

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw202203006

王丹, 鄢小燕, 彭明友, 等. 2023. 鹧鸪花中一个新的木脂素 [J]. 广西植物, 43(1): 126–131.

WANG D, YAN XY, PENG MY, et al., 2023. A new lignan from *Heynea trijuga* [J]. *Guihaia*, 43(1): 126–131.

鹧鸪花中一个新的木脂素

王丹¹, 鄢小燕¹, 彭明友¹, 张雄¹, 王建塔¹, 汤磊¹, 晏英^{1,2*}

(1. 贵州医科大学药学院, 贵州省化学合成药物研发利用工程技术研究中心, 贵阳 550004;

2. 贵州医科大学医药卫生管理学院, 贵阳 550025)

摘要: 为明确鹧鸪花枝叶的化学物质基础, 该研究采用硅胶柱色谱、MCI、C₁₈、Sephadex LH-20 及制备 HPLC 等色谱技术对其进行分离和纯化, 并通过理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果表明: (1) 从鹧鸪花枝、叶的甲醇提取物中分离得到 6 个单体化合物, 分别鉴定为新化合物 8-O-4'-木脂素, 即 heynealigan A (**1**)、3 β , 21-dihydroxy-24-methylenecycloartane (**2**)、3-oxo-*threo*-23, 24, 25-trihydroxytirucall-7-ene (**3**)、16-dehydroxy-23 β -hydroxymeliassenin F (**4**)、ergost-5, 24(28)-diene-3 β , 23S-diol (**5**)、7 α -羟基谷甾醇 (**6**)。 (2) 化合物 **1** 为新的木脂素, 化合物 **2-4** 为三萜化合物, 化合物 **5** 和化合物 **6** 为甾体化合物, 化合物 **2-5** 为首次从该植物中分离得到。该研究结果为鹧鸪花的合理开发利用提供了科学依据。

关键词: 鹧鸪花, 化学成分, 分离纯化, 结构鉴定, 8-O-4'-木脂素

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2023)01-0126-06

A new lignan from *Heynea trijuga*

WANG Dan¹, YAN Xiaoyan¹, PENG Mingyou¹, ZHANG Xiong¹,WANG Jianta¹, TANG Lei¹, YAN Ying^{1,2*}(1. *Engineering Technology Research Center for Chemical Drug R & D, College of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China;* 2. *College of Medicine and Health Administration, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China*)

Abstract: In order to study the chemical constituents from the branches and leaves of *Heynea trijuga*, silica gel, MCI, C₁₈, Sephadex LH-20 and preparative HPLC were applied for the isolation and purification of the constituents. The structures were identified by physicochemical properties and spectrum data. The results were as follows: (1) Six compounds were obtained from methanol extracts of *H. trijuga*, their structures were identified as heynealigan A (**1**), 3 β , 21-dihydroxy-24-methylenecycloartane (**2**), 3-oxo-*threo*-23, 24, 25-trihydroxytirucall-7-ene (**3**), 16-dehydroxy-23 β -hydroxymeliassenin F (**4**), ergost-5, 24(28)-diene-3 β , 23S-diol (**5**), 7 α -hydroxystrosterol (**6**). (2) Compound **1** was a new lignan, compounds **2-4** were triterpenoids, compounds **5** and **6** were steroids, and compounds **2-5** were isolated from this plant for the first time. This study provides scientific basis for the rational development and utilization of *T. connaroides*.

Key words: *Heynea trijuga*, chemical constituents, isolation and purification, structural identification, heynealigan A

收稿日期: 2022-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(31760089); 贵州医科大学学术新苗项目(19NSP083)。

第一作者: 王丹(1997-), 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学, (E-mail) 2539003100@qq.com。

*通信作者: 晏英, 博士, 副教授, 研究方向为天然产物活性成分, (E-mail) 283926290@qq.com。

鹧鸪花 (*Heynea trijuga*) 是楝科鹧鸪花属植物, 别名海木、老虎楝、小黄伞、假黄皮等, 在我国主要分布于广西、云南等省(区)(中国科学院中国植物志编辑委员会, 1997)。鹧鸪花的根、茎均可入药, 具有清热利咽、祛风除湿等功效, 在民间常用于治疗咽喉炎、扁桃体炎、风湿痹痛、胃气痛等(国家中医药管理局《中华本草》编委会, 1999)。

前人研究表明, 鹧鸪花的根、茎、叶及果实富含三萜、二萜、倍半萜、酚类、甾体以及柠檬苦素类化合物(Zhang et al., 2012; Wang et al., 2013a, b; Liu et al., 2014; Cao et al., 2021); 同时发现, 其粗提物表现出良好的杀虫活性、抗炎活性和对氧化应激性高胆固醇血症的保护作用(Ashok et al., 2006; Singh & Singh, 2008; Prasanna & Ashok, 2011)。近年来, 我国对该植物的化学成分研究主要集中于结构各异、骨架多变的柠檬苦素化合物, 并相应报道了大量具有良好的抗虫、抗炎、抗肿瘤等一系列生物活性的柠檬苦素类成分(Chen et al., 2017)。本课题组在前期研究中从鹧鸪花中分离鉴定了具有显著生物活性的新颖二环[5.2.1]体系柠檬苦素(trichilton A)和含有罕见的烯键-烯醇-内酯共轭片段的柠檬苦素(trichagmalin A)(Fang et al., 2010; Zhang et al., 2011)。

目前, 该植物中柠檬苦素成分的研究应用已相对完善和成熟, 而非柠檬苦素类成分的研究应用较少, 其他大量的活性成分还亟待开发和利用。因此, 为了更深入地阐明鹧鸪花的化学基础物质, 寻找更多具有开发应用价值的活性成分, 本文对鹧鸪花的枝叶甲醇提取物的乙酸乙酯部位进行研究, 从中分离鉴定出 6 个非柠檬苦素类化合物, 其中化合物 1 为新化合物, 化合物 2-5 为首次从鹧鸪花中分离得到。本研究结果为进一步丰富鹧鸪花的化学成分多样性及其植物资源的深入开发与利用提供了一定的科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材料和仪器

鹧鸪花的枝、叶于 2018 年 10 月采自云南省西双版纳植物园, 经贵州中医药大学孙庆文老师鉴定为楝科鹧鸪花属的鹧鸪花(*Heynea trijuga*), 标本(编号: 20181008)保存于贵州医科大学药学院实验室。

Phenomenex Luna C₁₈ 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)(美国 Phenomenex 公司); 正相硅胶和薄层色谱板(青岛海洋化工有限公司); MCI gel CHP(日本三菱化学控股株式会社); C₁₈ 反相硅胶(日本 YMC 公司); Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia 公司); 色谱级甲醇、乙腈(德国默克股份两合公司); 其余化学实验用溶剂为分析纯, 实验用水为纯净水; Bruker HTC-Esquire 质谱仪(德国 Bruker 公司); Bruker AV-600 MHz 核磁共振仪(TMS 内标, 德国 Bruker 公司); UV-2700 型紫外可见分光光度计(岛津仪器有限公司); FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪(天津港东科技发展股份有限公司); N-1300 型旋转蒸发仪(东京理化器械独资工厂); Agilent 1260 型高效液相色谱仪(美国安捷伦科技公司)。

1.2 提取和分离

将鹧鸪花的枝叶(20 kg)干燥并粉碎后, 室温条件下用甲醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 浓缩提取液得粗提浸膏, 浸膏加入适量的水分散后, 加入石油醚、乙酸乙酯各萃取 3 次, 减压浓缩分别得到石油醚部位 264.5 g、乙酸乙酯部位 314.2 g。将乙酸乙酯萃取部分经 100~200 目硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮(40:1~5:1)、二氯甲烷-甲醇(50:1~0:1)为洗脱剂进行梯度洗脱, 经 TCL 检测合并, 得到 13 个馏分(Fr.1~Fr.13), Fr.2 分别经 MCI 以甲醇-水(30:70~100:0)层析得到 7 个馏分(2-1~2-7), 2-4 经反相柱色谱分离得到 19 个部分(2-4-A~2-4-S), 2-4-H 经硅胶柱[石油醚-二氯甲烷(1:2)]反复分离后得到化合物 5(15.5 mg); 2-4-Q 用甲醇重结晶得到化合物 2(22.8 mg)。Fr.3 经 MCI 层析, 以甲醇-水(70:30~100:0)梯度洗脱后, 得到 16 个亚馏分(3-A~3-P), 3-H 经反相色谱柱以甲醇-水(60:40~100:0)层析得到 32 个部分(3-H-1~3-H-32), 3-H-20 经制备型 HPLC 分离(68% CH₃OH), 得到化合物 4(8.7 mg); 3-H-30 经制备型 HPLC 纯化(86% CH₃OH), 得到化合物 3(28.8 mg); 3-K 经 C₁₈ 柱以甲醇-水(50:50~100:0)层析后得到 22 个部分(3-K-1~3-K-22), 3-K-20 经硅胶柱[石油醚-乙酸乙酯(6:1)]纯化后, 得到化合物 6(50 mg)。Fr.10 先经 MCI 以甲醇-水(50:50~100:1)梯度洗脱后, 再经硅胶柱[二氯甲烷-丙酮(12:1)]分离纯化, 最后通过制备型 HPLC 分离(20% CH₃CN), 得到化合物 1(4.1 mg)。

2 结果与分析

化合物 **1** 黄色油状物。[α]_D²⁶+30.8 (*c* 0.03, MeOH); UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) 200 (0.92) nm; IR (KBr) σ_{\max} 3 318, 2 950, 1 711, 1 518, 1 178, 1 135 cm^{-1} ; HR-ESI-MS *m/z*: 401.120 1 [M+Na]⁺ (计算相对分子质量 C₁₉H₂₂O₈Na, 401.1212), 结合¹³C-NMR 数据推断化合物 **1** 的分子式为 C₁₉H₂₂O₈, 不饱和度为 9。¹H-NMR 谱(表 1)显示了 2 个 1,3,4-三取代芳环体系的质子 [δ_{H} 6.96 (1H, s, H-2), 6.90 (1H, overlapped, H-5), 6.91 (1H, overlapped, H-6)] 和 [δ_{H} 7.60 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2'), 7.13 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 7.65 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, H-6')] 及 3 个甲氧基质子 [δ_{H} 3.88 (3H, s), 3.91 (3H, s), 3.95 (3H, s)]。此外, 还有典型的质子信号 δ_{H} 4.97 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-7), 4.20 (1H, ddd, *J* = 7.7, 3.6, 2.9 Hz, H-8), 3.66 (1H, dd, *J* = 12.4, 2.9 Hz, H-9a), 3.57 (1H, dd, *J* = 12.4, 3.6 Hz, H-9b) 说明含有 CH(O)-CH(O)-CH₂(O) 的结构单元。在¹³C-NMR 和 HSQC 谱中显示 19 个碳, 其中包括 3 个甲氧基、1 个亚甲基、2 个次甲基、1 个羰基和 2 个苯环。在 HMBC 谱中, H-7 和 C-8、C-9、C-1、C-2 及 C-6 相关, 证实了化合物 **1** 是与 7*S*, 8*S*-guaiaicylglycerol-8-acetovanillone ether 结构相似的 8-*O*-4'-新木脂素, 其不同在于化合物 **1** 在 C-7' 位为甲氧基取代, 替换了 7*S*, 8*S*-guaiaicylglycerol-8-acetovanillone ether 的甲基取代, 在 HMBC 谱中 7'-OCH₃ 和 C-7' 相关已得到证实(图 2), H-7 和 H-8 的相对构型因有较大的偶合常数(*J*_{7,8} = 7.7 Hz) 而被鉴定为 *thero* 构型(Zhao et al., 2019)。因此, 化合物 **1** 的结构确定是一个新化合物, 命名为 heynealigan A。¹H-NMR 和¹³C-NMR 的光谱数据如表 1 所示。

化合物 **2** 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 479.4 [M+Na]⁺, 分子式: C₃₁H₅₂O₂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.74 (1H, s, H-31 β), 4.70 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-31 α), 3.74 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-21 β), 3.63 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-21 α), 3.29 (1H, s, H-3), 2.25 (1H, m, H-25), 2.15 (1H, m, H-23), 1.94 (1H, m, H-20), 1.53 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, H-8), 1.51 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, H-17), 1.31 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, H-5), 1.04 (3H, d, *J* = 2.3 Hz, H-27), 1.03

(3H, d, *J* = 2.3 Hz, H-26), 0.99 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-28), 0.92 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-29), 0.56 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-19 β), 0.34 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-19 α)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 156.6 (C-24), 106.39 (C-31), 78.8 (C-3), 62.4 (C-21), 48.9 (C-14), 47.9 (C-8), 47.0 (C-5), 46.2 (C-17), 45.2 (C-13), 42.6 (C-17), 40.5 (C-4), 35.4 (C-15), 33.8 (C-25), 32.1 (C-12), 31.9 (C-7), 31.3 (C-23), 30.4 (C-1), 29.8 (C-19), 28.2 (C-22), 27.6 (C-16), 26.4 (C-11), 26.2 (C-10), 26.0 (C-2), 25.4 (C-28), 22.0 (C-27), 21.9 (C-26), 21.1 (C-6), 19.9 (C-9), 19.4 (C-30), 18.3 (C-18), 14.0 (C-29)。以上数据与文献 (Prawat et al., 2013) 报道基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为 3 β , 21-dihydroxy-24-methylenecycloartane。

化合物 **3** 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 497.4 [M+Na]⁺, 分子式: C₃₀H₅₀O₄。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.31 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-7), 4.12 (1H, m, H-23), 3.18 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-24), 2.75 (1H, dd, *J* = 14.5, 6.2 Hz, H-2 β), 2.29 (1H, dd, *J* = 12.0, 3.2 Hz, H-9), 2.25 (1H, m, H-2 α), 2.09 (2H, m, H-6), 2.00 (1H, m, H-16 β), 1.97 (1H, m, H-1 β), 1.84 (1H, m, H-22 β), 1.74 (1H, m, H-12 β), 1.71 (1H, m, H-5), 1.64 (1H, s, H-12 α), 1.57 (2H, m, H-11), 1.53 (1H, d, *J* = 9.1 Hz, H-15 β), 1.50 (1H, m, H-17), 1.47 (1H, dd, *J* = 9.0, 6.2 Hz, H-1 α), 1.45 (1H, m, H-15 α), 1.42 (1H, m, H-20), 1.32 (3H, s, H-26), 1.31 (3H, s, H-27), 1.28 (1H, m, H-16 α), 1.13 (1H, dd, *J* = 10.1, 6.3 Hz, H-22 α), 1.11 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H-21), 0.85 (3H, s, H-18)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 217.0 (C-3), 145.9 (C-8), 117.9 (C-7), 74.5 (C-24), 74.4 (C-25), 69.7 (C-23), 54.0 (C-17), 52.3 (C-5), 51.4 (C-14), 48.4 (C-9), 47.9 (C-4), 43.6 (C-13), 39.3 (C-22), 38.5 (C-10), 35.1 (C-10), 35.0 (C-2), 34.0 (C-15), 33.9 (C-12), 33.1 (C-20), 28.4 (C-16), 27.6 (C-30), 27.5 (C-26), 26.3 (C-27), 24.6 (C-28), 24.4 (C-6), 22.1 (C-18), 21.7 (C-29), 19.0 (C-21), 18.4 (C-11), 12.8 (C-19)。以上数据与文献 (Campos et al., 1991) 报道一致, 故鉴定化合物 **3** 为 3-oxo-*threo*-23, 24, 25-trihydroxytirucall-7-ene。

化合物 **4** 白色粉末。ESI-MS m/z : 509.3 $[M+Na]^+$, 分子式: $C_{30}H_{46}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.32 (1H, dd, $J = 6.2, 3.1$ Hz, H-7), 4.59 (1H, ddd, $J = 10.1, 6.8, 1.9$ Hz, H-23), 3.28 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-24), 2.76 (1H, dd, $J = 14.5, 5.5$ Hz, H-2 α), 2.69 (1H, m, H-20), 2.38 (1H, m, H-22 β), 2.29 (1H, m, H-9), 2.24 (1H, dd, $J = 14.5, 3.1$ Hz, H-2 β), 2.19 (1H, ddd, $J = 12.6, 9.0, 6.8$ Hz, H-22 α), 2.10 (2H, ddd, $J = 10.4, 3.1, 7.7$ Hz, H-6), 1.99 (1H, m, H-1 α), 1.85 (1H, m, H-16 β), 1.80 (1H, overlapped, H-12 β), 1.73 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-5), 1.71 (1H, overlapped, H-12 α), 1.69 (1H, overlapped, H-11 β), 1.60 (1H, overlapped, H-11 α), 1.57 (2H, m, H-15), 1.50 (1H, ddd, $J = 13.3, 9.3, 3.9$ Hz, H-16 α), 1.45 (1H, ddd, $J = 14.2, 5.5, 3.1$ Hz, H-1 β), 1.35 (3H, s, H-27), 1.29 (3H, s, H-26), 1.11 (3H, s, H-28), 1.06 (3H, s, H-30), 1.04 (3H, s, H-29), 1.01 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, s, H-18)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 216.9 (C-3), 178.0 (C-21), 145.4 (C-8), 118.3 (C-7), 77.4 (C-23), 76.2 (C-24), 72.6 (C-25), 52.5 (C-5), 50.6 (C-14), 48.5 (C-9), 47.9 (C-4), 47.3 (C-17), 43.8 (C-13), 40.3 (C-20), 38.6 (C-1), 35.2 (C-10), 35.0 (C-2), 33.9 (C-15), 31.1 (C-12), 29.7 (C-22), 27.6 (C-30), 26.7 (C-27), 26.6 (C-26), 24.6 (C-29), 24.4 (C-6), 24.1 (C-16), 23.5 (C-18), 21.6 (C-28), 17.7 (C-11), 12.8 (C-19)。以上数据与文献(胡坤等, 2013)的报道一致, 故鉴定化合物 **4** 为 16-dehydroxy-23 β -hydroxymeliasenin F。

化合物 **5** 白色粉末。ESI-MS m/z : 437.3 $[M+Na]^+$, 分子式: $C_{28}H_{46}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (1H, m, H-6), 5.01 (1H, s, H-28 α), 4.91 (1H, s, H-28 β), 4.19 (1H, m, H-23), 3.51 (1H, m, H-3), 2.31 (1H, m, H-25), 2.27 (1H, m, H-4 β), 2.22 (1H, m, H-4 α), 2.00 (1H, m, H-12 β), 1.96 (1H, m, H-7 β), 1.88 (1H, m, H-16 β), 1.84 (1H, m, H-2 β), 1.84 (1H, m, H-1 β), 1.76 (1H, dd, $J = 6.0, 2.8$ Hz, H-22 β), 1.58 (1H, m, H-15 β), 1.49 (1H, m, H-11 β), 1.49 (1H, m, H-7 α), 1.45 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-8), 1.43 (1H, m, H-2 α), 1.41 (1H, m, H-11 α), 1.38 (1H, m, H-20), 1.25 (1H, m, H-22 α), 1.24 (1H, m, H-16 α), 1.16 (1H,

dd, $J = 8.8, 3.7$ Hz, H-12 α), 1.13 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-17), 1.09 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 1.07 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-26), 1.07 (1H, m, H-15 α), 1.04 (1H, m, H-1 α), 1.01 (1H, s, H-19), 1.00 (3H, s, H-21), 0.99 (1H, s, H-14), 0.92 (1H, m, H-9), 0.66 (3H, s, H-18)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 159.2 (C-24), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 108.2 (C-28), 74.5 (C-23), 71.8 (C-3), 56.9 (C-17), 56.7 (C-14), 50.1 (C-9), 42.6 (C-22), 42.5 (C-13), 42.3 (C-4), 39.8 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 34.1 (C-20), 31.9 (C-8), 31.9 (C-7), 31.7 (C-2), 29.9 (C-25), 28.4 (C-16), 24.3 (C-15), 23.6 (C-26), 23.2 (C-27), 21.1 (C-11), 19.6 (C-19), 19.4 (C-21), 11.8 (C-18)。以上数据与文献(Ma et al., 2007)报道基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为 ergost-5, 24(28)-diene-3 β , 23S-diol。

化合物 **6** 白色粉末。ESI-MS m/z : 453.4 $[M+Na]^+$, 分子式: $C_{29}H_{50}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.60 (1H, dd, $J = 5.2, 1.6$ Hz, H-6), 3.85 (1H, s, H-7), 3.58 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.84 (3H, d, $J = 3.4$ Hz, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 146.3 (C-5), 123.9 (C-6), 71.4 (C-3), 65.4 (C-7), 55.8 (C-17), 49.5 (C-14), 45.9 (C-24), 42.3 (C-9), 42.2 (C-13), 42.1 (C-4), 39.2 (C-12), 37.6 (C-8), 37.4 (C-10), 37.1 (C-1), 36.2 (C-20), 34.0 (C-22), 31.4 (C-2), 29.2 (C-25), 28.3 (C-16), 26.0 (C-23), 24.4 (C-15), 23.1 (C-28), 20.8 (C-11), 19.9 (C-26), 19.1 (C-27), 18.9 (C-21), 18.3 (C-19), 12.0 (C-29), 11.7 (C-18)。以上数据与文献(Guerriero et al., 1993)报道基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为 7 α -羟基谷甾醇(7 α -hydroxysterol)。

3 讨论与结论

鹧鸪花为药用植物, 在我国资源丰富, 具有很好的开发前景。目前, 对该植物的化学成分和药理活性研究主要集中在柠檬苦素成分方面, 而对鹧鸪花中非柠檬苦素成分的研究较少。

本研究通过对鹧鸪花枝叶的乙酸乙酯部位进行研究, 从中分离得到 6 个非柠檬苦素类化合物,

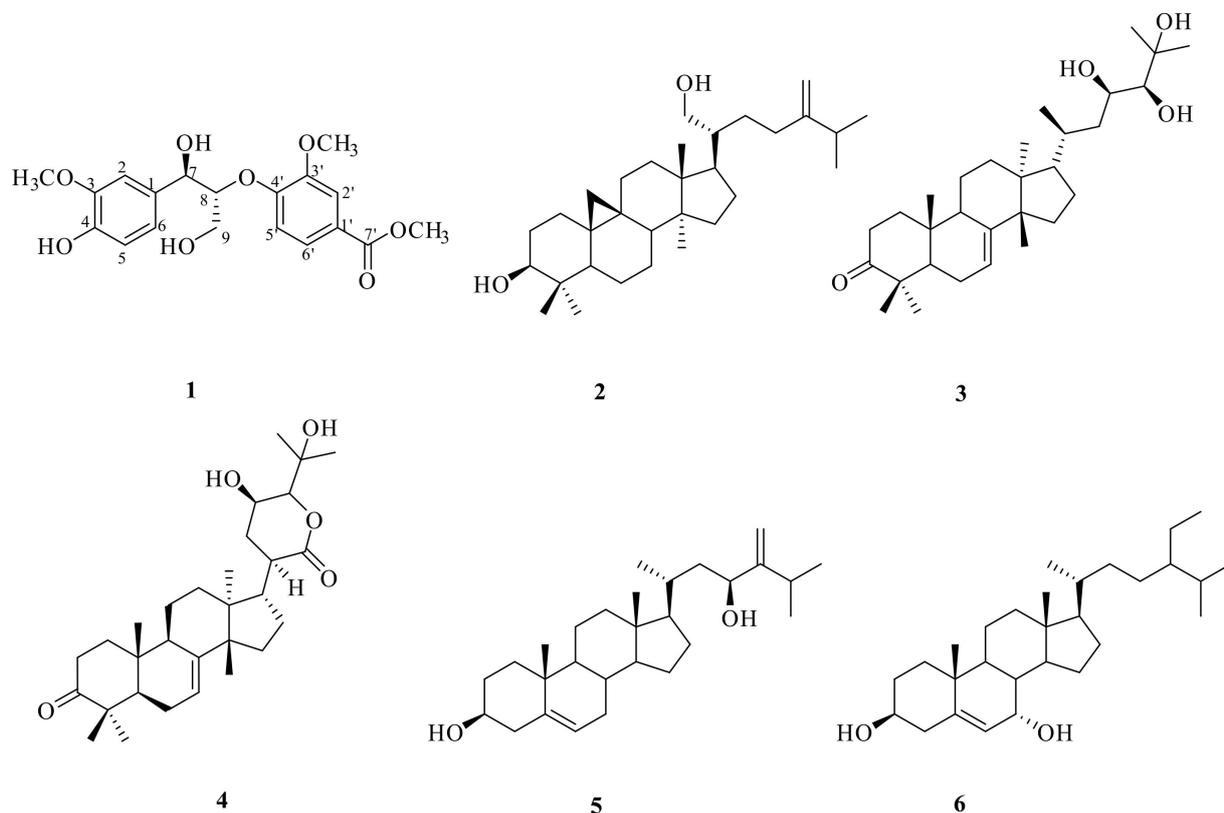
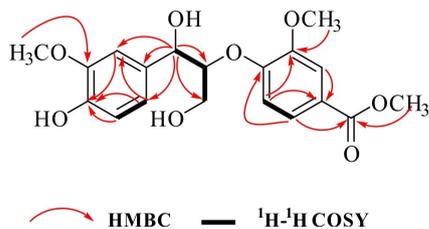


图 1 化合物 1-6 结构式

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-6

图 2 化合物 1 主要的 HMBC 和 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 相关信号Fig. 2 Key HMBC and $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY correlated signals of Compound 1

其中,化合物 1 为新的木脂素,化合物 2-4 为三萜化合物,化合物 5 和化合物 6 为甾体化合物。

木脂素类成分具有保肝、抗病毒、抗肿瘤、抗氧化以及神经保护等多种活性作用(刘媛媛等, 2022),新化合物 heynealigan A (1) 为 8-O-4'-木脂素,该类型木脂素在一定浓度下表现出高于阳性对照的显著的 SH-SY5Y 细胞神经保护作用,并在结构上存在甲氧基取代的该类化合物的神经保护

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 光谱数据 (600/150 MHz, CDCl_3)Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectral data of Compound 1 (600/150 MHz, CDCl_3)

位置 Position	δ_{H}	δ_{C}
1	—	131.3
2	6.96, s	109.3
3	—	146.8
4	—	145.8
5	6.90, overlapped	114.4
6	6.91, overlapped	120.2
7	4.97, d(7.7)	74.0
8	4.20, ddd(7.7, 3.6, 2.9)	88.6
9 α	3.66, dd(12.4, 2.9)	61.4
9 β	3.57, dd(12.4, 3.6)	
1'	—	125.4
2'	7.60, d(1.7)	113.1
3'	—	150.6
4'	—	151.9
5'	7.13, d(8.4)	118.9
6'	7.65, dd(8.4, 1.7)	123.7
7'	—	166.6
3-OCH ₃	3.88, s	56.0
3'-OCH ₃	3.95, s	56.1
7'-OCH ₃	3.91, s	52.2

作用更优异 (Zhao et al., 2019)。现代药理研究表明, 三萜化合物 3β , 21-dihydroxy-24-methylmethycloartane (**2**) 对人乳腺癌细胞表现出一定的细胞毒性 (Prawat et al., 2013); 甾体化合物 7α -羟基谷甾醇 (**6**) 具有细胞毒性和凋亡能力且具有潜在的抗癌活性 (Tasyriq et al., 2012)。因此, 本研究通过鹧鸪花的枝叶中非柠檬苦素类成分地发现, 不仅进一步丰富了该植物的化学成分多样性, 还为其植物资源的开发利用奠定了一定科学基础。

参考文献:

- ASHOK P, PRASANNA GS, MATHURAM V, 2006. Analgesic and antiinflammatory activity of the chloroform extract of *Trichilia connaroides* (W. & A.) Benth. [J]. *Indian J Pharm Sci*, 68(2): 231.
- CAMPOS AM, OLIVEIRA FS, MACHADO MIL, et al., 1991. Triterpenes from *Cedrela odorata* [J]. *Phytochemistry*, 30(30): 1225-1229.
- CAO DH, YAO JN, SUN PJ, et al., 2021. Structurally diverse limonoids and bio-active evaluation from *Trichilia connaroides* [J]. *Fitoterapia*, 153: 105001.
- CHEN AH, WEN Q, MA YL, et al., 2017. Bioactive mexicanolide-type limonoids from the fruits of *Trichilia connaroides* [J]. *Phytochem Lett*, 20: 17-21.
- Chinese Materia Medica Editorial Board of State Administration of Traditional Chinese Medicine, 1999. *Chinese Materia Medica* [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers; 48-49. [国家中医药管理局中华本草编委会, 1999. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社: 48-49.]
- Editorial Committee of China Flora of Chinese Academy of Sciences, 1997. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* [M]. Beijing: Science Press, 43(3): 65. [中国科学院中国植物志编辑委员会, 1997. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 43(3): 65.]
- FANG X, DI YT, GENG ZL, et al., 2010. Trichiliton A, a novel limonoid from *Trichilia connaroides* [J]. *Eur J Org Chem*, 41(27): 1381-1387.
- GUERRIERO A, DEMATTÉ B, D'AMBROSIO M, et al., 1993. Pteridines sterols, and indole derivatives from the iithistid sponge *Corallistes undulates* of the coral [J]. *J Nat Prod*, 56(11): 1962-1970.
- HU K, MA WG, QIU MH, et al., 2013. Five non-phragmalin limonoid compounds from twigs and leaves of *Chukrasia tabularis* [J]. *J Yunnan Univ*, 35(S1): 276-280. [胡坤, 马伟光, 邱明华, 等, 2013. 麻楝枝叶中的 5 个 non-phragmalin 柠檬苦素类化合物 [J]. 云南大学学报, 35(S1): 276-280.]
- LIU CP, XU JB, HAN YS, et al., 2014. Trichiconins A-C, limonoids with new carbon skeletons from *Trichilia connaroides* [J]. *Org Lett*, 16(20): 5478-5481.
- LIU YY, HUANG SQ, LI YZ, et al., 2022. Research progress on lignans and pharmacological activities in plants of *Schisandra* [J]. *Chin Trad Herb Drugs*, 53(6): 1903-1918. [刘媛媛, 黄仕其, 李玉泽, 等, 2022. 五味子属植物木脂素类化学成分及其药理作用研究进展 [J]. 中草药, 53(6): 1903-1918.]
- MA K, LI W, FU HW, et al., 2007. New 4α -methylsteroids from a Chinese soft coral *Nephthea* sp. [J]. *Steroids*, 72(14): 901-907.
- PRASANNA G, ASHOK P, 2011. Antihyperhomocysteinemic and antihyperlipidemic effect of *Trichilia connaroides* in methionine-induced hyperhomocysteinemic animals [J]. *Indian J Pharmacol*, 43(2): 203-206.
- PRAWAT U, CHAIRERK O, LENTHAS R, et al., 2013. Two new cycloartane-type triterpenoids and one new flavanone from the leaves of *Dasymaschalum dasymaschalum* and their biological activity [J]. *Phytochem Lett*, 6(2): 286-290.
- SINGH KM, SINGH MP, 2008. Insecticidal activity of *Trichilia connaroides* (W. and A.) Benth. (fam. Meliaceae) against some common vegetable pests [J]. *Indian J Entomol*, 70(4): 341-345.
- TASYRIQ M, NAIMULDEEN IA, IN LLA, et al., 2012. 7α -Hydroxy- β -sitosterol from *Chisocheiton tomentosus* induces apoptosis via dysregulation of cellular Bax/Bcl-2 ratio and cell cycle arrest by downregulating ERK1/2 activation [J]. *Evid-Based Compl Altern Med*: 1-12.
- WANG HY, WANG JS, SHAN SM, et al., 2013a. Chemical constituents from *Trichilia connaroides* and their nitric oxide production and α -glucosidase inhibitory activities [J]. *Planta Med*, 79(18): 1767-1774.
- WANG HY, WANG JS, ZHANG Y, et al., 2013b. Inhibitory effect of four triterpenoids from *Trichilia connaroides* on nitric oxide production in lipopolysaccharide-stimulated RAW264.7 cells [J]. *Chem Pharm Bull*, 61(10): 1075-1080.
- ZHANG Q, DI YT, HE HP, et al., 2011. Phragmalin- and mexicanolide-type limonoids from the leaves of *Trichilia connaroides* [J]. *J Nat Prod*, 74(2): 152-157.
- ZHANG Q, ZHANG Y, HE HP, et al., 2012. Trichilone, a new C-21 steroid from *Trichilia connaroides* [J]. *Nat Prod Commun*, 7(10): 1267-1268.
- ZHAO P, ZHANG H, HAN FY, et al., 2019. Chiral resolution and neuroprotective activities of enantiomeric 8-O-4' neolignans from the fruits of *Crataegus pinnatifida* Bge [J]. *Fitoterapia*, 136: 104164.

(责任编辑 蒋巧媛 邓斯丽)