

红花八角茎叶中 1 个新的木脂素类化合物

王艳艳¹, 丁梦祥⁴, 杨 丽⁴, 朱紫含⁴, 蔡晟桐⁴, 姜佳恩⁴, 朱慕蓉⁴, 窦敏航⁴, 曹 亮⁴, 王贻琳^{3*}, 耿剑亮^{2*}

1. 江苏联合职业技术学院连云港中医药分院, 江苏 连云港 222007

2. 广东药科大学中药学院, 广东 广州 510006

3. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700

4. 中药制药过程控制与智能制造技术全国重点实验室 江苏康缘药业股份有限公司, 江苏 连云港 222001

摘要: 目的 对红花八角 *Illicium dunnianum* 干燥地上部分茎叶中木脂素类成分进行研究。方法 综合运用 AB-8、硅胶、ODS、Sephadex LH-20 等柱色谱和制备、半制备液相等多种色谱方法进行分离纯化, 并根据化合物的理化性质和核磁共振波谱数据进行准确的结构鉴定。结果 从红花八角茎叶 70%乙醇提取物中分离鉴定 9 个木脂素类化合物, 分别为 (7*S*,8*R*)-4,5,9,9'-四羟基-3-甲氧基-4',7-环氧-8,3'-新木脂素-9-*O*-(4-乙酰基)- α -*L*-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃木糖苷 (1)、(7*R**,8*R**)-4,7,9,9'-四羟基-3,5,3'-三甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素 (2)、(7*R**,8*R**)-7,9,9'-三羟基-3,3',5'-三甲氧基-4-*O*- β -*D*-葡萄糖基-8-*O*-4'-新木脂素 (3)、rourinoside (4)、(7*S**,8*R**)-5-甲氧基二氢去氢二愈创木基醇-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (5)、(7*S**,8*R**)-uro lignoside (6)、(7*S**,8*R**)-二氢去氢二愈创木基醇-9-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (7)、(7*S**,8*R**)-二氢去氢二愈创木基醇-9'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (8)、异落叶松脂素-9'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (9)。结论 化合物 1 为新的木脂素, 命名为八角木脂素 Q (illiciumlignan Q), 化合物 2、4、5、8 与 9 为首次从八角属中分离化合物, 3、6 与 7 为首次从红花八角中分离化合物。

关键词: 红花八角茎叶; 木脂素; 八角木脂素 Q; (7*R**,8*R**)-4,7,9,9'-四羟基-3,5,3'-三甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素; 异落叶松脂素-9'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253 - 2670(2025)24 - 8888 - 08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.24.003

A new lignan from stems and leaves of *Illicium dunnianum*

WANG Yanyan¹, DING Mengxiang⁴, YANG Li⁴, ZHU Zihan⁴, CAI Shengtong⁴, JIANG Jiaen⁴, ZHU Murong⁴, DOU Minhang⁴, CAO Liang⁴, WANG Yinlin³, GENG Jianliang²

1. Lianyungang TCM Branch of Jiangsu Union Technical Institute, Lianyungang 222007, China

2. School of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

3. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

4. State Key Laboratory of Control and Intelligent Manufacturing Technology for Chinese Medicine Pharmaceutical Process, Jiangsu Kanion Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang 222001, China

Abstract: Objective To study the lignans from the dried stems and leaves of *Illicium dunnianum*. **Methods** Separation and purification were carried out by comprehensively applying various chromatographic methods such as AB-8, silica gel, ODS, Sephadex LH-20 column chromatography, and preparative, semi-preparative liquid chromatography. Moreover, the structures were identified based on the physicochemical properties and nuclear magnetic resonance spectroscopy data of the compounds. **Results** A total of nine lignans were isolated and identified from the 70% ethanol extract of the stems and leaves of *I. dunnianum*, including (7*S*,8*R*)-4,5,9,9'-

收稿日期: 2025-10-31

基金项目: 2024 广东省医学科学基金项目 (A2024561); 2025 广东省中医药局科研项目 (20251215); 江苏省卫生健康职业技术教育研究项目: 药物制剂公共实训基地产业化实践探索与教育研究 (WJ202404)

作者简介: 王艳艳, 女, 河北唐山人, 硕士研究生, 副教授, 主要从事药剂学、中药效应物质基础等方面的教学与研究。

E-mail: wy8127@163.com

***通信作者:** 王贻琳, 女, 博士, 助理研究员, 研究方向为中药药理学。E-mail: ylwang1212@icmm.ac.cn

耿剑亮, 男, 博士, 副教授, 研究方向为中药及天然药物活性成分。E-mail: gengjianliang8521@126.com

tetrahydroxy-3-methoxy-4',7'-epoxy-8,3'-neoligan-9-*O*-(4-acetyl)- α -*L*-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-xylopyranoside (**1**), (7*R**,8*R**)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,5,3'-trimethoxy-8-*O*-4'-neolignan (**2**), (7*R**,8*R**)-7,9,9'-trihydroxy-3,3',5'-trimethoxy-4-*O*- β -*D*-glucosyl-8-*O*-4'-neolignan (**3**), rourinoside (**4**), (7*S**,8*R**)-5-methoxydihydrodehydrodiconiferyl alcohol-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**5**), (7*S**,8*R**)-urolignoside (**6**), (7*S**,8*R**)-dihydro-dehydrodiconiferyl alcohol-9-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**7**), (7*S**,8*R**)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9'-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**8**), isolariciresinol-9'-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**9**), respectively. **Conclusion** Compound **1** was a new lignan (illiciumlignan Q), **2**, **4**, **5**, **8**, and **9** were isolated from *Illicium* for the first time, and **3**, **6**, and **7** were isolated from *I. dunnianum* for the first time.

Key words: stems and leaves of *Illicium dunnianum* Tutch.; lignan; illiciumlignan Q; (7*R**,8*R**)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,5,3'-trimethoxy-8-*O*-4'-neolignan; isolariciresinol-9'-*O*- β -*D*-glucopyranoside

红花八角 *Illicium dunnianum* Tutch. 是五味子科 (Schisandraceae) 八角属 *Illicium* L. 植物^[1], 是中国特有的植物, 主要分布于福建、湖南、广东、广西、香港、贵州和四川等地, 常生长于海拔 400~1 000 m 的山地沟谷、荫湿常绿阔叶林中^[2]。红花八角性温, 味苦、辛, 归肝经, 具有散瘀消肿、祛风止痛的功效, 常以根、树皮入药, 民间外用治疗风湿疼痛、跌打损伤、挫伤骨伤等^[3]。文献显示, 红花八角主要含有倍半萜类^[4]、苯丙素类^[5-6]、酚苷类^[7]、黄酮类^[3]、三萜、挥发油^[8]等化学成分。

现代药理学研究证明, 红花八角提取物及其有效成分具有多种药理活性。红花八角根茎醇提取物具有良好的中枢-外周双重镇痛、解除胃肠道平滑肌痉挛以及抗炎作用, 并且能够对抗免疫抑制剂的抑制作用, 对机体的免疫机能发挥保护和调节作用^[9]。此外, 有研究显示, 从红花八角中分离得到的大花八角醇长期治疗能够产生抗抑郁作用^[5]。当前关于红花八角的研究多集中于根和树皮, 针对其叶片的探讨尚不多见。课题组前期对红花八角茎叶的化学成分进行了比较系统的研究, 分别从其 70% 乙醇提取物经大孔树脂 50% 乙醇洗脱部位中分离得到 12 个化合物 (包括 1 个新的类胡萝卜素衍生物)^[10], 30% 乙醇洗脱部位中分离得到 5 个化合物 (包括 1 个新的酚酸类化合物)^[11]。为了丰富红花八角茎叶的化学多样性, 本实验对红花八角茎叶 70% 乙醇提取物经 HP-20 大孔吸附树脂 30% 乙醇洗脱部位进行了系统的化学成分研究, 从中共分离鉴定 9 个木脂素类化合物, 分别为 (7*S*,8*R**)-4,5',9,9'-四羟基-3-甲氧基-4',7'-环氧-8,3'-新木脂素-9-*O*-(4-乙酰基)- α -*L*-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃木糖苷 [(7*S*,8*R**)-4,5',9,9'-tetrahydroxy-3-methoxy-4',7'-epoxy-8,3'-neoligan-9-*O*-(4-acetyl)- α -*L*-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-xylopyranoside, **1**]、(7*R**,8*R**)-4,7,9,9'-四羟基-3,5,3'-三甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素 [(7*R**,8*R**)-4,7,9,9'-

tetrahydroxy-3,5,3'-trimethoxy-8-*O*-4'-neolignan, **2**]、(7*R**,8*R**)-7,9,9'-三羟基-3,3',5'-三甲氧基-4-*O*- β -*D*-葡萄糖基-8-*O*-4'-新木脂素 [(7*R**,8*R**)-7,9,9'-trihydroxy-3,3',5'-trimethoxy-4-*O*- β -*D*-glucosyl-8-*O*-4'-neolignan, **3**]、rourinoside (**4**)、(7*S**,8*R**)-5-甲氧基二氢去氢二愈创木基醇-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(7*S**,8*R**)-5-methoxydihydrodehydrodiconiferyl alcohol-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **5**]、(7*S**,8*R**)-urolignoside (**6**)、(7*S**,8*R**)-二氢去氢二愈创木基醇-9-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(7*S**,8*R**)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **7**]、(7*S**,8*R**)-二氢去氢二愈创木基醇-9'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(7*S**,8*R**)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9'-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **8**]、异落叶松脂素-9'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (isolariciresinol-9'-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **9**)。其中化合物 **1** 为新的苯骈呋喃型木脂素, 命名为八角木脂素 Q (illiciumlignan Q), 化合物 **2**、**4**、**5**、**8** 与 **9** 为首次从八角属中分离得到, 化合物 **3**、**6** 与 **7** 为首次从红花八角中分离得到。

1 仪器与材料

Brucker AVANCE 600 型/400 型核磁共振仪 (德国 Brucker 公司), Waters Snapt G2 mass spectrometer 高分辨质谱仪 (美国 Waters 公司), Shimadzu 分析高效液相色谱 (岛津 LC-6AD 系列泵配紫外检测器)、Shimadzu 半制备型高效液相色谱 (日本岛津公司), P2000 型旋光测定仪。JASCOV-550 型紫外-可见光谱仪 (日本 Jasco 公司), FT/IR-480 plus 红外光谱仪 (KBr 压片)。分析高效液相色谱柱为 Phenomenex Gemini (C₁₈, 250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m), 制备高效液相色谱柱为 C₁₈ 柱 (250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m, Nacalai tesque Inc., 日本)。Sephadex LH-20 填料 (Amersham Biosciences 公司), AB-8 大孔树脂 (天津允开树脂科技有限公司), 反相 ODS 填料 (Merck 公司), 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂) 和 Toyo-pearl

HW-40 填料 (Toyo Soda MFG)。D/L-木糖和 D/L-鼠李糖 (上海源叶生物科技有限公司, 批号 S11037、B21172, 质量分数 >98%)。

红花八角茎叶于 2019 年购买自贵州省黔西县, 由黑龙江中医药大学匡海学教授鉴定为五味子科八角属植物红花八角 *I. dunnianum* Tutcher 的茎叶, 药材标本 (2019ID001) 保存于广东药科大学中药学院。

2 提取与分离

取红花八角茎叶 10.0 kg, 用 10 倍量 70% 乙醇回流提取 3 次, 每次 1.5 h, 合并提取液 (245 L), 减压回收乙醇, 喷干得红花八角茎叶干膏粉 1.4 kg。将得到的总提物用适量水分散后, 经 AB-8 大孔吸附树脂柱色谱, 用水、30%、50% 和 95% 乙醇梯度洗脱, 得到 4 个洗脱部位: 水洗脱部位 (ID-1, 850 g)、30% 乙醇洗脱部位 (ID-2, 220 g)、50% 乙醇洗脱部位 (ID-3, 160.1 g) 和 95% 乙醇洗脱部位 (ID-4, 91.2 g)。取 30% 乙醇水洗脱部分 ID-2 (155.0 g) 进行硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0、95:5、90:10、85:15、80:20、60:40、50:50、0:100) 梯度洗脱得到 15 个馏份 Fr. 2A~2G。再经过硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20、

Toyopearl HW-40 及制备、半制备 HPLC 等方法分离纯化对 Fr. 2B 与 Fr. 2D 进行进一步分离, 其中, 在 Fr. 2D7C 中得到化合物 **1** (298.7 mg, $t_R=12.5$ min, 35% 甲醇-水), 在 Fr. 2B2A 中得到化合物 **2** (6.3 mg, $t_R=8.3$ min, 30% 甲醇-水), 在 Fr. 2D4D 中得到化合物 **3** (96.5 mg, $t_R=10.2$ min, 20% 乙腈-水)、**4** (34.2 mg, $t_R=12.1$ min, 20% 乙腈-水) 和 **5** (10.0 mg, $t_R=14.6$ min, 20% 乙腈-水), 在 Fr. 2D4F 中得到化合物 **6** (8.9 mg, $t_R=9.6$ min, 40% 甲醇-水) 和 **9** (16.9 mg, $t_R=13.5$ min, 40% 甲醇-水) 以及在 Fr. 2D7E 中得到化合物 **7** (8.7 mg, $t_R=7.7$ min, 40% 甲醇-水) 和 **8** (82.6 mg, $t_R=10.6$ min, 40% 甲醇-水)。

3 糖的绝对构型的确定

3.1 单糖对照品的衍生化试验

参考文献方法^[12], 对标准糖 (D/L-Xyl 和 D/L-Rha) 进行衍生化反应, 反应过程见图 1。取单糖对照品混合物 (各 0.5 mg), 加入左旋半胱氨酸甲酯 (*L*-cysteine methyl ester, 1 mg) 和吡啶 (1 mL), 置于 60 °C 下反应 1 h。再加入邻甲苯异硫氰酸酯 (*o*-tolyl isothiocyanate, 1 μ L), 继续在 60 °C 下反应 1 h。反应完成后混合物直接作为供试品溶液, 进行 HPLC 分析。

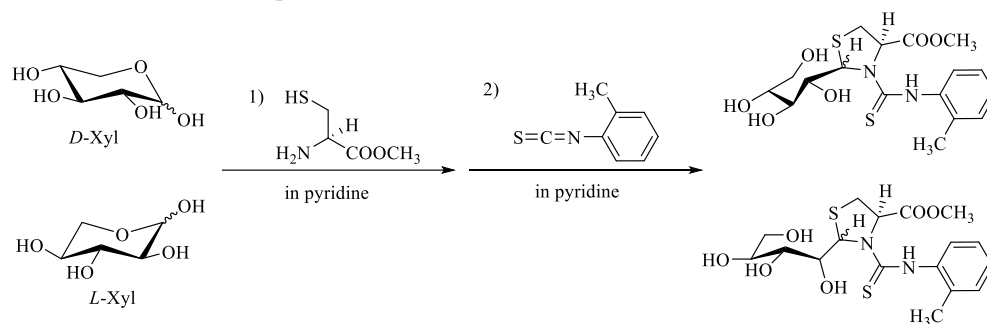


图 1 醛糖与左旋半胱氨酸甲酯和邻异硫氰酸酯的反应

Fig. 1 Reaction of aldoses with *L*-cysteine methyl ester and *o*-tolyl isothiocyanate

3.2 化合物 1 的水解反应及衍生化反应

取化合物 **1** (约 1 mg), 加入 2 mol/L HCl (2 mL), 置于 80~90 °C 水浴中反应 1 h。将混合物蒸干, 加入 1 mL 水混悬, 再加入等体积的水饱和的氯仿萃取。取水层蒸干, 用与单糖对照品一样的方法进行衍生化反应, 得到化合物 **1** 的 HPLC 供试品溶液。HPLC 分析条件: 将对照品和化合物 **1** 的衍生物在相同的条件下进行 HPLC 分析 (色谱柱: Cosmosil 5C₁₈-MS-II (250 mm×4.6 mm., 5 μ m, Nacalai Tesque Inc.) 流动相为 25% 乙腈 (0.1% 甲酸); 体积流量: 0.8 mL/min; 柱温 35 °C; 进样量 5 μ L; 检测波长 250 nm; 检测时间 40 min; 柱后清洗:

90% 乙腈 (0.1% 甲酸) 冲洗 10 min。

3.3 保留时间对比

单糖对照品衍生物保留时间: *L*-Rha: $t_R=35.5$ min; *D*-Rha: $t_R=19.1$ min; *D*-Xyl: $t_R=24.9$ min; *L*-Xyl: $t_R=23.2$ min。化合物 **1** 水解后单糖衍生物保留时间: 峰 1: $t_R=24.9$ min; 峰 2: $t_R=35.5$ min, 确定了化合物结构中所含有的糖基的绝对构型为 *D*-Xyl 和 *L*-Rha, 实验结果见图 2。

4 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定型粉末, $[\alpha]_D^{25}-15.73$ (c 0.48, MeOH), HR-ESI-MS 正离子模式下给出准分子离子峰 m/z 689.242 1 $[M+Na]^+$ (计算值 689.242 1), 确

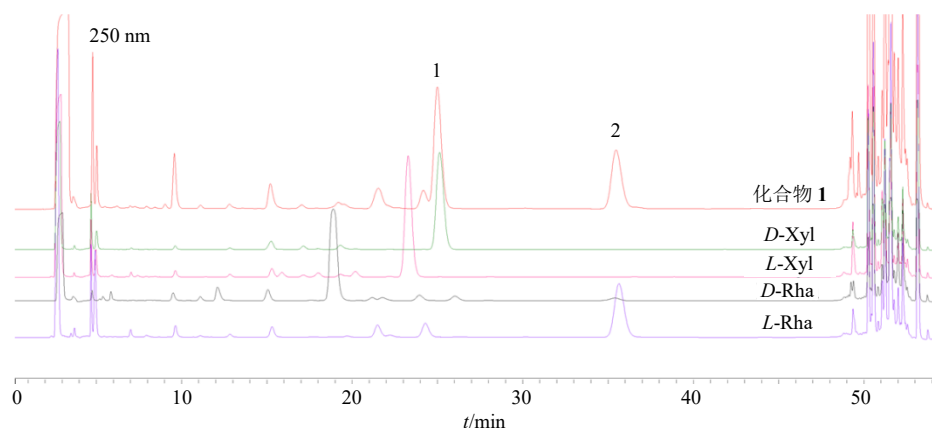


图 2 化合物 1 的糖基衍生物与单糖标准品衍生物 HPLC 对比图

Fig. 2 HPLC chromatographs for glycosyl derivatives of compound 1 and monosaccharide standard derivatives

定该化合物的分子式为 $C_{32}H_{42}O_{15}$ ，不饱和度为 12。

化合物 1 的 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) 图谱，显示 1 组 1,2,3,5-四取代苯环质子信号 [δ_H 6.61 (2H, brs, H-2', 6')]; 1 组 1,2,4-三取代苯环质子信号 [δ_H 7.02 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.87 (1H, dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5)]; 2 个次甲基质子信号 [δ_H 5.56 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 3.58 (1H, m, H-8)]; 2 个连氧亚甲基质子信号 [δ_H 4.06 (2H, m, H₂-9), 3.57 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H₂-9')]; 2 个亚甲基质子信号 [δ_H 2.59 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H₂-7'), 1.81 (2H, m, H₂-8')]; 1 个甲基质子信号 [δ_H 2.01 (3H, s, H₃-8'')]; 1 个甲氧基质子信号 [δ_H 3.85 (3H, s, 3-OCH₃)]; 2 个糖端基质子信号 [δ_H 5.32 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-1'''), 4.41 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'')].

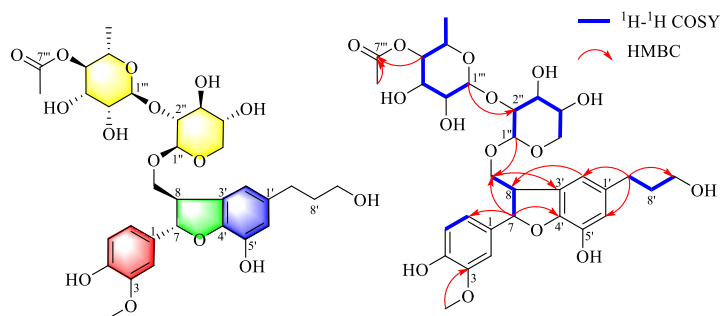
^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) 结合 DEPT-135 图谱中共给出 32 个碳信号，除 11 个糖区碳信号 (δ_C 103.6, 101.4, 79.2, 78.0, 75.7, 72.2, 71.5, 70.3, 67.7, 67.1, 17.8) 外，还包括 2 个甲基碳信号 (δ_C 56.5, 21.1); 4 个亚甲基碳信号 (δ_C 71.9, 62.2, 35.7, 32.7); 7 个次甲基碳信号 (δ_C 119.8, 117.1, 116.4, 116.1, 110.9, 89.3, 53.5) 和 8 个季碳信号 (δ_C 172.8, 149.0, 147.3, 146.6, 142.0, 136.8, 134.6, 129.2)。

在 1H - 1H COSY 谱中可见 H-7/H-8/H-9, H-7/H-8'/H-9' 相关，HMBC 谱中可见 H-7'/C-2', C-6', C-9'; H-2'/C-8; H-9/C-3'; H-7/C-2, C-9, C-4' 以及 3-OCH₃/C-3 相关，结合化合物 1 的核磁数据 (表 1) 与文献报道的已知化合物基本一致^[13]，不同之处在于 C-4''' 位发生乙酰基化反应，结合 HMBC 图谱显示的相关 H-4'''/C-7''', H₃-8'''/C-7''' 确定了乙酰基的取代位置 (图 3)。进一步经糖水水解衍生化实验表

表 1 化合物 1 的 1H -和 ^{13}C -NMR 数据 (600/100 MHz, CD_3OD)

Table 1 1H - and ^{13}C -NMR data of 1 (600/100 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_C	δ_H
1	134.6	
2	110.9	7.02 (d, $J = 1.9$ Hz)
3	149.0	
4	147.3	
5	116.1	6.78 (d, $J = 8.3$ Hz)
6	119.8	6.87 (dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz)
7	89.3	5.56 (d, $J = 6.6$ Hz)
8	53.5	3.58 (overlapped)
9	71.9	4.06 (overlapped)
1'	136.8	
2'	117.1	6.61 (brs)
3'	129.2	
4'	142.0	
5'	146.6	
6'	116.4	6.61 (brs)
7'	32.7	2.59 (t, $J = 7.6$ Hz)
8'	35.7	1.81 (overlapped)
9'	62.2	3.57 (t, $J = 6.4$ Hz)
1''	103.6	4.41, (d, $J = 7.0$ Hz)
2''	78.0	3.45 (d, $J = 7.4$ Hz)
3''	79.2	3.48, (d, $J = 8.6$ Hz)
4''	71.5	3.53 (overlapped)
5''	67.1	3.22 (dd, $J = 11.5, 9.7$ Hz)
		3.90 (d, $J = 6.5$ Hz)
1'''	101.4	5.32, (d, $J = 1.7$ Hz)
2'''	70.3	3.89 (overlapped)
3'''	72.2	3.97 (dd, $J = 3.4, 1.7$ Hz)
4'''	75.7	4.89 (d, $J = 9.7$ Hz)
5'''	67.7	4.12 (overlapped)
6'''	17.8	0.86 (d, $J = 6.2$ Hz)
7'''	172.8	
8'''	21.1	2.01 (s)
3-OCH ₃	56.5	3.85 (s)

图 3 化合物 1 的结构及关键的 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关Fig. 3 Structure of compound 1 and key ^1H - ^1H COSY and HMBC correlations

明化合物 1 所含 2 个糖基分别为 *D*-Xyl 和 *L*-Rha (图 2), 结合糖端基质子耦合常数确定木糖的相对构型为 β , 由鼠李糖 3 位和 5 位碳的化学位移 $\text{C-3}''$ 和 $\text{C-5}''$ 确定其为 α 构型。HMBC 给出远程相关信号 $\text{H-1}''/\text{C-2}''$ 与 $\text{H-1}''/\text{C-9}$ (图 3), 确定鼠李糖基与木糖 $\text{C-2}''$ 位相连, 木糖基与 C-9 位相连。

通过耦合常数 $J_{7,8} = 5.6 \text{ Hz}$ 确定其 7,8 位为反式, CD 图谱 (图 4) 在 226 nm (-0.42) 处显示负 Cotton 效应, 在 240 nm ($+0.65$), 290 nm ($+1.07$) 处显示正 Cotton 效应, 表明 7,8 位的绝对构型为 $7S,8R$ ^[13]。综上数据, 归属了化合物 1 的全部碳氢信号 (表 1)。经 SciFinder 网络检索, 未见相关报道, 表明化合物 1 为 1 个新的苯并呋喃型木脂素, 鉴定为 $(7S,8R)$ -4,5',9,9'-四羟基-3-甲氧基-4',7-环氧-8,3'-新木脂素-9-*O*-(4-乙酰基)- α -*L*-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃木糖苷。

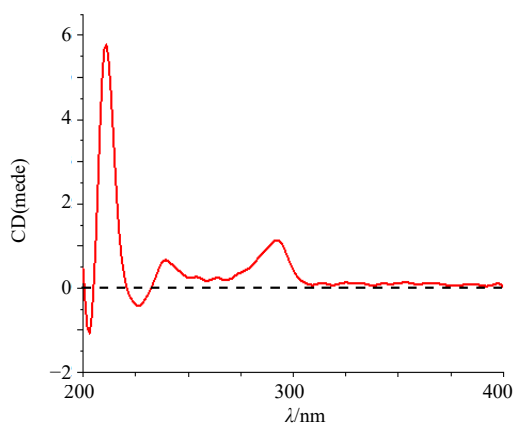


图 4 化合物 1 的 CD 图谱

Fig. 4 Circular dichroism (CD) spectrum of compound 1

化合物 2: 无色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 431.168 3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 431.168 2), 确定分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8$, 不饱和度为 8。 ^1H -NMR (400 MHz,

CD_3OD) δ : 6.82 (1H, d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, H-2'), 6.70 (2H, s, H-2, 6), 6.67 (1H, m, H-6'), 4.81 (1H, d, $J = 5.4 \text{ Hz}$, H-7), 4.31 (1H, dd, $J = 9.5$, 5.4 Hz, H-8), 3.80 (6H, s, 3, 5- OCH_3), 3.78 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.77 (1H, m, H-9a), 3.55 (1H, t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, H-9'), 3.50 (1H, dd, $J = 5.4$, 12.0 Hz, H-9b), 2.60 (1H, t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, H-7'), 1.80 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 151.7 (C-3'), 148.9 (C-3, 5), 147.2 (C-4'), 137.9 (C-1'), 136.6 (C-4), 133.3 (C-1), 121.7 (C-6'), 119.4 (C-5'), 113.9 (C-2'), 105.6 (C-2, 6), 86.4 (C-8), 74.3 (C-7), 62.3 (C-9, 9'), 56.7 (3, 5- OCH_3), 56.4 (3'- OCH_3), 35.6 (C-8'), 32.7 (C-7'). 以上氢谱、碳谱核磁数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 2 为 $(7R^*,8R^*)$ -4,7,9,9'-四羟基-3,5,3'-三甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素, 其结构见图 5。

化合物 3: 无色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 593.221 1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 593.221 0), 确定分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_{13}$, 不饱和度为 9。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.08 (1H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-3), 7.02 (1H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, H-2), 6.85 (1H, dd, $J = 8.0$, 1.6 Hz, H-6), 6.47 (2H, s, H-2', 6'), 4.89 (1H, d, $J = 5.1 \text{ Hz}$, H-7), 4.82 (1H, d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, H-1'), 4.13 (1H, m, H-8), 3.82 (1H, m, H-9a), 3.81 (1H, m, H-9'a), 3.79 (3H, s, 3- OCH_3), 3.73 (6H, s, 3', 5'- OCH_3), 3.61 (1H, m, H-9'b), 3.52 (1H, m, H-6''), 3.51 (1H, m, H-9b), 3.48 (1H, m, H-2''), 3.45 (1H, m, H-5''), 3.38 (1H, m, H-3'', H-4''), 2.57 (1H, t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-7'), 1.76 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 154.3 (C-3', 5'), 150.4 (C-5), 147.1 (C-4), 139.9 (C-4'), 137.4 (C-1), 134.6 (C-1'), 120.7 (C-2), 117.5 (C-3), 112.3 (C-6), 106.8 (C-2', 6'), 102.9 (C-1'), 87.2 (C-8), 78.1 (C-3'), 77.8 (C-5'), 74.9 (C-2'), 73.7 (C-7), 71.3 (C-4'), 62.5 (C-9'), 62.1 (C-

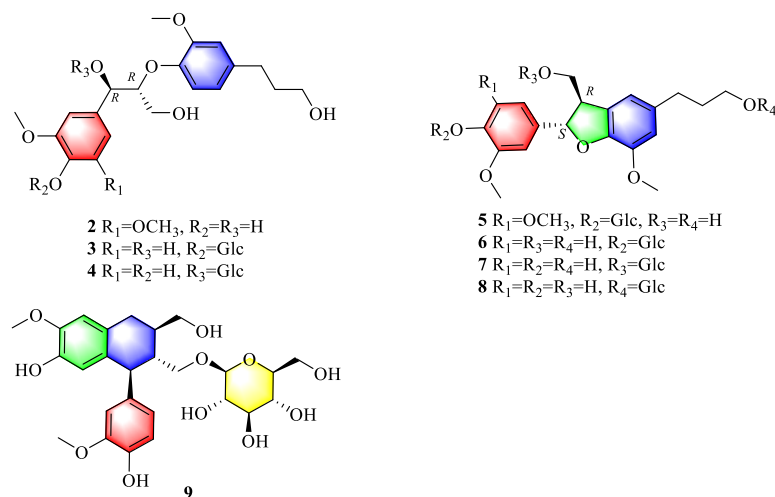


图 5 化合物 2~9 的结构

Fig. 5 Structures of compounds 2—9

6'), 61.3 (C-9), 56.7 (3-OCH₃), 56.2 (3', 5'-OCH₃), 35.4 (C-8'), 33.4 (C-7)。以上氢谱、碳谱核磁数据与文献报道的基本一致^[15], 故鉴定化合物 3 为 (7*R**,8*R**)-7,9,9'-三羟基-3,3',5'-三甲氧基-4-*O*-β-*D*-葡萄糖基-8-*O*-4'-新木脂素, 结构见图 5。

化合物 4: 无色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 593.221 1 [M+Na]⁺ (计算值 593.221 0), 确定分子式为 C₂₇H₃₈O₁₃, 不饱和度为 9。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.08 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.75 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.57 (2H, s, H-2', 6'), 6.09 (1H, dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, H-6), 5.13 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-7), 4.60 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 4.26 (1H, m, H-8), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.85 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.75 (1H, m, H-6''), 3.57 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.32 (3H, m, H-2''~4''), 3.18 (2H, m, H-5'', 9), 2.65 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-7'), 1.89 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 153.4 (C-3', 5'), 147.7 (C-3), 146.4 (C-4), 139.4 (C-4'), 133.5 (C-1'), 131.0 (C-1), 120.4 (C-6), 114.8 (C-5), 111.6 (C-2), 105.9 (C-2', 6'), 104.1 (C-1''), 86.1 (C-8), 81.4 (C-7), 77.2 (C-3''), 76.9 (C-5''), 74.7 (C-2''), 70.5 (C-4''), 61.6 (C-6''), 61.2 (C-9), 60.2 (C-9), 55.7 (3', 5'-OCH₃), 55.5 (3-OCH₃), 34.6 (C-8), 32.5 (C-7)。其氢谱、碳谱核磁数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 4 为 rourinoside, 结构见图 5。

化合物 5: 无色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 575.210 3 [M+Na]⁺ (计算值 575.210 4), 确定化合物分子式为 C₂₇H₃₆O₁₂, 不饱和度为 10。在 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.73 (2H, s, H-2,6), 6.70 (2H, s,

H-2', 6'), 5.55 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-7), 4.86 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.86 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz, H-6'a), 3.80 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.74 (1H, dd, $J = 11.4, 5.6$ Hz, H-9a), 3.73 (1H, dd, $J = 12.0, 3.6$ Hz, H-6'b), 3.55 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.48 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 3.46 (1H, dd, $J = 11.4, 6.0$ Hz, H-9b), 3.45 (1H, m, H-8), 3.44 (1H, m, H-5''), 3.39 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-3''), 3.34 (1H, t, $J = 5.2$ Hz, H-4''), 2.62 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7'), 1.80 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 154.4 (C-3, 5), 147.4 (C-4'), 145.3 (C-3'), 140.3 (C-1), 137.2 (C-1'), 135.6 (C-4), 129.4 (C-5'), 117.9 (C-6'), 114.2 (C-2'), 105.2 (C-1''), 104.4 (C-2, 6), 88.5 (C-7), 78.3 (C-3''), 77.8 (C-5''), 75.7 (C-2''), 71.3 (C-4''), 65.1 (C-9), 62.5 (C-6''), 62.2 (C-9'), 57.0 (3, 5-OCH₃), 56.8 (3'-OCH₃), 55.8 (C-8), 35.8 (C-8'), 32.9 (C-7')。其核磁数据与文献报道的基本一致^[17], 故鉴定化合物 5 为 (7*S**,8*R**)-5-甲氧基二氢去氢二愈创木基醇-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷, 结构见图 5。

化合物 6: 无色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 545.198 9 [M+Na]⁺ (计算值 545.199 9), 确定化合物分子式为 C₂₆H₃₄O₁₁, 不饱和度为 10。在 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.13 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.01 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, H-6), 6.72 (2H, s, H-2', 6'), 5.55 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-7), 4.88 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃), 3.74 (1H, dd, $J = 11.2, 5.6$ Hz, H-9a), 3.58 (1H, dd, $J = 11.2, 4.2$ Hz, H-6'a),

3.54 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-9'), 3.46 (1H, dd, $J = 11.2$, 6.4 Hz, H-9b), 3.45 (1H, m, H-8), 3.40 (1H, dd, $J = 11.2$, 2.4 Hz, H-6''b), 3.33 (1H, m, H-5''), 3.28 (1H, m, H-4''), 3.25 (1H, m, H-3''), 3.16 (1H, m, H-2''), 2.62 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7'), 1.80 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 150.9 (C-3), 147.6 (C-4), 147.5 (C-4'), 145.3 (C-3'), 138.3 (C-1), 137.1 (C-1'), 129.6 (C-5'), 119.4 (C-5), 118.0 (C-6), 117.9 (C-6'), 114.1 (C-2'), 111.1 (C-2), 102.8 (C-1''), 88.4 (C-7), 78.2 (C-3''), 77.8 (C-5''), 74.9 (C-2''), 71.3 (C-4''), 65.1 (C-9), 62.5 (C-6''), 62.2 (C-9'), 56.8 (3'-OCH₃), 56.7 (3-OCH₃), 55.7 (C-8), 35.8 (C-7'), 32.9 (C-8'). 其核磁数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为 (7S*,8R*)-urologinside, 结构见图 5。

化合物 **7**: 无色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 545.199 7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 545.199 9), 确定化合物分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 10。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, $J = 8.0$, 1.6 Hz, H-6), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.72 (2H, s, H-2', 6'), 5.58 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 4.35 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.88 (1H, dd, $J = 11.2$, 4.2 Hz, H-6''a), 3.86 (1H, dd, $J = 11.0$, 6.8 Hz, H-9a), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.75 (1H, dd, $J = 11.0$, 6.0 Hz, H-9b), 3.73 (1H, dd, $J = 11.2$, 2.4 Hz, H-6''b), 3.55 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.40 (1H, m, H-8), 3.33 (1H, m, H-5''), 3.28 (1H, m, H-4''), 3.25 (1H, m, H-3''), 3.16 (1H, m, H-2''), 2.62 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7'), 1.80 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-3), 147.4 (C-4, 4'), 145.2 (C-3'), 136.9 (C-1'), 134.6 (C-1), 129.6 (C-5'), 119.7 (C-6), 118.2 (C-6'), 116.0 (C-5), 114.0 (C-2'), 110.7 (C-2), 104.2 (C-1''), 89.2 (C-7), 78.2 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.1 (C-2''), 72.3 (C-9), 71.6 (C-4''), 62.7 (C-6''), 62.2 (C-9'), 56.7 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 53.3 (C-8), 35.8 (C-8'), 32.9 (C-7')。上述核磁数据与文献报道的基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为 (7S*,8R*)-二氢去氢二愈创木基醇-9'-O- β -D-吡喃葡萄糖, 结构见图 5。

化合物 **8**: 无色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 545.198 7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 545.199 9), 确定化合物分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 10。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.94 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.82 (1H, dd, $J = 8.0$, 2.0 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.74 (2H, s, H-2', 6'), 5.48 (1H, d, $J = 6.4$ Hz,

H-7), 4.24 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.75 (1H, dd, $J = 10.8$, 7.2 Hz, H-9a), 3.58 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-9'), 3.57 (1H, dd, $J = 11.2$, 4.2 Hz, H-6''a), 3.46 (1H, dd, $J = 10.8$, 7.4 Hz, H-9b), 3.46 (1H, m, H-8), 3.39 (1H, dd, $J = 11.2$, 2.4 Hz, H-6''b), 3.32 (1H, m, H-5''), 3.29 (1H, m, H-4''), 3.26 (1H, m, H-3''), 3.15 (1H, m, H-2''), 2.62 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7'), 1.9 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 147.4 (C-3), 145.8 (C-4, 4'), 143.5 (C-3'), 135.2 (C-1'), 133.2 (C-1), 128.2 (C-5'), 118.1 (C-6), 116.4 (C-6'), 114.5 (C-5), 112.6 (C-2'), 108.9 (C-2), 102.9 (C-1''), 87.3 (C-7), 76.5 (C-3''), 76.3 (C-5''), 73.5 (C-2''), 70.0 (C-4''), 68.3 (C-9'), 63.3 (C-9), 61.1 (C-6''), 55.1 (3'-OCH₃), 54.7 (3-OCH₃), 53.8 (C-8), 34.3 (C-8'), 31.3 (C-7')。其核磁数据与文献比对基本一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为 (7S*,8R*)-二氢去氢二愈创木基醇-9'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷, 结构见图 5。

化合物 **9**: 棕黄色粉末, HR-ESI-MS 给出 m/z 721.322 8 $[2\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 721.322 4), 确定化合物分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 10。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.77 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.73 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, brs, H-2), 6.61 (1H, dd, $J = 8.1$, 1.9 Hz, H-6'), 6.16 (1H, brs, H-5), 4.11 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.07 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-7'), 4.05 (1H, dd, $J = 10.2$, 2.4 Hz, H-9'a), 3.82 (1H, dd, $J = 12.0$, 2.4 Hz, H-6''a), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.79 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.76 (1H, dd, $J = 11.2$, 4.0 Hz, H-9a), 3.71 (1H, dd, $J = 11.2$, 6.3 Hz, H-9b), 3.64 (1H, dd, $J = 12.0$, 5.4 Hz, H-6''b), 3.35 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3''), 3.26 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4''), 3.23 (1H, dd, $J = 10.2$, 3.6 Hz, H-9'b), 3.20 (1H, m, H-2''), 3.17 (1H, m, H-5''), 2.84 (1H, dd, $J = 16.0$, 10.4 Hz, H-7a), 2.79 (1H, dd, $J = 16.0$, 6.0 Hz, H-7b), 2.08 (1H, m, H-8), 1.85 (1H, tt, $J = 10.8$, 3.6, 2.4 Hz, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 148.9 (C-3'), 147.2 (C-3), 145.8 (C-4), 145.2 (C-4), 138.7 (C-1'), 134.4 (C-6), 129.1 (C-1), 123.1 (C-6'), 117.4 (C-5), 116.1 (C-5'), 114.3 (C-2'), 112.4 (C-2), 105.2 (C-1''), 78.1 (C-3''), 77.9 (C-5''), 75.2 (C-2''), 71.7 (C-4''), 69.5 (C-9'), 65.2 (C-9), 62.8 (C-6''), 56.5 (3-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 47.9 (C-7'), 45.9 (C-8'), 39.5 (C-8), 33.9 (C-7)。上述核磁数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为异落叶松脂素-9'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷, 结构见图 5。

5 讨论

本实验对红花八角茎叶 70%乙醇提取物经 HP-20 大孔吸附树脂 30%乙醇洗脱部位中木脂素类成分进行了系统的化学成分研究,通过现代色谱分离技术和波谱分析方法(包括核磁共振、质谱等)分离鉴定 9 个化合物(1~9),其中化合物 1 为新的苯并呋喃型木脂素,其结构新颖性体现在外侧鼠李糖基 C-4'''位上的羟基发生乙酰基化修饰。化合物 2~9 为已知木脂素类化合物。本研究丰富了红花八角茎叶的化学多样性,此外,这些化合物多具有酚羟基、糖苷化和甲氧基等活性相关基团,具有潜在的抗氧化、抗炎或神经保护作用,但需进一步实验验证。以上研究为后续进一步深入开发利用红花八角的药用价值提供了物质基础。未来研究可进一步解析这些分离得到的化合物的生物活性,以揭示其在传统药用体系中的科学内涵。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 林祁. 八角属药用植物资源 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 654-657.
- [2] 颜月园, 张馨予, 刘刚, 等. 红花八角茎叶中一个新的酚苷类化合物 [J]. 南京中医药大学学报, 2025, 41(2): 251-256.
- [3] 沈浪, 李旭, 曹亮, 等. 红花八角叶中 1 个新的酚酸类化合物 [J]. 中草药, 2023, 54(20): 6592-6595.
- [4] Bai J, Chen H, Fang Z F, *et al.* Sesquiterpenes from the roots of *Illicium dunnianum* [J]. *Phytochemistry*, 2012, 80: 137-147.
- [5] Li J, Geng D, Xu J, *et al.* Antidepressant-like effect of macranthol isolated from *Illicium dunnianum* tutch in mice [J]. *Eur J Pharmacol*, 2013, 707(1/2/3): 112-119.
- [6] Bai J, Chen H, Fang Z F, *et al.* Sesquiterpenes and neolignans from the roots of *Illicium dunnianum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(10): 940-949.
- [7] Bai J, Fang Z F, Chen H, *et al.* Antioxidant phenolic glycosides from the roots of *Illicium dunnianum* [J]. *Carbohydr Res*, 2012, 361: 206-211.
- [8] 张俊巍, 张连富, 张水国. 红花八角精油化学成分的研究 [J]. 贵阳中医学院学报, 1988, 10(4): 57-59.
- [9] 曾万玲, 李淑贞. 红花八角醇提液对小鼠免疫功能的影响 [J]. 贵阳中医学院学报, 1992, 14(2): 3.
- [10] 耿剑亮, 王振中, 王秋红, 等. 红花八角茎叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(24): 7407-7412.
- [11] 沈浪, 李旭, 曹亮, 等. 红花八角叶中 1 个新的酚酸类化合物 [J]. 中草药, 2023, 54(20): 6592-6595.
- [12] Tanaka T, Nakashima T, Ueda T, *et al.* Facile discrimination of aldose enantiomers by reversed-phase HPLC [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(6): 899-901.
- [13] Ma S J, Li H B, Li T, *et al.* Illiciumlignans G-O from the leaves of *Illicium dunnianum* and their anti-inflammatory activities [J]. *RSC Adv*, 2021, 11(49): 30725-30733.
- [14] Zhang Y, Liu Y B, Li Y, *et al.* Phenolic constituents from the roots of *Alangium chinense* [J]. *Chin Chem Lett*, 2017, 28(1): 32-36.
- [15] Tang W Z, Liu Y B, Yu S S, *et al.* New sesquiterpene lactone and neolignan glycosides with antioxidant and anti-inflammatory activities from the fruits of *Illicium oligandrum* [J]. *Planta Med*, 2007, 73(5): 484-490.
- [16] He Z D, Ma C Y, Tan G T, *et al.* Rourinoside and rouramin, antimalarial constituents from *Rourea minor* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(13): 1378-1384.
- [17] Takeda Y, Mima C, Masuda T, *et al.* Glochidioboside, a glucoside of (7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol from leaves of *Glochidion obovatum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(7): 2137-2139.
- [18] Latté K P, Kaloga M, Schäfer A, *et al.* An ellagitannin, *n*-butyl gallate, two aryltetralin lignans, and an unprecedented diterpene ester from *Pelargonium reniforme* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(3): 820-826.

[责任编辑 王文倩]