



水杉叶中木脂素类化合物的研究

兰 静, 刘 波, 张金凤, 张 莹, 陈业高*
(云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500)

摘 要:水杉(*Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng)叶风干粉碎后用甲醇提取,利用硅胶柱层析、MCI柱层析、Sephadex LH-20凝胶柱层析及HPLC等分离技术对其化学成分进行分离纯化,得到6个化合物,经波谱解析和对其理化性质进行对比,鉴定为1个降木脂素和5个木脂素,分别是salicifoliol (1)、lariciresinol 9'-benzoate (2)、(-)-hinokinin (3)、meridinol (4)、8-hydroxypluviatolide (5)和(-)-matairesinol (6)。化合物1、2、5为首次从该植物中分离得到。

关键词:水杉;化学成分;木脂素类化合物

中图分类号:R284.2

文献标志码:A

文章编号:1674-4942(2023)02-0131-04

Studies on Lignans from *Metasequoia glyptostroboides* Leaves

LAN Jing, LIU Bo, ZHANG Jingfeng, ZHANG Ying, CHEN Yegao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract:*Metasequoia glyptostroboides* leaves were extracted with methanol after air drying and crushing, and their chemical constituents were separated and purified by silica gel column chromatography, MCI column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography and HPLC, and 6 compounds were obtained, which were identified by spectroscopic analysis and their physicochemical properties as one norlignans and 5 lignans. Their structures were elucidated as salicifoliol (1), lariciresinol 9'-benzoate (2), (-)-hinokinin (3), meridinol (4), 8-hydroxypluviatolide (5), and (-)-matairesinol (6) respectively. Lignans 1, 2 and 5 were isolated from the plant for the first time.

Keywords:*Metasequoia glyptostroboides*; chemical constituents; lignans

水杉(*Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng)是杉科(Taxodiaceae)水杉属(*Metasequoia*)单种属植物。该植物为我国特产树种,分布于四川的石柱县及湖北的利川市及湖南的西北部等地区^[1],具有祛风湿、活血化瘀的功效^[2]。植物化学研究显示,水杉中主要含有萜类、黄酮类、木脂素类、甾体等化学成分,其中一系列化学成分具有抗菌、抗肿瘤和抗心脑血管疾病的作用^[3-5]。为了进一步了解水杉中的化学成分,本文对云南昆明产水杉叶进行了化学成分的分离纯化,从中鉴定出1个降木脂素和5个木脂素。结构分别鉴定为salicifoliol (1)、lariciresinol 9'-benzoate (2)、(-)-hinokinin (3)、meridinol (4)、8-hydroxypluviatolide (5)和(-)-matairesinol (6)。化合物结构见图1。

1 仪器与材料

1.1 仪器

IKA旋转蒸发仪,德国IKA集团;Bruker AM-500核磁共振,瑞士布鲁克公司;RF-1三用紫外仪,杭州齐威仪器有限公司。

收稿日期:2022-11-30

第一作者:兰静(1997—),四川眉山人,硕士研究生,研究方向为天然产物化学。E-mail:2676069469@qq.com

*通信作者:陈业高(1986—),湖北潜江人,教授,研究方向为天然产物化学。E-mail:ygchen48@126.com

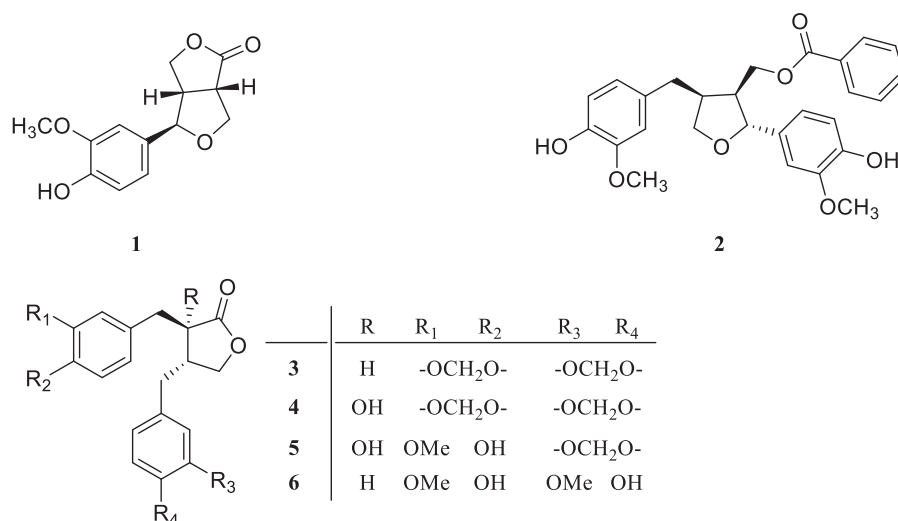


图1 化合物1~6的结构

Figure 1 Structures of compounds 1-6

1.2 材料与试剂

柱层析硅胶, 120~180 μm , 48~75 μm , 青岛海洋化工厂; Sephadex LH-20凝胶, 20~80 μm , 瑞士法玛西亚化工有限公司; MCI CHP-20, 日本三菱化学公司; TLC 硅胶板 HSGF254, 烟台江友硅胶开发有限公司; 所用溶剂均为工业纯(重蒸), 其他试剂为分析纯或化学纯, 包括石油醚、乙醇、甲醇、乙酸乙酯、丙酮、氯仿; 显色剂为硫酸/乙醇(1:10)溶液。

1.3 植物材料

实验所用植物样品采于云南师范大学呈贡校区, 经云南师范大学化学化工学院刘波老师鉴定为水杉 *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng。

2 提取与分离

水杉叶风干粉碎后(27.0 kg), 用甲醇浸提5次, 浸出液减压蒸馏得到甲醇提取物(4.5 kg)。用水溶解甲醇提取物, 加入乙酸乙酯萃取9次得乙酸乙酯萃取物(1.3 Kg)。乙酸乙酯萃取物经硅胶柱层析(石油醚/乙酸乙酯 1:0、20:1、10:1、5:1、2:1、1:1、1:0), TLC 检测合并得到8个部分(A~H)。利用硅胶柱层析、MCI 柱层析、凝胶柱层析及 HPLC 对其化学成分进行分离纯化, 得到6个化合物, 经波谱解析和对其理化性质进行对比, 鉴定为1个降木脂素和5个木脂素, 结构分别为 salicifoliol (1)、lariciresinol 9'-benzoate (2)、(-)-hinokinin (3)、meridinol (4)、8-hydroxypluviatolide (5) 和 (-)-matairesinol (6)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色油状物, MF: C₁₃H₁₄O₅, MW: 250; ¹H NMR (500 MHz, CD₃COCD₃): δ 7.62 (1H, s, 4-OH), 7.03 (1H, d, J =1.9 Hz, H-5), 6.86 (1H, dd, J =8.2, 1.6 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, J =8.2 Hz, H-2), 4.66 (1H, d, J =6.4 Hz, H-2'), 4.55 (1H, dd, J =9.4, 6.7 Hz, H-8'b), 4.34 (1H, dd, J =9.4, 2.0 Hz, H-4'b), 4.26 (1H, m, H-8'a), 4.02 (1H, dd, J =9.2, 3.4 Hz, H-4'a), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.53 (1H, td, J =8.8, 3.4 Hz, H-5'), 3.22 (1H, dtd, J =8.8, 6.6, 2.0 Hz, H-1'). ¹³C NMR (125 MHz, CD₃COCD₃): δ 179.1 (s, C-6'), 148.5 (s, C-3), 147.4 (s, C-4), 132.6 (s, C-1), 119.9 (d, C-6), 115.8 (d, C-5), 110.8 (d, C-2), 87.2 (d, C-2'), 70.9 (t, C-4), 70.7 (t, C-8), 56.4 (q, 3-OCH₃), 49.2 (d, C-5'), 47.0 (d, C-1'). 以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献[6]报道数据基本一致, 故化合物 1 鉴定为 salicifoliol。

化合物 2: 无色油状物, MF: C₂₇H₂₈O₇, MW: 464; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.86 (2H, dd, J =8.2, 1.5 Hz,

H-2'', H-6''), 7.61 (1H, td, $J=7.5, 1.6$ Hz, H-4''), 7.48 (2H, td, $J=7.8, 1.6$ Hz, H-3'', H-5''), 6.98 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, dt, $J=8.4, 1.5$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.82 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.72 (1H, m, H-6), 4.69 (1H, ddd, $J=11.4, 6.2, 2.1$ Hz, H-7'), 4.48 (1H, ddd, $J=10.8, 7.8, 2.0$ Hz, H-9'b), 4.12 (1H, td, $J=6.3, 3.2$ Hz, H-9'a), 3.86 (4H, s, H-9b, 3-OCH₃), 3.80 (4H, s, H-9a, 3'-OCH₃), 2.94 (2H, m, H-7b, H-8), 2.80 (1H, m, H-8'), 2.65 (1H, ddd, $J=12.9, 10.0, 2.5$ Hz, H-7a)。 ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 167.9 (s, C-7'), 149.1 (s, C-3), 149.0 (s, C-3'), 147.4 (s, C-4'), 146.0 (s, C-4), 135.0 (s, C-1'), 134.3 (d, C-4''), 133.1 (s, C-1, C-1''), 130.5 (d, C-2'', C-6''), 129.5 (d, C-3'', C-5''), 122.2 (d, C-6), 120.3 (d, C-6'), 116.3 (d, C-5), 116.2 (d, C-5'), 113.5 (d, C-2), 111.2 (d, C-2'), 85.4 (d, C-7'), 73.7 (t, C-9), 64.6 (t, C-9'), 56.4 (q, 3-OCH₃, 3'-OCH₃), 50.5 (d, C-8'), 44.3 (d, C-8), 34.3 (t, C-7)。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献[7]报道数据基本一致,故化合物2鉴定为 lariciresinol 9'-benzoate。

化合物3: 黄色油状物, MF: C₂₀H₁₈O₆, MW: 354; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.72 (2H, dd, $J=15.2, 8.1$ Hz, H-5, H-5'), 6.64 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2), 6.59 (1H, dd, $J=7.9, 1.8$ Hz, H-2'), 6.46 (2H, dd, $J=4.1, 2.4$ Hz, H-6, H-6'), 5.94 (4H, m, -OCH₂O-), 4.12 (1H, dd, $J=9.2, 6.9$ Hz, H-9'b), 3.85 (1, dd, $J=9.2, 7.2$ Hz, H-9'a), 2.98 (1H, dd, $J=14.1, 5.1$ Hz, H-7b), 2.84 (1H, dd, $J=14.1, 7.3$ Hz, H-7a), 2.59 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-7'b), 2.54 (1H, m, H-8), 2.46 (2H, m, H-7'a, H-8')。 ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 178.5 (s, C-9), 148.0 (s, C-3, C-3'), 146.6 (s, C-4'), 146.5 (s, C-4), 131.7 (s, C-1), 131.5 (s, C-1'), 122.4 (d, C-6'), 121.7 (d, C-6), 109.6 (d, C-2'), 108.9 (d, C-2), 108.5 (d, C-5'), 108.4 (d, C-5), 101.1 (t, -OCH₂O-), 71.2 (t, C-9), 46.6 (d, C-8), 41.4 (d, C-8'), 38.5 (t, C-7'), 35.0 (t, C-7)。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献[8]报道数据基本一致,故化合物3鉴定为(-)-hinokinin。

化合物4: 白色晶体, MF: C₂₀H₁₈O₇, MW: 370; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.74 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-5, H-5'), 6.68 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2), 6.62 (1H, dd, $J=7.8, 1.7$ Hz, H-6), 6.60 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, dd, $J=7.8, 1.7$ Hz, H-6'), 5.94 (4H, m, -OCH₂O-), 4.02 (2H, m, H-9'), 3.05 (1H, d, $J=13.8$ Hz, H-7b), 2.92 (1H, d, $J=13.8$ Hz, H-7a), 2.88 (1H, d, $J=9.3$ Hz, H-8'), 2.50 (2H, m, H-7')。 ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 178.4 (s, C-9), 148.0 (s, C-3, C-3'), 147.1 (s, C-4'), 146.4 (s, C-4), 132.3 (s, C-1'), 127.9 (s, C-1), 123.5 (d, C-6), 122.0 (d, C-6'), 110.7 (d, C-5), 109.3 (d, C-5'), 108.6 (d, C-2), 108.5 (d, C-2'), 101.1 (t, -OCH₂O-), 76.4 (s, C-8), 70.1 (t, C-9'), 44.1 (d, C-8'), 42.4 (t, C-7), 31.9 (t, C-7')。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献[9]报道数据基本一致,故化合物4鉴定为 meridinol。

化合物5: 白色油状物, MF: C₂₀H₂₀O₇, MW: 372; ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO): δ 7.49 (1H, s, 4-OH), 6.83 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-5), 6.76 (1H, s, H-5'), 6.75 (1H, s, H-6), 6.72 (2H, t, $J=2.0$ Hz, H-2, H-2'), 6.69 (1H, m, H-6'), 5.95 (2, dd, $J=3.0, 1.0$ Hz, -OCH₂O-), 5.14 (1H, s, 8-OH), 3.98 (2H, d, $J=8.1$ Hz, H-9), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.13 (1H, d, $J=13.7$ Hz, H-7b), 2.92 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-7a), 2.83 (1H, dd, $J=13.7, 4.6$ Hz, H-8'), 2.54 (2H, m, H-7')。 ¹³C NMR (125 MHz, (CD₃)₂CO): δ 178.5 (s, C-9), 148.7 (s, C-3'), 148.1 (s, C-3), 147.0 (s, C-4'), 146.5 (s, C-4), 134.1 (s, C-1'), 127.7 (s, C-1), 123.9 (d, C-6), 122.6 (d, C-6'), 115.7 (d, C-5), 114.7 (d, C-2), 110.0 (d, C-2'), 109.0 (d, C-5'), 101.8 (t, -OCH₂O-), 76.9 (s, C-8), 70.7 (t, C-9), 56.2 (q, 3-OCH₃), 44.1 (d, C-8'), 41.7 (t, C-7), 32.1 (t, C-7')。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献[10]报道数据基本一致,故化合物5鉴定为 8-hydroxypluviatolide。

化合物6: 黄色油状物, MF: C₂₀H₂₂O₆, MW: 358; ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO): δ 7.61 (2H, d, $J=14.5$ Hz, 4-OH, 4'-OH), 6.81 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-5), 6.76 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-2), 6.68 (2H, td, $J=4.0, 3.5, 1.9$ Hz, H-6, H-2'), 6.56 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-5'), 4.10 (1H, dd, $J=8.8, 7.2$ Hz, H-9'b), 3.88 (1H, m, H-9'a), 3.79 (6H, d, $J=5.9$ Hz, 3-OCH₃, 3'-OCH₃), 2.92 (1H, dd, $J=14.0, 5.4$ Hz, H-7b), 2.83 (1H, dd, $J=13.9, 7.1$ Hz, H-7a), 2.65 (1H, ddd, $J=9.0, 6.9, 5.2$ Hz, H-7'b), 2.59 (1H, m, H-8), 2.53 (2H, m, H, H-7'a, H-8')。 ¹³C NMR (125 MHz, (CD₃)₂CO): δ 178.7 (s, C-9), 147.9 (s, C-3), 147.8 (s, C-3'), 145.7 (s, C-4), 145.5 (s, C-4'), 130.5 (s, C-1'), 130.0 (s, C-1), 122.3 (d, C-6), 121.5 (d, C-6'), 115.3 (d, C-

5), 115.2 (d, C-5'), 113.3 (d, C-2), 112.6 (d, C-2'), 71.2 (t, C-9'), 55.7 (q, 3-OCH₃, 3'-OCH₃), 46.5 (d, C-8), 41.7 (d, C-8'), 37.9 (t, C-7'), 34.5 (t, C-7)。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据[11]与文献报道数据基本一致,故化合物**6**鉴定为(-)-matairesinol。

4 结论

对水杉叶化学成分进行了分离鉴定,从中分离得到了1个降木脂素和5个木脂素。化合物结构分别为 salicifoliol (**1**)、lariciresinol 9'-benzoate (**2**)、(-)-hinokinin (**3**)、meridinol (**4**)、8-hydroxypluviatolide (**5**)和(-)-matairesinol (**6**)。化合物**1**、**2**、**5**为首次从水杉中分离得到。

参考文献:

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国珍稀濒危植物[M]. 上海:上海教育出版社, 1989.
- [2] 中国药材公司. 中国中药资源志要[M]. 北京:科学出版社, 1994: 149.
- [3] 宗书领, 李晓誉, 叶益萍. 单种属植物水杉的化学成分及药理研究进展[J]. 中药材, 2012, 35(4): 662-666.
- [4] BAJPAI V K, RAHMAN A, KANG S C. Chemical composition and anti-fungal properties of the essential oil and crude extracts of *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu [J]. Industrial Crops & Products, 2006, 26(1): 28-35.
- [5] JUVIK O J, NGUYEN X H T, ANDERSEN H L, et al. Growing with dinosaurs: natural products from the Cretaceous relict *Metasequoia glyptostroboides* Hu & Cheng—a molecular reservoir from the ancient world with potential in modern medicine [J]. Phytochemistry Reviews, 2016, 15(2): 161-195.
- [6] GONZÁLEZ A G, ESTÉVEZ-REYES R, MATO C. Salicifoliol, a new furo lactone-type lignan from *Bupleurum salicifolium* [J]. Journal of Natural Products, 1989, 52(5): 1139-1142.
- [7] ZHANG Y L, PAN Q M, LIAO H B, et al. Coumarinolignoids and lignanoids from the stems and leaves of *Sapium discolor* [J]. Fito-terapia, 2019, 133: 17-22.
- [8] IKEDA R, NAGAO T, OKABE H, et al. Antiproliferative constituents in Umbelliferae plants. IV. Constituents in the fruits of *Anthriscus sylvestris* Hoffm [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1998, 46(5): 875-878.
- [9] ZENG Q, GUAN B, CHENG X R, et al. Chemical constituents from *Metasequoia glyptostroboides* huet Cheng [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2013, 50: 406-410.
- [10] LIN W H, FANG J M, CHENG Y S. Lignans from *Taiwania cryptomerioides* [J]. Phytochemistry, 1999, 50(4): 653-658.
- [11] RAHMAN M M A, DEWICK P M, JACKSON D E, et al. Lignans of *Forsythia intermedia* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(6): 1971-1980.