ_{C} 35.1, 2 个叔碳信号 δ_{C} 43.8 和 45.9, 4 个甲氧基碳信号 δ_{C} 55.6, 56.2, 56.2, 56.8, 1 个连氧的仲碳信号 δ_{C} 68.8, 1 个连氧的叔碳信号 δ_{C} 84.0, 10 个芳香区碳信号 δ_{C} 103.1, 110.8, 113.8, 121.9, 129.3, 129.7, 134.3, 144.4, 146.7, 147.1, 1 个羰基碳信号 δ_{C} 179.0。从以上波谱数据推测化合物 1 有 2 个苯环, 其中 1 个苯环有对称性, 1 个苯环为 1,3,4-三取代。仔细分析 NMR 数据推测化合物 1 为 9,9'-内酯型木脂素类化合物^[16]。HMBC 谱(图 2)中 H-9' (δ_{H} 4.17 和 4.37) 和 C-9 (δ_{C} 1179) 有相关, 可以确定 9,9'-内酯环的存在, HMBC 谱中 H-7 (δ_{H} 2.66 和 2.76) 和 C-1 (δ_{C} 129.3), C-2 (δ_{C} 110.8), C-6 (δ_{C} 121.9), C-9 (δ_{C} 179.0) 有相关, 可以确定 1,3,4-三取代苯环连接在 C-7 上, 3-OCH₃ (δ_{H} 3.75) 和 C-3 (δ_{C} 146.7) 有相关, 可以确定 C-3 上有甲氧基存在, 4-OH (δ_{H} 5.56) 和 C-3 (δ_{C}

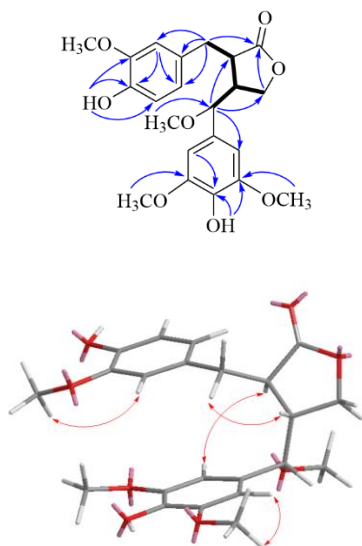


图 2 化合物 1 的关键 ^1H - ^1H COSY (—)、HMBC (—) 和 NOESY (—) 相关

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

146.7), C-4 (δ_{C} 144.4), C-5 (δ_{C} 113.8) 有相关, 可以确定 C-4 上有羟基存在。HMBC 谱中 H-7' (δ_{H} 3.73) 和 C-8 (δ_{C} 43.8), C-9' (δ_{C} 68.8), C-2' (δ_{C} 103.1) 有相关, 7'-OCH₃ (δ_{H} 3.11) 和 C-7' (δ_{C} 84.0) 有相关, 可以确定 C-7' 上有甲氧基存在, -OCH₃ (δ_{H} 3.82) 和 C-3' (C-5') (δ_{C} 147.1) 有相关, 4'-OH (δ_{H} 5.51) 和 C-3' (C-5') (δ_{C} 147.1), C-4' (δ_{C} 134.3), 有相关, 可以确定 C-3' 和 C-5' 上有甲氧基存在, C-4' 上有羟基存在。至此化合物平面结构得到确定。NOESY 谱 (图 2) 中 H-8 和 H-6' 有相关, H-8' 和 H-7 有相关, 说明内酯环上的取代为反式。进一步通过 H-7' 和 H-8' 的邻位偶合常数 $J = 8.1$ Hz 和文献报道^[17] 对比得出化合物的相对构型。为了进一步确定化合物 1 的绝对构型, 采用 [B3LYP/6-311G (d, p), MeOH] 水平上的密度泛函理论 (DFT) 进行其 ECD 计算, 结果显示化合物 1 的 (7*R*, 7'*S*, 8'*R*) 理论计算 ECD 谱与实验测试的 CD 光谱有一致的 Cotton 效应 (图 3), 从而确定化合物 1 的绝对构型为 (8*R*, 7'*S*, 8'*R*)-4, 4'-二羟基-3, 3', 5', 7'-四甲氧基木脂烷-9, 9'-内酯。经检索确定化合物 1 为新化合物, 命名为香榧木脂素 A (torregrandlignan A)。

化合物 2: 浅黄色胶状物, ESI-MS m/z : 375 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.48 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-7), 7.07 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 7.03 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5),

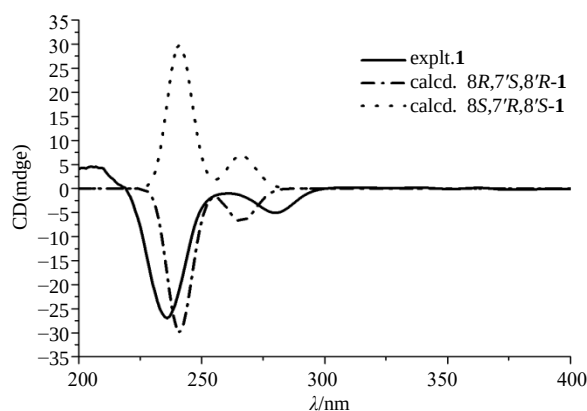


图 3 化合物 1 的实验 CD 与计算 ECD 谱图

Fig. 3 Experimental CD and calculated ECD spectra of compound 1

6.73 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.63 (1H, dd, $J = 7.8, 1.7$ Hz, H-6'), 6.04 (2H, s, -OCH₂O-), 5.92, 5.93 (各 1H, d, $J = 1.4$ Hz, -OCH₂O-), 4.25 (2H, m, H-9'), 3.73 (1H, m, H-8'), 2.98 (1H, dd, $J = 14.2, 4.5$ Hz, H-7'), 2.58 (1H, dd, $J = 14.2, 10.1$ Hz, H-7'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 172.6 (C-9), 149.2 (C-4), 148.3 (C-3), 147.9 (C-3'), 146.5 (C-4'), 137.3 (C-7), 131.5 (C-1'), 128.1 (C-1), 126.2 (C-8), 125.7 (C-6), 122.1 (C-6'), 109.2 (C-2'), 108.8 (C-2), 108.6 (C-5), 108.5 (C-5'), 101.7 (-OCH₂O-), 101.1 (-OCH₂O-), 69.5 (C-9'), 40.1 (C-8'), 37.7 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[17], 鉴定化合物 3 为桉脂素。

化合物 3: 浅黄色胶状物, ESI-MS m/z : 377 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.72 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.62 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.59 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6'), 6.45 (2H, overlapped, H-2', 6), 5.93 (4H, overlapped, 2 $\times$ -OCH₂O-), 4.12 (1H, dd, $J = 9.1, 6.7$ Hz, H-9'), 3.85 (1H, dd, $J = 9.1, 6.9$ Hz, H-9'), 2.98 (1H, dd, $J = 14.1, 5.0$ Hz, H-7'), 2.83 (1H, dd, $J = 14.1, 7.3$ Hz, H-7'), 2.41~2.61 (4H, overlapped, H-7, 8, 8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 178.5 (C-9), 147.9 (C-3), 147.8 (C-3'), 146.5 (C-4), 146.3 (C-4'), 131.6 (C-1), 131.3 (C-1'), 122.2 (C-6), 121.6 (C-6'), 109.4 (C-5'), 108.8 (C-2), 108.4 (C-5), 108.3 (C-2'), 101.0 (2 $\times$ -OCH₂O-), 71.2 (C-9'), 46.5 (C-8), 41.3 (C-8'), 38.4 (C-7), 34.8 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[18], 鉴定化合物 3 为扁柏脂素。

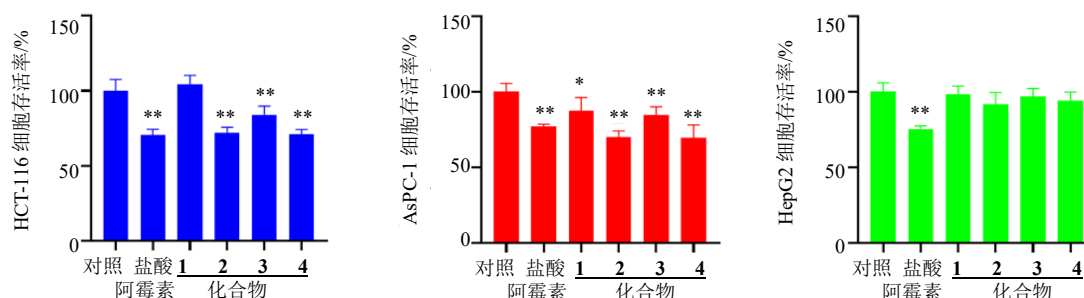
化合物 4: 浅黄色胶状物, ESI-MS m/z : 403

$[M+H]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.63 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.57 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.15 (2H, s, H-2', 6'), 4.17 (1H, dd, $J = 9.1, 6.9$ Hz, H-9), 3.89 (1H, dd, $J = 9.1, 7.1$ Hz, H-9), 3.80 (6H, s, 3, 4'-OCH₃), 3.78 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 2.96 (1H, dd, $J = 14.0, 5.3$ Hz, H-7'), 2.89 (1H, dd, $J = 14.0, 6.8$ Hz, H-7'), 2.45~2.62 (4H, overlapped, H-7, 8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 178.8 (C-9), 153.3 (C-3', 5'), 146.7 (C-3), 144.5 (C-4), 136.6 (C-4'), 133.7 (C-1'), 129.4 (C-1), 122.0 (C-6),

114.0 (C-5), 111.4 (C-2), 105.4 (C-2', 6'), 71.3 (C-9'), 60.9 (4'-OCH₃), 56.0 (3', 5'-OCH₃), 55.8 (3-OCH₃), 46.5 (C-8'), 40.9 (C-8), 38.9 (C-7), 34.5 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[19-20], 鉴定化合物 **4** 为 traxillagenin。

3.2 细胞毒活性

采用 MTT 法检测了分离得到的木脂素类化合物 **1**~**4** 对 HepG2 细胞、HCT-116 细胞、AsPC-1 细胞的增殖抑制作用。活性测试结果显示化合物 **2**~**4** 在 20 $\mu\text{mol/L}$ 时对 HCT-116 和 AsPC-1 细胞有一定的抑制作用 (图 4)。



与对照组比较: * $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ 。

* $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ vs control group.

图 4 化合物对 HCT-116、AsPC-1、HepG2 细胞活力的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 5$)

Fig. 4 Effects of compounds on cells viability of HCT-116, AsPC-1 and HepG2 ($\bar{x} \pm s, n = 5$)

4 讨论

本研究从香榧树皮中分离鉴定了 4 个木脂素类化合物, 其中化合物 **1** 为新的木脂素类化合物, 其余化合物均为首次从香榧中分离得到。4 个木脂素类化合物均为 9,9'-内酯型木脂素类即双苄基丁内酯型木脂素, 此类型化合物广泛存在于胡椒科、柏科、松科、大戟科中, 红豆杉科中较为少见, 具有多种生物活性特别是抗肿瘤细胞毒性, 通过 ECD 的方法可以鉴定此类化合物的绝对构型^[21-22]。本研究对分离的 9,9'-内酯型木脂素的体外肿瘤细胞毒活性实验表明化合物对 HCT-116 和 AsPC-1 癌细胞有一定抑制作用, 其他方面的活性还有待进一步研究。

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 (第七卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1978: 459.
- [2] 张惠源, 张志英. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994: 156.
- [3] 赵敏. 香榧的栽培技术浅析 [J]. 南方农业, 2008, 2(1): 58-59.
- [4] 段芳芳, 贾晓会, 贾姗姗, 等. 香榧叶的化学成分及生物活性研究 [J]. 中草药, 2018, 49(20): 4791-4797.
- [5] Yang Z Y, Luo W L, Yang Z W, et al. Diterpenoids from *Torreya grandis* and their cytotoxic activities [J]. *Phytochemistry*, 2024, 221: 114036.
- [6] He Z Y, Zhu H D, Li W L, et al. Chemical components of cold pressed kernel oils from different *Torreya grandis* cultivars [J]. *Food Chem*, 2016, 209: 196-202.
- [7] Galli B, Gasparrini F, Lanzotti V, et al. Grandione, a new heptacyclic dimeric diterpene from *Torreya grandis* Fort [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55(37): 11385-11394.
- [8] 周大铮, 易杨华, 毛士龙, 等. 香榧假种皮中的木脂素成分 [J]. 药学报, 2004, 39(4): 269-271.
- [9] 周大铮, 易杨华, 毛士龙, 等. 香榧假种皮的二萜类成分 [J]. 中草药, 2002, 33(10): 877-879.
- [10] Saeed M K, Deng Y L, Dai R J, et al. Appraisal of antinociceptive and anti-inflammatory potential of extract and fractions from the leaves of *Torreya grandis* Fort ex. Lindl [J]. *J Ethnopharmacol*, 2010, 127(2): 414-418.
- [11] Duan F F, Jia S S, Yuan K. Antitumor effects and mechanism of *n*-butanol fraction from aril of *Torreya grandis* in H₂₂ mice [J]. *Pharmacogn Mag*, 2017, 13(51):

- 351-357.
- [12] Feng T, Hu Z S, Song S Q, *et al.* The antioxidant and tyrosinase inhibition properties of essential oil from the peel of Chinese *Torreya grandis* Fort [J]. *RSC Adv*, 2019, 72(9): 42360-42366.
- [13] Shi H M, Wang H D, Wang M Y, *et al.* Antioxidant activity and chemical composition of *Torreya grandis* cv. Merrillii seed [J]. *Nat Prod Commun*, 2009, 4(11): 1565-1570.
- [14] Cui J J, Li W J, Wang C L, *et al.* Antimicrobial abietane-type diterpenoids from *Torreya grandis* [J]. *Phytochemistry*, 2022, 201: 113278.
- [15] Ju F, Kuang Q X, Li Q Z, *et al.* Aureonitol analogues and orsellinic acid esters isolated from *Chaetomium elatum* and their antineuroinflammatory activity [J]. *J Nat Prod*, 2021, 84(12): 3044-3054.
- [16] Fischer J, Reynolds A J, Sharp L A, *et al.* Radical carboxylation approach to lignans. Total synthesis of (–)-arctigenin, (–)-matairesinol, and related natural products [J]. *Org Lett*, 2004, 6(9): 1345-1348.
- [17] da Silva R, Pedersoli S, Lacerda V Jr, *et al.* Complete assignments of ^1H and ^{13}C NMR spectral data for benzylidenbenzyl butyrolactone lignans [J]. *Magn Reson Chem*, 2005, 43(11): 966-969.
- [18] Parreira R L T, Costa E S, Heleno V C G, *et al.* Evaluation of lignans from *Piper cubeba* against *Schistosoma mansoni* adult worms: A combined experimental and theoretical study [J]. *Chem Biodivers*, 2019, 16(1): e1800305.
- [19] Pettit G R, Meng Y H, Gearing R P, *et al.* Antineoplastic agents. 522. *Hernandia peltata* (malaysia) and *Hernandia nymphaeifolia* (republic of Maldives) [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(2): 214-220.
- [20] Jang Y P, Kim S R, Kim Y C. Neuroprotective dibenzylbutyrolactone lignans of *Torreya nucifera* [J]. *Planta Med*, 2001, 67(5): 470-472.
- [21] Teponno R B, Kusari S, Spiteller M. Recent advances in research on lignans and neolignans [J]. *Nat Prod Rep*, 2016, 33(9): 1044-1092.
- [22] Fan D S, Zhou C Y, Chen C Y, *et al.* Lignans from the genus *Piper* L. and their pharmacological activities: An updated review [J]. *Fitoterapia*, 2023, 165: 105403.

[责任编辑 王文倩]