

老鹰茶中一个新的木脂素

成 蕾, 刘贵园, 潘胤池, 尚志梅, 张茂生, 肖世基*

(遵义医科大学药学院, 贵州 遵义 563000)

摘要: 采用硅胶、MCI、半制备高效液相色谱等柱色谱方法对贵州老鹰茶乙酸乙酯部位的化学成分进行分离纯化, 根据NMR数据以及理化性质鉴定了化合物的结构, 分离得到2个木脂素类化合物分别鉴定为老鹰茶木脂素A (1) 和 cinnamophilin (2)。化合物1为新化合物, 化合物2为首次从该植物中分离得到。

关键词: 樟科; 老鹰茶; 毛豹皮樟; 老鹰茶木脂素A

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2019)04-0692-03

A new lignan from the hawk tea

CHENG Lei, LIU Gui-yuan, PAN Yin-chi, SHANG Zhi-mei, ZHANG Mao-sheng, XIAO Shi-ji*

(School of Pharmacy, Zunyi Medical University, Zunyi 563000, China)

Abstract: The chemical constituents of *Litsea coreana* were investigated using chromatographic methods, including column chromatography on silica gel, MCI, and semi-preparation HPLC. Two compounds were isolated and identified as hawktealignan A (1) and cinnamophilin (2) by NMR analyses as well as their physical and chemical properties. Compound 1 is a new lignan and compound 2 was isolated from this plant for the first time.

Key words: Lauraceae; hawk tea; *Litsea coreana*; hawktealignan A

老鹰茶也称“白茶”, 为我国南方各民族民间长期饮用的一种植物代用茶, 尤以重庆及贵州遵义地区少数民族饮用历史悠久。其汤色金黄带红, 具有强烈的樟科植物芳香, 性甘甜, 有明目解渴和消食去胀之功效, 为药食同源植物^[1]。老鹰茶主要是以樟科木姜子属植物毛豹皮樟 [*Litsea coreana* Lévl. var. *lanuginosa* (Migo) Yang et P. H. Huang] 的嫩梢和叶片为原料^[2], 其主要生长于云南、贵州、四川、安徽等地^[3], 现代药理研究表明老鹰茶具有抑菌、保肝、抗癌、抗氧化、降血糖、降血脂、抗炎、免疫调节等功效^[4-7]。为进一步了解老鹰茶的活性物质基础, 本项目对其化学成分进行了深入研究, 从中分离得到2个木脂素类化合物, 分别鉴定为老鹰茶木脂素A (1) 和 cinnamophilin (2), 其中化合

物1为新化合物, 化合物2为首次从该植物中分离得到(图1)。

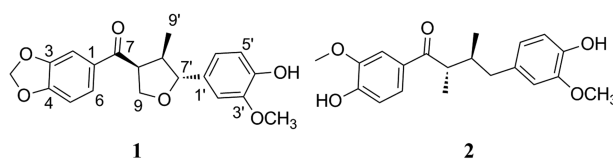


Figure 1 Chemical structures of compounds 1 and 2

结果与讨论

化合物1为黄色油状物。 $[\alpha]_D^{20} + 22.0$ (c 0.18, CHCl_3)。HR-ESI-MS给出其准分子离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$ 357.141 6 (计算值: 357.133 8), 确定其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$, 有11个不饱和度。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (表1) 结合HSQC谱显示有2组ABX芳环信号 δ_{H} 6.89 (1H, d, $J = 1.7$ Hz)、6.84 (1H, d, $J = 8.1$ Hz)、6.82 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz)、 δ_{H} 7.43 (1H, d, $J = 1.7$ Hz)、6.84 (1H, d, $J = 8.2$ Hz) 和 7.52 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz), 1个

收稿日期: 2018-12-04; 修回日期: 2019-01-07.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31560102); 贵州省教育厅项目 (黔教合KY字 [2015] 362号).

*通讯作者 Tel: 86-851-28643428, E-mail: sjxiao@zmc.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2018-1084

亚甲二氧基信号 δ_{H} 6.04 (2H, s), 1 个甲氧基信号 δ_{H} 3.89 (3H, s), 3 个次甲基信号 δ_{H} 4.16 (1H, m)、4.48 (1H, d, $J = 7.4$ Hz) 和 2.47 (1H, m), 1 个亚甲基信号 δ_{H} 4.35 (1H, dd, $J = 8.8, 7.3$ Hz)、4.29 (1H, dd, $J = 8.8, 7.3$ Hz), 1 个甲基信号 δ_{H} 0.84 (3H, d, $J = 6.9$ Hz)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 谱结合 HSQC 谱显示有 1 个甲基碳信号 δ_{C} 13.5, 3 个次甲基碳信号 δ_{C} 46.2、49.1、87.8, 1 个甲氧基碳信号 δ_{C} 56.2, 1 个亚甲基碳信号 δ_{C} 69.8, 1 个亚甲二氧基碳信号 δ_{C} 102.2, 1 个酮羰基碳信号 δ_{C} 198.3 和 12 个芳香碳信号 δ_{C} 152.2、148.6、146.8、145.4、133.2、132.7、124.8、119.4、114.4、108.7、108.2 和 108.1, 通过数据分析和文献对比推测化合物 **1** 可能为木脂素类化合物^[8,9]。HMBC 谱 (图 2) 中 H-2 (δ_{H} 7.43) 和 C-3 (δ_{C} 148.6)、C-4 (δ_{C} 152.2)、C-6 (δ_{C} 124.8) 有相关, H-6 (δ_{H} 7.52) 和 C-2 (δ_{C} 108.1)、C-4 (δ_{C} 152.2) 有相关, 亚甲二氧基 (δ_{H} 6.04) 和 C-3 (δ_{C} 148.6)、C-4 (δ_{C} 152.2) 有相关, 可以确定亚甲二氧基处于一个苯环的 C-3 和 C-4 上; HMBC 谱中 H-2 和 C-7 (δ_{C} 198.3) 有相关, H-6 和 C-7 有相关, 说明羰基连在 C-1 上。另外一个苯环体系, HMBC 谱中 H-2' (δ_{H} 6.89) 和 C-3' (δ_{C} 146.8)、C-4' (δ_{C} 145.4)、C-6' (δ_{C} 119.4) 有相关, H-5' (δ_{H} 6.84) 和 C-3' (δ_{C} 146.8) 有相关, 甲氧基 (δ_{H} 3.89) 和 C-3' (δ_{C} 146.8) 有相关, 可以确定甲氧基处在苯环的 C-3' 上, 羟基处于苯环的 C-4' 上。HMBC 谱中甲基 (δ_{H} 0.84) 和 3 个次甲基碳都有相关, 亚甲基 (δ_{H} 4.35) 和羰基有相关, 说明木脂素的两个 C_6C_3 单元通过 C-8 和 C-8' 相连, 进一步亚甲基 (δ_{H} 4.35) 和 C-7' (δ_{C} 87.8) 有相关, 说明 C-9 和 C-7' 之间有氧桥相连。至此化合物 **1** 的平面结构得到确证。NOESY 谱 (图 2) 中, H-7' 和 H-9' 有相关, 说明 H-7' 和甲基处于同面, 进一步通过 H-7' 和 H-8' 的耦合常数 $J = 7.4$ Hz 推测出 H-7' 和 H-8' 处于反式^[10]。NOESY 谱中 H-8 和 H-8' 有相关, 但是 H-8 和 H-9' 没有相关, 说明 H-8 和 H-8' 处于同面, 即 H-8 和甲基处于反面, 至此推测出化合物 **1** 的相对构型。通过

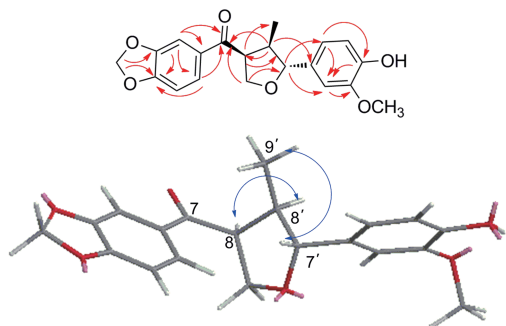


Figure 2 Key HMBC (—) and NOESY (—) correlations of compound **1**

对比实测 ECD 和计算 ECD 曲线^[11] (图 3), 将化合物 **1** 确定为 (8*S*, 7'*R*, 8'*R*)-老鹰茶木脂素 A。

Table 1 NMR data (400/100 MHz, in CDCl_3) of compound **1**

Position	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C}
1		132.7
2	7.43 (d, 1.7)	108.1
3		148.6
4		152.2
5	6.84 (d, 8.2)	108.2
6	7.52 (dd, 8.2, 1.7)	124.8
7		198.3
8	4.16 (m)	49.1
9	4.35 (dd, 8.8, 7.3)	69.8
	4.29 (dd, 8.8, 7.3)	
1'		133.2
2'	6.89 (d, 1.7)	108.7
3'		146.8
4'		145.4
5'	6.84 (d, 8.1)	114.4
6'	6.82 (dd, 8.1, 1.7)	119.4
7'	4.48 (d, 7.4)	87.8
8'	2.47 (m)	46.2
9'	0.84 (d, 6.9)	13.5
-OCH ₂ O-	6.04 (s)	102.2
3'-OCH ₃	3.89 (s)	56.2

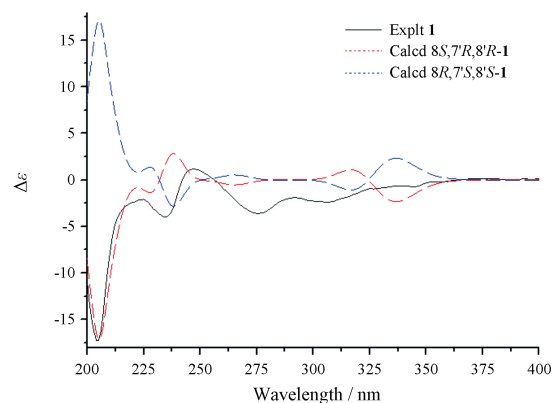


Figure 3 Experimental ECD spectrum of **1** and calculated ECD spectra of 8*R*, 7'*S*, 8'*S*-**1**, and 8*S*, 7'*R*, 8'*R*-**1** in MeOH (band widths = 0.16 eV)

实验部分

Agilent DD2 400-MR 型核磁共振仪测定, TMS 为内标 (美国 Agilent 公司); 紫外光谱测试用 UV3600 型紫外可见近红外分光光度计 (日本岛津公司); Xevo G2-XS QToF 超高效液相色谱-质谱联用仪 (美国 Waters 公司); JASCO J-810 圆二色光谱仪 (日本分光公司); 反相 C_{18} 填料 (ODS) (日本富士硅化学株式会社); MCI 树脂 (日本 Mitsubishi 公司); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (300~400 目, 中国青岛海洋化工有限公司); LC3000 型半制备高效液相色谱仪 (中国北京创新通恒

公司), HPLC 柱 C_{18} , 5 μm , 10 mm \times 250 mm (日本 YMC 公司)。

老鹰茶于 2017 年采自贵州遵义绥阳县, 由遵义医科大学药学院生药学教研室聂绪强副教授鉴定为毛豹皮樟 [*Litsea coreana* Lévl. var. *lanuginosa* (Migo) Yang et P. H. Huang], 植物标本 (No.20171022) 现存放在遵义医科大学药学院。

1 提取分离

毛豹皮樟叶干重 4.6 kg, 粉碎后用 90% 甲醇 80 $^{\circ}\text{C}$ 回流提取 3 次, 每次 3 h, 提取液过滤, MCI 柱色谱 (60 mm \times 460 mm, 甲醇-水, 90:10, 体积比) 除叶绿素, 减压浓缩得甲醇浸膏 843 g, 将其分散于 2 L 水中, 依次用石油醚 (3 \times 2 L)、乙酸乙酯 (3 \times 2 L)、正丁醇 (3 \times 2 L) 萃取, 减压浓缩得乙酸乙酯萃取物 258 g, 该部位浸膏经硅胶柱色谱 (80 mm \times 600 mm, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱) 分为 7 个部分: Fr.1~7。Fr.4 经半制备 HPLC 分离 (甲醇-水, 72:28, 体积比, 6.0 mL \cdot min $^{-1}$) 得到化合物 **1** (11.6 mg, $t_{\text{R}} = 10.7$ min) 和化合物 **2** (16.3 mg, $t_{\text{R}} = 16.9$ min)。

2 结构鉴定

化合物 **1** 黄色油状物。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +22.0$ (c 0.18, CHCl_3)。HR-ESI-MS m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 357.141 6 (计算值: 357.133 8); m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 379.120 6 (计算值: 379.115 8)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 和 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。鉴定化合物 **1** 为老鹰茶木脂素 A。

化合物 **2** 黄色油状物。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} 0.85 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-9'), 1.13 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-9), 2.22 (1H, m, H-8'), 2.44 (1H, dd, $J = 13.5, 7.0$ Hz, H-7'), 2.56 (1H, dd, $J = 13.5, 7.7$ Hz, H-7'), 3.34 (1H, m, H-8), 3.84 (3H, s, OMe), 3.88 (3H, s, OMe), 6.67 (2H, m, H-2', H-6'), 6.84 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5, H-5'), 7.22 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6), 7.40 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} 203.0 (C-7), 150.3 (C-4), 146.8 (C-3), 146.6 (C-3'), 144.1 (C-4'), 132.8 (C-1'), 129.7 (C-1), 123.5 (C-5), 122.2 (C-2'), 114.3 (C-6), 113.8 (C-6'), 111.8 (C-5'), 110.5 (C-2), 56.2 (OMe), 56.1 (OMe), 42.9 (C-8), 41.6 (C-8'), 38.0 (C-7'), 15.5 (C-9), 11.6 (C-9')。以上数据与文献报道

基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为 cinnamophilin。

References

- [1] Xiao SJ, Yu RD, Xu DL, et al. A new biphenylpropanoid from hawk tea [J]. Chin J Org Chem (有机化学), 2016, 36: 2986-2988.
- [2] Shen JZ, Ye M, Shu AQ, et al. Extraction and purification of polyphenolic compounds and determination of EGCG from eagle tea (*Litsea coreana* Lévl. var. *lanuginosa*) [J]. J Zhejiang Univ Agric Life Sci (浙江大学学报·农业与生命科学版), 2010, 36: 329-334.
- [3] Wang J, Lu WL, Zhang YL, et al. Chemical constituents from hawk tea [J]. J Tianjin Med Univ (天津医科大学学报), 2014, 49: 479-483.
- [4] Xiao X, Pei Y, Xu LJ, et al. Study on the dynamic changes of the content of total flavonoids and total polyphenol and the antioxidant activity of *Litsea coreana* Lévl. var. *Lanuginosa* [J]. World Sci Technol/Mod Tradit Chin Med Mater Med (世界科学技术—中医药现代化), 2015, 17: 603-608.
- [5] Liu B. Simultaneous quantification of seven flavonoids in eagle tea using pressurized liquid extraction and HPLC [J]. Chin J Pharm Anal (药物分析杂志), 2010, 30: 1424-1427.
- [6] Chen YP, Cheng WM, Li J, et al. Analyse on the chemical constituents from flavonoids of *Litsea coreana* L [J]. J Anhui Med Univ (安徽医科大学学报), 2008, 43: 65-67.
- [7] Ji HF, Nan HJ, Zhang LW, et al. Extraction and antioxidant properties of total flavonoids from *Litsea coreana* L [J]. Chin Food Addit (中国食品添加剂), 2008, 43: 65-67.
- [8] Su G, Zhang R, Yang X, et al. Lignans from the stem bark of *Syringa pinnatifolia* [J]. Fitoterapia, 2016, 114: 63-68.
- [9] Yang YN, Huang XY, Wang W, et al. A new neolignan from the fruits of *Arctium lappa* L [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2017, 52: 779-784.
- [10] Keun YJ, Dong SK, Sei RO, et al. Magnone A and B, novel anti-pap tetrahydrofuran lignans from the flower buds of *Magnolia fargesii* [J]. J Nat Prod, 1998, 61: 808-811.
- [11] Wang LN, Qin LL, He JL, et al. Aryl-tetralin-type lignan isolated from *Sanguisorba officinalis* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2018, 26: 1-6. DOI:10.1080/10286020.2018.1487957.
- [12] Wu TS, Leu YL, Chan YY, et al. Lignans and an aromatic acid from *Cinnamomum philippinense* [J]. Pergamon, 1994, 36: 785-788.