

长缘厚朴中的新苯醌及新木脂素类化合物^{*}邓世明¹, 程永现¹, 周俊^{1**}, 谭宁华¹, 丁中涛²

(1 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204; 2 云南大学化学系, 云南 昆明 650091)

摘要: 从长缘厚朴 (*Magnolia rostrata* W. W. Smith) 树皮中分离得到 1 个新化合物——联烯丙基苯对苯醌类物质, 命名为木兰醌 magnoquinone (1), 以及 7 个已知新木脂素类化合物, 厚朴酚 magnolol (2), 和厚朴酚 honokiol (3), 4-*o*-methylhonokiol (4), 3-*o*-methylmagnolol (5), magnoldehyde B (6), magnolignan A (7) 和 magnolignan C (8)。研究表明, 长缘厚朴可作为中药厚朴 (*Magnolia officinalis*) 的代用品。

关键词: 长缘厚朴; 木兰科; 木兰醌; 新木脂素类化合物

中图分类号: Q 946 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2700(2001)01-0121-05

Magnoquinone and Neolignans from *Magnolia rostrata*DENG Shi-Ming, CHENG Yong-Xian, ZHOU Jun^{*,*}, TAN Ning-Hua, DING Zhong-Tao

(1 Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;

2 Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: A new compound, named magnoquinone (1), was isolated from the bark of *Magnolia rostrata*, together with seven known neolignans, magnolol (2), honokiol (3), 4-*o*-methylhonokiol (4), 3-*o*-methylmagnolol (5), magnaldehyde B (6), magnolignan A (7) and magnolignan C (8). Their structures were elucidated on the basis of spectral data. This research offered chemical components supports that *Magnolia rostrata* can be as a substitute for *M. officinalis*, a traditional Chinese medicine.

Key words: *Magnolia rostrata*; Magnoliaceae; Magnoquinone; Neolignan

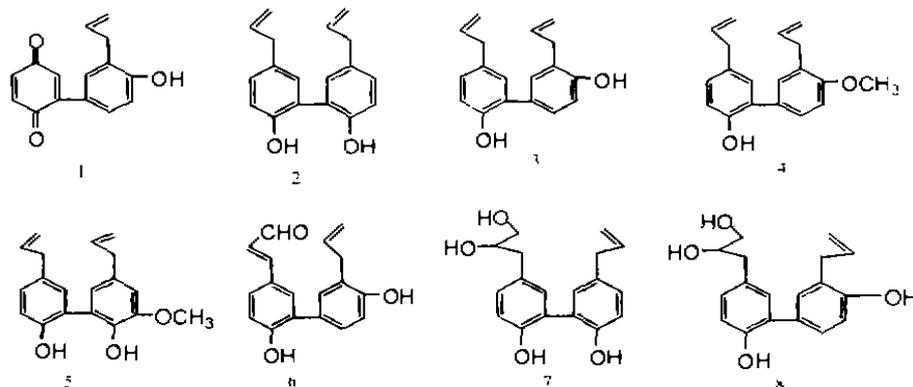
长缘厚朴 (*Magnolia rostrata* W. W. Smith) 又称贡山厚朴、云朴、大叶厚朴, 系木兰科木兰属植物, 生于海拔 2 300 m 的阔叶林中, 分布于西藏、云南西北贡山一带 (余传隆等, 1993)。其皮做为名贵中药材厚朴 (*Magnolia officinalis*) 的替代品已使用多年, 且已有云南地方标准。长缘厚朴的化学成分研究除文献报道的厚朴酚、和厚朴酚、 β -桉叶醇及少量木兰箭毒碱外, 其它成分均未见报道 (陈德昌等, 1982; 阎文玫, 1979)。本研究从长缘厚朴干树皮的乙酸乙酯部分得到 1 个新的联烯丙基苯对苯醌型化合物木兰醌 magnoquinone (1) 和 7 个已知新木脂素类化合物 2~8。7 个已知化合物与 Yahara 等 (1991) 报道的厚朴化学成分基本一致, 其中厚朴酚与和厚朴酚是一对同分异构体, 二者高含量是长缘厚朴做为厚朴代用品的主要依据, 其它成分亦为长缘厚朴作为厚朴的代用品提供了有力的

* 基金项目: 国家自然科学基金资助重点项目 (39730060)

** 通讯联系人 (Corresponding author)

收稿日期: 2000-01-10, 2000-03-13 接受发表

化学成分支持。这些化合物的生物活性筛选正在进行中。



化合物 1 红色粉末, mp $73 \sim 76 \text{ }^\circ\text{C}$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3253, 2926, 1650, 11600, 1577, 1271, 1095, 898, 842。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 248 (4.18), 296 (3.40), 450 (3.35)。EI-MS (m/z): 240 $[\text{M}]^+$ (100), 199 (88), 171 (30), 158 (39), 128 (18), 115 (24), 结合 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱数据可确定其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 。 ^{13}C NMR δ_{c} : 158.0 (s), 138.0 (d), 131.0 (d), 129.7 (d), 127.5 (s), 124.9 (s), 115.7 (t), 115.6 (d), 34.7 (t), 其中 138.0 (d), 115.7 (t) 及 34.7 (t) 是烯丙基苯结构中烯丙基片的特征碳信号, 并表明其羟基处于邻位, ^{13}C NMR 值与 *magnatriol B* (1a) 的烯丙基苯部分比较, 与 Yahara 等 (1991) 报道数据一致; δ_{c} : 188.5 (s), 188.0 (s), 146.2 (s), 137.5 (d), 136.8 (d) 及 132.0 (d) 表明分子中存在一个单取代对苯醌片段, 与甲基对苯醌 (1b) 的对苯醌部分比较, 数据一致 (于德泉等, 1989), 而且, 同属的厚朴 *M. officinalis* 中已有 *magnatriol B* (1a) 存在的报道 (Yahara 等, 1991); 另外 ^1H NMR δ : 3.42 (2H, m, H-7), 5.02 (1H, m, H-9), 5.09 (1H, m, H-9), 6.03 (1H, m, H-8), 6.80 (1H, d, $J=2.5\text{Hz}$, H-6'), 6.85 (1H, dd, $J=10.1, 2.5\text{Hz}$, H-4'), 6.89 (1H, d, $J=10.1\text{Hz}$, H-3'), 6.97 (1H, d, $J=8.4\text{Hz}$, H-3), 7.33 (1H, dd, $J=8.4, 2.3\text{Hz}$, H-2), 7.36 (1H, d, $J=2.3\text{Hz}$, H-6), 也进一步证明其结构的推断正确。因此, 推定其结构为 1, 1'-联 4-羟基烯丙基苯对苯醌, 为一新化合物, 命名为木兰醌 *Magnoquinone*。当然, 这一成分是天然存在还是样品长期放置产物则不能肯定, 但我们推测此化合物可能有抗菌活性 (活性筛选工作正在进行)。

实验部分

样品购于云南省中药材公司, 经省中药材公司药材鉴定室鉴定为长缘厚朴 (*Magnolia rostrata*)。投样 3kg, 粉碎, 95% 乙醇热提, 浸膏经石油醚、乙酸乙酯、正丁醇分别依次萃取划段, 得乙酸乙酯部分提取物约 164g。乙酸乙酯部分经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯系统梯度洗脱, 流分前几部分减压浓缩, 即析出无色针状结晶, 重结晶得化合物 3; 母液放置又析出无色粒状结晶, 重结晶后得化合物 2。流分后几部分经反复常压、减压硅

胶柱层析及反相 RP-18 柱层析梯度洗脱, 得化合物 1 及 4~8。

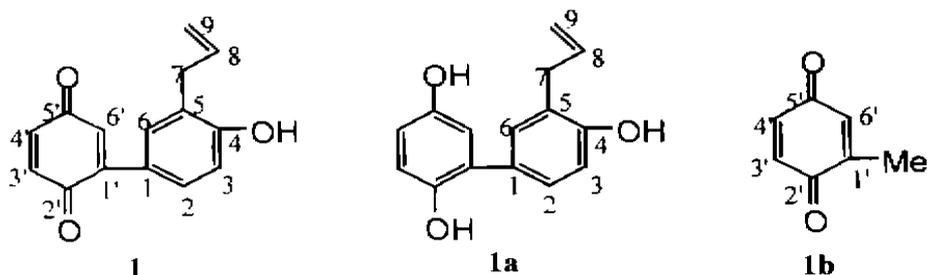


表 1 化合物 1、1a 与 1b 的¹³C NMR 数据比较^{*}

Table 1 ¹³C NMR spectral data of compound 1, 1a and 1b

Carbon	1a	1	1b
1	129.9s	127.5s	
2	131.5d	130.9bd	
3	115.4d	115.6d	
4	154.6d	158.0s	
5	126.7s	124.9s	
6	128.8d	129.7bd	
7	34.6t	34.7t	
8	137.9d	138.0ad	
9	115.4t	115.7t	
1'		146.2s	145.9s
2'		188.0cs	187.5s
3'		136.8ad	136.5d
4'		137.5ad	136.6d
5'		188.4cs	187.7s
6'		132.0bd	133.3d

注: a, b, c 数值可相互交换。* acetone-d₆

H-8), 6.80 (1H, d, J = 2.5Hz, H-6'), 6.85 (1H, dd, J = 10.1, 2.5Hz, H-4'), 6.89 (1H, d, J = 10.1Hz, H-3'), 6.97 (1H, d, J = 8.4Hz, H-3), 7.33 (1H, dd, J = 8.4, 2.3Hz, H-2), 7.36 (1H, d, J = 2.3Hz, H-6)。

厚朴酚 (Magnolol) (2), C₁₈H₁₈O₂, 76.8g, 得率 2.56%, 无色针状晶体 (石油醚-乙酸乙酯), mp 99~102°C. 与标准品 TLC 对照一致。¹H NMRδ: 3.35 (4H, d, J = 6.6Hz, H-7, H-7'), 5.00 (2H, dd, J = 2.0, 11.0Hz, H-9, H-9'), 5.08 (2H, dd, J = 1.9, 17.6Hz, H-9, H-9'), 6.00 (2H, m, H-8, H-8'), 6.80 (2H, d, J = 6.7Hz, H-3, H-3'), 7.05 (2H, dd, J = 2.0, 6.7Hz, H-4, H-4'), 7.10 (2H, d, J = 2.0Hz, H-6, H-6'), 数据与文献报道一致 (Yahara 等, 1991)。¹³C NMR 见表 2。

厚朴酚、和厚朴酚标准品由云南省药检所提供; 层析硅胶均系青岛海洋化工厂出品; 熔点用显微熔点仪测定, 温度计未校正; 质谱仪是 Autospec-3000 型, 红外仪是 Bio-Rad FTS-135 型, KBr 压片, 旋光用 SEPA-300 型测定, Bruker-AM-400 仪测定¹H NMR 及¹³C NMR, TMS 为内标。

木兰醌 (Magnoquinone) (1), C₁₅H₁₂O₃, 138mg, 得率 0.0046%, 红色粉末, mp 73~76°C. EI-MS (m/z): 240 [M]⁺ (100), 199 (88), 171 (30), 158 (39), 128 (18), 115 (24). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3253, 2926, 1650, 1645, 1600, 1577, 1271, 1095, 898, 842. UV λ_{max}^{EtOH} nm (logε): 248 (4.18), 296 (3.40), 450 (3.35). ¹³C NMR (表 1)。¹H NMRδ: 3.42 (2H, m, H-7), 5.02 (1H, m, H-9), 5.09 (1H, m, H-9), 6.03 (1H, m,

表 2 化合物 2~8 的 ^{13}C NMR 化学位移值^a
Table 2 ^{13}C NMR spectral data of compounds 2~8

Carbon	2	3	4	5	6	7	8
1	124.6s	129.6s	129.0s	125.2s	130.3s	131.7s	130.8s
2	150.8s	128.5d	130.4d	140.0s	129.4	154.2s	129.4d
3	116.6d	116.5d	128.7d	146.5s	115.5d	117.7d	116.6d
4	129.5d	153.7s	156.9s	110.4d	155.2s	129.2d	154.5s
5	133.0s	127.7s	115.5s	132.5s	129.8s	131.7s	126.6s
6	131.2d	128.5d	127.8d	123.6d	129.0d	130.5d	128.9d
7	39.5t	35.1t	34.2t	39.4t	34.9t	39.8t	34.9t
8	137.2d	135.9d	136.5d	137.4d	138.0d	138.8d	138.0d
9	115.5t	116.6t	115.5t	115.5t	115.5t	115.5t	115.4t
1'		126.4s	129.6s	124.1s	127.0s	131.7s	128.9s
2'		150.7s	150.8s	151.9s	158.0s	154.2s	153.0s
3'		115.5d	110.9d	117.7d	117.5d	117.4d	115.4d
4'		130.2d	127.8d	129.5d	132.3d	133.6d	131.6d
5'		132.2s	132.1s	132.9s	127.4s	131.7s	130.9s
6'		131.1d	130.2d	130.9d	131.8d	132.6d	132.0d
7'		39.3t	39.4t	39.9t	153.8d	40.5t	39.8t
8'		137.7d	137.8d	137.8d	127.0d	74.3d	74.1d
9'		115.6t	115.8t	115.9t	193.8d	66.9t	66.3t
OMe			55.5q	56.2q			

^a 除 6 和 8 测定溶剂为 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 7 为 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 余为 CDCl_3

和厚朴酚 (Honokiol) (3), $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 68.7g, 得率 2.29%, 无色粒状晶体 (石油醚-乙酸乙酯), mp 85~88°C. 与标准品 TLC 对照一致. ^1H NMR δ : 3.33 (2H, d, $J=6.6\text{Hz}$, $\text{H}-7'$), 3.44 (2H, d, $J=6.4\text{Hz}$, $\text{H}-7$), 5.03-5.23 (4H, m, $\text{H}-9$, $\text{H}-9'$), 6.00 (2H, m, $\text{H}-8$, $\text{H}-8'$), 6.88-7.22 (6H, m, Ar-H), 数据与文献报道一致 (Yahara 等, 1991), ^{13}C NMR 见表 2.

4-O-methylhonokiol (4), $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 47mg, 得率 0.0016%, 淡黄色油状物. EI-MS (m/z): 280 [M^+] (100), 251 (28), 239 (8), 224 (23), 198 (25), 181 (20). ^1H NMR δ : 3.36 (2H, d, $J=6.7\text{Hz}$, $\text{H}-7'$), 3.44 (2H, d, $J=6.7\text{Hz}$, $\text{H}-7$), 3.88 (3H, s, OMe), 5.06-5.12 (4H, m, $\text{H}-9$, $\text{H}-9'$), 5.95-6.06 (2H, m, $\text{H}-8$, $\text{H}-8'$), 6.90-7.32 (6H, m, Ar-H), 数据与文献报道一致 (Knitao 等, 1991), ^{13}C NMR 见表 2.

3-O-methylmagnolol (5), $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 15mg, 得率 0.0005%, 白色粉末. EI-MS (m/z): 296 [M^+] (100), 267 (14), 255 (9), 223 (25), 214 (16), 165 (12). ^1H NMR δ : 3.36 (4H, d, $J=6.6\text{Hz}$, $\text{H}-7$, $\text{H}-7'$), 3.92 (3H, s, OMe), 5.03-5.12 (4H, m, $\text{H}-9$, $\text{H}-9'$), 5.92-5.99 (2H, m, $\text{H}-8$, $\text{H}-8'$), 6.73-7.11 (5H, m, Ar-H), 数据与文献报道一致 (Kijjoa 等, 1989), ^{13}C NMR 见表 2.

Magnaldehyde B (6), $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$, 117mg, 得率 0.0039%, 淡黄针状结晶 (氯仿-丙酮), mp 155-158°C. EI-MS (m/z): 280 [M^+] (100), 263 (13), 251 (9), 239 (12), 210 (13), 165 (16), 147 (14). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3434, 3037, 1647, 1597. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ):

204.5 (4.51), 286.5 (4.41), 327.0 (4.35)。¹H NMRδ: 3.43 (2H, d, J=6.7Hz, H-7), 5.00 (1H, m, H-9), 5.09 (1H, m, H-9), 6.04 (1H, m, H-8), 6.65 (1H, dd, J=7.7, 15.8Hz, H-8'), 6.90 (1H, d, J=8.2Hz, H-3'), 7.04 (1H, d, J=8.4Hz, H-3), 7.32 (1H, dd, J=2.4, 8.3Hz, H-4'), 7.53 (1H, dd, J=2.3, 8.4Hz, H-2), 7.37 (1H, d, J=2.3Hz, H-6'), 7.60 (2H, m, H-6, H-7'), 9.64 (1H, d, J=7.6Hz, H-9'), 数据与文献报道一致 (Yahara 等, 1991), ¹³C NMR 见表 2。

Magnolignan A (7), C₁₈H₂₀O₄, 21mg, 得率 0.0007%, 无色胶状。FAB⁻-MS (m/z): 299 [M-1]⁺ (100), 238 (3)。¹H NMRδ: 3.11 (1H, dd, J=7.6, 13.6Hz, H-7'), 3.23 (1H, dd, J=5.2, 13.6Hz, H-7'), 3.34 (2H, d, J=6.8Hz, H-7), 4.03-4.10 (2H, m, H-9'), 4.40 (1H, m, H-8'), 5.01 (1H, dd, J=1.5, 10.0Hz, H-9), 5.10 (1H, dd, J=1.7, 16.6Hz, H-9), 6.00 (1H, m, H-8), 7.14-7.67 (6H, m, Ar-H), 数据与文献报道一致 (Yahara 等, 1991), ¹³C NMR 见表 2。

Magnolignan C (8), C₁₈H₂₀O₄, 478mg, 得率 0.016%, 无色胶状。[α]_D¹⁵-11.58° (MeOH)。FAB⁻-MS (m/z): 299 [M-1]⁺ (100), 238 (3)。¹H NMRδ: 2.69 (1H, dd, J=7.7, 13.7Hz, H-7'), 2.80 (1H, dd, J=5.6, 13.7Hz, H-7'), 3.43 (2H, d, J=6.6Hz, H-7), 3.52 (1H, dd, J=6.4, 11.0Hz, H-9'), 3.61 (1H, dd, J=4.1, 11.0Hz, H-9'), 3.90 (1H, m, H-8'), 5.00 (1H, dd, J=1.9, 10.1Hz, H-9), 5.10 (1H, dd, J=2.1, 17.1Hz, H-9), 6.06 (1H, m, H-8), 6.87-7.37 (6H, m, Ar-H), 数据与文献报道一致 (Yahara 等, 1991), ¹³C NMR (表 2)。化合物 7、8 为一对同分异构体。

致谢 云南省中药材公司汪洋教授鉴定样品; 云南省药物检验所金水清教授提供厚朴酚与和厚朴酚标准品; 本室仪器分析组测定所有光谱。

[参 考 文 献]

- 1 德泉, 杨峻山, 薛晶曦, 1989. 分析化学手册第 5 分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 503
- 余传隆, 黄泰康, 丁志遵等, 1993. 中药辞海第 1 卷 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 261
- 陈德昌, 刘家旺, 1982. 厚朴和长缘厚朴中厚朴酚与和厚朴酚的含量测定 [J]. 药学学报, 17 (5): 360~364
- 阎文玫, 1979. 长缘厚朴树皮的化学成分研究 [J]. 植物学报, 21 (1): 54~56
- Kijjoa A, Mpinto M, Tantsewie B, et al, 1989. A biphenyl type neolignan and a biphenyl ether from *Magnolia henryi* [J]. *Phytochemistry*, 28 (4): 1284~1286
- Knitao J, Gnair M, Lihorogood D, et al, 1991. Bioactive neolignans from the leaves of *Magnolia virginiana* [J]. *Phytochemistry*, 30 (7): 2193~2195
- Yahara S, Nishiyori T, Kohda A, et al, 1991. Isolation and characterization of phenolic compounds from *Magnolia cortex* produced in China [J]. *Chem Pharm Bull*, 39 (8): 2024~2036