贵州老鹰茶中一个新的 Biphenylpropanoid 衍生物

肖世基^{*a} 余润东^a 徐德林^b 张茂生^a^(a) 遵义医学院药学院 遵义 563003)^(b) 遵义医学院细胞生物学教研室 遵义 563003)

摘要 从毛豹皮樟来源的贵州老鹰茶中分离得到 1 个新的 biphenylpropanoid 衍生物和 5 个已知化合物, 新化合物命名为 1-(3',4'-亚甲二氧基苯基)-3-(2''-羟基-4'',6''-二甲氧基苯基)丙-2-酮 (**1**), 其结构通过 HR-ESIMS, 1D 和 2D NMR 等光谱技术确定。

关键词 樟科; 毛豹皮樟; 老鹰茶; biphenylpropanoid

A New Biphenylpropanoid from Hawk Tea

Xiao, Shiji^{*a} Yu, Rundong^a Xu, Delin^b Zhang, Maosheng^a^(a) School of Pharmacy, Zunyi Medical University, Zunyi 563003)^(b) Department of Medical Genetics, Zunyi Medical University, Zunyi 563003)

Abstract A new biphenylpropanoid, named 1-(3',4'-methylenedioxyphenyl)-3-(4'',6''-dimethoxy-2''-hydroxyphenyl)propan-2-one (**1**), and other five known compounds were isolated from the Hawk tea source of *Litsea coreana*. The structure of the new compound was established by means of HR-ESIMS, 1D and 2D NMR.

Keywords lauraceae; *Litsea coreana*; Hawk tea; biphenylpropanoid

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。老鹰茶来源的植物主要为毛豹皮樟 [*Litsea coreana* Lévl. var. *lanuginosa* (Migo) Yang et P. H. Huang]、川黔润楠 (*Machilus chuanchienensis* S. Lee) 和红果黄肉楠 (*Actinodaphne cupularis* (Hemsl.) Gamble) 这三种, 民间饮用的老鹰茶主要是以毛豹皮樟嫩叶制作而成^[1], 毛豹皮樟树枝也可泡茶, 但汤色稍淡。毛豹皮樟为樟科 (Lauraceae) 木姜子属, 是朝鲜木姜子的变种, 其主要生长于广西、云南、贵州、四川、重庆等省市^[2]。近年来药理学研究表明, 其具有抗氧化、降糖、降脂、抗炎和抗真菌功效^[3~9]。化学成分研究表明, 毛豹皮樟来源的老鹰茶主要含黄酮类化合物^[10,11]。为了进一步阐明老鹰茶的物质基础, 我们对产自遵义绥阳的毛豹皮樟进行了研究, 分离纯化得到 1 个新化合物和 5 个已知化

合物 (图 1)。新化合物命名为 1-(3',4'-亚甲二氧基苯基)-3-(2''-羟基-4'',6''-二甲氧基苯基)丙-2-酮 (**1**), 已知化合物分别为 4'-羟基-5,7,3'-三甲氧基黄烷-3-醇 (**2**)、5,7,3'-三羟基二氢高异黄酮 (**3**)、7,3'-二羟基高异黄酮 (**4**)、4'-羟基-2,4,6-三甲氧基二氢查尔酮 (**5**)、反-4'-羟基-3,5-二甲氧基芪 (**6**)。所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 结果与讨论

1.1 化合物 1 的结构鉴定

浅黄色胶状物, HR-ESIMS 给出化合物的分子式为 $C_{18}H_{18}O_6$ (测量值 m/z 331.1178 $[M+H]^+$, 计算值为 331.1176), 提示有 10 个不饱和度。IR 显示有羟基 (3510 cm^{-1}) 和羰基 (1725 cm^{-1}) 存在。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) (表 1) 显示有 2 个甲氧基信号 [δ_{H} 3.75 (s, 3H), 3.77 (s, 3H)], 2 个孤立的烯氢信号 [δ_{H} 6.07 (br. s, 1H), 6.12 (br. s, 1H)], 1 组 ABX 芳环信号 [δ_{H} 6.65 (br. s, 1H),

* E-mail: sjxiao@zmc.edu.cn

Received June 7, 2016; revised July 22, 2016; published online August 22, 2016.

Project supported by the National Natural Sciences Foundation (No. 31560102), the Scientific Research Fund of Guizhou Provincial Education Department (No. QJHKY[2015]362).

国家自然科学基金 (No. 31560102)、贵州省教育厅自然科学研究项目 (No. 黔教合 KY 字[2015]362)。

图1 化合物1~6的结构

Figure 1 Structures of compounds 1~6

表1 化合物1的¹H NMR和¹³C NMR数据(400/100 MHz)Table 1 ¹H NMR and ¹³C NMR (400/100 MHz) data of compound 1

No.	δ_{H} (in CDCl ₃)	δ_{C} (in CDCl ₃)
1	3.71 s	49.1
2		210.6
3	3.71 s	36.5
1'		127.4
2'	6.65 br. s	110.2
3'		148.0
4'		146.9
5'	6.75 d, $J=7.9$ Hz	108.1
6'	6.61 br. d, $J=7.9$ Hz	123.0
1''		101.9
2''		157.1
3''	6.12 br. s	94.8
4''		160.6
5''	6.07 br. s	91.6
6''		158.6
OCH ₂ O	5.93 s	101.2
4''-OCH ₃	3.77 s	55.9
6''-OCH ₃	3.75 s	55.5

6.61 (br. d, $J=7.9$, 1H), 6.75 (d, $J=7.9$ Hz, 1H)]和2组CH₂信号[δ_{H} 3.71 (s, 2×2H)]; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)结合 HSQC谱显示有2个甲氧基的碳信号(δ_{C} 55.5, 55.9), 2个亚甲基的碳信号(δ_{C} 36.5, 49.1), 1个亚甲二氧基信号(δ_{C} 101.2), 1个酮羰基碳信号(δ_{C} 210.6)和12个芳香碳信号(δ_{C} 91.6, 94.8, 101.9, 108.1, 110.2, 123.0, 127.4, 146.9, 148.0, 157.1, 158.6, 160.6), 可能为2个苯

环单元, 通过和文献对比推测化合物1可能为biphenylpropanoid类型化合物^[12,13]. HMBC谱(图2)中H-1和C-2'、C-6'有相关, H-2'和C-4'、C-6'有相关, H-5'和C-1'、C-3'有相关, OCH₂O和C-3'、C-4'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; 另外一个苯环体系中, HMBC谱中H-3和C-2''、C-6''有相关, H-3''和C-1''有相关, H-5''和C-1''有相关, 4''-OCH₃和C-4''有相关, 6''-OCH₃和C-6''有相关, 可以确定苯环的C-4''和C-6''上有甲氧基取代, 即分子中不存在对称结构, 根据碳信号值 δ_{C} 91.6, 94.8, 101.9, 157.1, 158.6, 160.6可以验证羟基和2个甲氧基分别处在2''、4''、6''位上; 根据酮羰基化学位移 δ_{C} 210.6得出羰基只能处于C-2上. 综上所述, 化合物1的结构确定为1-(3',4'-亚甲二氧基苯基)-3-(2''-羟基-4'',6''-二甲氧基苯基)丙-2-酮.

其余已知化合物经波谱分析及文献数据对照, 将它们分别鉴定为4'-羟基-5,7,3'-三甲氧基黄烷-3-醇(2)^[14]、5,7,3'-三羟基二氢高异黄酮(3)^[15]、7,3'-二羟基高异黄酮(4)^[16]、4'-羟基-2,4,6-三甲氧基二氢查尔酮(5)^[17]、反-4'-羟基-3,5-二甲氧基苜(6)^[18].

图2 化合物1的主要的HMBC(↷)相关

Figure 2 Key HMBC (↷) correlations of compound 1

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

高分辨质谱用 Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL 型质谱仪测定; 核磁共振用 Agilent DD2 400-MR 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; 紫外光谱日本岛津公司 UV3600 紫外可见近红外分光光度计; 红外光谱用美国瓦里安公司 Varian1000 红外光谱仪, KBr 压片; 反相 C₁₈ 填料(ODS)为日本富士硅化学株式会社产品; MCI 树脂用日本 Mitsubishi 公司产品; 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(300~400 目)均为青岛海洋化工厂生产; 半制备高效液相色谱仪用北京创新通恒 LC3000 型色谱仪, HPLC 柱用 YMC C₁₈, 5 μm , 10 mm×250 mm.

2.2 植物材料

老鹰茶于 2015 年采自贵州遵义绥阳县, 由遵义医学院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]树枝. 植物标本(No. 20151022)现存放在遵义

医学院药学院天然产物化学实验室.

2.3 提取分离

干重 8.0 kg 的毛豹皮樟树枝粉碎后用 95% 甲醇浸泡提取 3 次, 提取液减压浓缩得浸膏 438 g, 将其分散于水 (2 L) 中依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇 (2 L) 萃取 3 次. 减压浓缩萃取液得乙酸乙酯萃取物 (227 g). 该萃取物经硅胶柱色谱 (50 mm × 380 mm, 石油醚-乙酸乙酯) 梯度洗脱, TLC 分析合并为 6 个部分 (Fr.1~Fr.6). Fr.3 过 MCI 柱色谱 (60 mm × 460 mm, 甲醇-水, $V:V=90:10$, 体积比) 除叶绿素得到 2.8 g 样品. 该样品进一步通过 ODS 柱色谱 (36 mm × 460 mm, 甲醇-水, $V:V=80:20$) 分离, TLC 分析合并为 5 个组分 (Fr.3.1~Fr.3.5). Fr.3.3 经半制备 HPLC 分离 [$V(\text{MeCN}):V(\text{H}_2\text{O})=48:52$, 4.0 mL/min, 220 nm] 得到化合物 4 ($t=13.1$ min, 10 mg) 和化合物 6 ($t=20.4$ min, 15 mg); Fr.3.4 经半制备 HPLC 分离 [$V(\text{MeCN}):V(\text{H}_2\text{O})=60:40$, 4.0 mL/min, 220 nm] 得到化合物 1 ($t=12.9$ min, 6 mg); Fr.3.5 经半制备 HPLC 分离 [$V(\text{MeCN}):V(\text{H}_2\text{O})=65:35$, 4.0 mL/min, 220 nm] 得到化合物 5 ($t=7.1$ min, 16 mg). Fr.4 过 MCI 柱色谱 (60 mm × 460 mm, 甲醇-水, $V:V=90:10$) 除叶绿素得到 3.4 g 样品. 该样品进一步通过硅胶柱色谱 (36 mm × 460 mm, 二氯甲烷-甲醇, $V:V=5:1$) 洗脱, TLC 分析合并为 5 个组分 (Fr.4.1~Fr.4.5), Fr.4.2 经半制备 HPLC 分离 [$V(\text{MeCN}):V(\text{H}_2\text{O})=42:58$, 4.0 mL/min, 220 nm] 得到化合物 2 ($t=13.2$ min, 5 mg); Fr.4.4 经半制备 HPLC 分离 [$V(\text{MeCN}):V(\text{H}_2\text{O})=45:55$, 4.0 mL/min, 220 nm] 得到化合物 3 ($t=15.1$ min, 7 mg).

1-(3',4'-亚甲二氧基苯基)-3-(2''-羟基-4'',6''-二甲氧基苯基)丙-2-酮(**1**): 浅黄色胶状物. UV (MeOH) λ_{max} : 285 (3.87) nm; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据见表 1; IR (KBr) ν_{max} : 3510, 1725, 1608, 1490 cm^{-1} ; HR-ESIMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 331.1176, found 331.1178.

辅助材料(Supporting Information) 新化合物 1 的 HR-ESIMS 谱, ^1H NMR, ^{13}C NMR, HSQC 和 HMBC 谱

图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] Wang, J. H.; Qi, X.; Yao, S. L. *Southwest Chin. J. Agric. Sci.* **2010**, 23, 983 (in Chinese). (王济红, 祁翔, 姚松林, 西南农业学报, **2010**, 23, 983.)
- [2] Li, X. W. *Flora of China*, Vol. 31, Science Press, Beijing, **1982**, p. 296 (in Chinese). (李锡文, 中国植物志, 第 31 卷, 科学出版社, 北京, **1982**, p. 296.)
- [3] Jia, X. J.; Dong, L. H.; Yang, Y.; Yuan, S.; Zhang, Z. W.; Yuan, M. *Carbohydr. Polym.* **2012**, 87, 1348.
- [4] Hu, C. M.; Cao, Q.; Lv, X. W.; Cheng, W. M.; Li, R.; Li, J. *Am. J. Chin. Med.* **2012**, 40, 599.
- [5] Wang, J. Q.; Li, J.; Zou, W. W.; Cheng, W. M.; Lu, C.; Zhang, L.; Ge, J. F.; Huang, C.; Jin, Y.; Lv, X. W.; Hu, C. M.; Liu, L. P. *J. Ethnopharmacol.* **2009**, 121, 54.
- [6] Huang, C.; Ma, T. T.; Meng, X. M.; Lv, X. W.; Zhang, L.; Wang, J. Q.; Li, J. *J. Pharm. Pharmacol.* **2010**, 62, 223.
- [7] Tang, W. J.; Lu, W. L.; Cao, X. Q.; Zhang, Y. L.; Zhang, H.; Lv, X. W.; Li, J. *Nat. Prod. Commun.* **2013**, 8, 479.
- [8] Zhong, J.; Ma, T. T.; Huang, C.; Liu, H. Z.; Chen, Z. L.; Cao, L.; Li, X. H.; Li, J. *Am. J. Chin. Med.* **2014**, 42, 905.
- [9] Tan, L. H.; Zhang, D.; Wang, G.; Gao, W. G. *Ind. Crops Prod.* **2016**, 80, 123.
- [10] Meng, Q.; Qian, Z. M.; Li, X. X.; Li, D. Q.; Huang, W. H.; Zhao, J.; Li, S. P. *Acta Pharm. Sinica B* **2012**, 2, 246.
- [11] Tang, W. J.; Zhang, Y. L.; Xiao, Q. P.; Huang, C.; Jin, Y.; Li, J. *Chem. Biodiversity* **2013**, 10, 1128.
- [12] Maurya, R.; Ray, A. B.; Chattopadhyay, S. K.; Duah, F. K.; Lin, M. C.; Slatki, D. J. *J. Nat. Prod.* **1985**, 48, 313.
- [13] Pan, P. C.; Cheng, M. J.; Peng, C. F.; Huang, H. Y.; Chen, J. J.; Chen, I. S. *J. Nat. Prod.* **2010**, 73, 890.
- [14] Chen, F.; Xu, B.; Guo, L. Z.; Guo, Z. Y.; Zou, K. J. *Huazhong Norm. Univ. (Nat. Sci.)* **2012**, 46, 69 (in Chinese). (程凡, 徐帮, 郭玲芝, 郭志勇, 邹坤, 华中师范大学学报(自然科学版), **2012**, 46, 69.)
- [15] Adiolfi, M.; Barone, G.; Lanzetta, R.; Laonigro, G.; Mangoni, L.; Parrilli, M. *Phytochemistry* **1985**, 24, 624.
- [16] Li, M. J.; Liu, F.; Hua, H. M.; Li, N. *Drugs Clin.* **2012**, 27, 196 (in Chinese). (李目杰, 刘芬, 华会明, 李宁, 现代药物与临床, **2012**, 27, 196.)
- [17] Meksuriyen, D.; Cordell, G. A. *J. Nat. Prod.* **1988**, 51, 1129.
- [18] Belofsky, G.; Percivill, D.; Lewis, K.; Tegos, G. P.; Ekart, J. *J. Nat. Prod.* **2004**, 67, 481.

(Li, L.; Fan, Y.)