

天然双四氢呋喃类木脂素化合物的化学研究进展

王丹, 尉捷, 许欣然, 祝可昕, 敖东梅*
(北京城市学院, 北京 100083)

[摘要] 目的:木脂素类是一类由苯丙素氧化聚合而成的天然产物,其在植物中广泛存在,目前已在樟科、松科、胡椒科、爵床科、肉豆蔻科、五味子科、木兰科、小檗科、菊科、瑞香科、马兜铃科等上百个科的植物中发现该类化合物。根据其支链连接不同,分为多种结构类型,包括二芳基丁烷类、二芳基丁内酯类、芳基萘类、四氢呋喃类、双四氢呋喃类、苯并呋喃类、双环辛烷类、联苯类等。其中,双四氢呋喃类木脂素(2,6-diary-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octane),又称为双环氧木脂素,是一类通过 8-8',7-O-9',9-O-7' 进行连接的结构类型。迄今从自然界中发现该类化合物以单体形式存在的有 100 多种。该类化合物生物活性十分广泛,越来越多的该类化合物和相关生物活性被相继报道,主要包括抗肿瘤、肝保护、抗氧化、抗病毒、抗炎以及免疫抑制等。本文就该类化合物的生物合成途径、化学结构及结构解析 3 个部分进行了综述。通过对其生物合成途径的介绍,总结了目前报道的不同取代的结构特点,并利用质谱、核磁等方法对不同结构中构型的确定进行介绍,为其进一步研究提供参考,以期促进木脂素类化合物的研究和开发。

[关键词] 双四氢呋喃类木脂素; 结构解析; 天然产物; 研究进展

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)08-0226-09

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017080226

Research Progress of Chemical Compounds in Tetrahydrofuran Lignans

WANG Dan, YU Jie, XU Xin-ran, ZHU Ke-xin, AO Dong-mei*
(Beijing City University, Beijing 100083, China)

[Abstract] **Objective:** Lignans compounds are widely found in hundreds of plant families, such as Lauraceae, Pinaceae, Angiospermae, Nutmeg, Pepper, Fructus Schisandrae, Magnoliaceae, Berberidaceae, Compositae, Thymelaeaceae and Aristolochiaceae. According to the difference of branched chains, it can be divided into multiple structural types, including diaryl butane, diaryl butyrolactone, aryl naphthalene, tetrahydrofuran, bistetrahydrofuran, coumarone, double loop octane, biphenyl type, etc. Among them, bistetrahydrofuran (2,6-diary-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octane) is also known as bisepoxy lignan, and a type of structure connected through 8-8', 7-9-O', 9-O-7'. So far, more than 100 types of such compounds in the monomeric form have been found in nature. These compounds have wide biological activities, which has been increasingly reported and mainly include anti-tumor, hepatoprotection, antioxidation, antiviral, anti-inflammation and immune suppression. In this paper, biosynthetic pathways of these compounds, chemical structures and structure analysis were summarized to provide reference for further studies.

[Key words] tetrahydrofuran lignans; structure analysis; natural product; research progress

木脂素类是一类由苯丙素氧化聚合而成的天然产物,通常所指的是二聚体,少数为三聚体和四聚体等。1961年,Freudenberg等把苯丙素 C6-C3 单元编

号为 1~9,第 2 个 C6-C3 单元编号为 1'~9'。最早木脂素是指 8-8' 连接的二聚体。后来发现,许多木脂素类并非 8-8' 相连,Gottlieb 把 8-8' 以外连接的木

[收稿日期] 20160607(001)

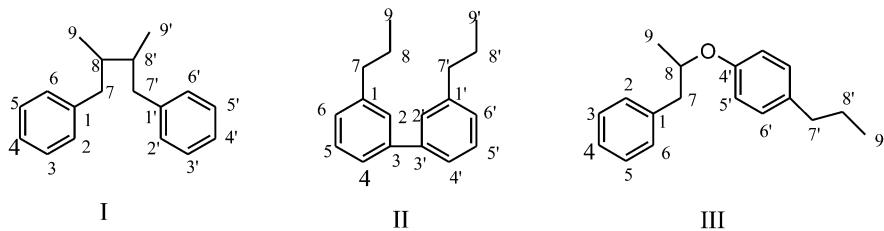
[基金项目] 2015 北京市民促项目;2016 年大学生新星计划项目

[第一作者] 王丹,博士,讲师,从事中药分析工作,Tel:010-62442245,E-mail:wangdankuaile800@126.com

[通讯作者] *敖东梅,博士,副教授,从事中药相关工作,Tel:010-62442245,E-mail:admei302@163.com

脂素类称为新木脂素类 II, 后来又把 2 个 C6-C3 单元之间以氧原子连接的化合物称为氧木脂素类 III。木脂素根据支链连接不同, 分为多种结构类型。其中双四氢呋喃类木脂素是普遍存在的类型。在唇形

科、玄参科、列当科、爵床科、败酱科、菊科、瑞香科等多科植物中均有发现, 迄今从自然界中发现该类化合物约有 100 多种。在常用中药辛夷^[1]、厚朴^[2]、连翘^[3]中也提取分离到该类化合物, 见图 1。



I. 8-8' 连接的二聚体; II. 新木脂素类; III. 氧木脂素类

图 1 3 种木脂素的基本母核结构

Fig. 1 Basic structure of three kinds of lignans

1 双四氢呋喃类木脂素类化合物生物合成途径

一些学者推测木脂素类化合物可能是由松柏醇经过氧化, 游离基聚合而生成的, 并用连翘中获得的去细胞酶制品证明可将阿魏酸还原为松柏醇, 此酶的活化需要镁离子参与, 还原过程经过烯丙基链的磷酸化。松柏醇会进一步在酚氧化酶的作用下形成酚游离基。根据共振形成机制, 可以形成多种游

离基, 游离基耦合后形成结构千变万化的木脂素类化合物。

在连翘中已证实双四氢呋喃木脂素 (+)-pinoresinol 是由 2 分子松柏醇通过立体选择性的偶联而成的, 氧化剂和氧化酶参与了此过程。同时, 可以在还原酶的作用下, 顺序选择性还原成 (+)-lariciresinol, (-)-secoisolariciresinol, 见图 2。

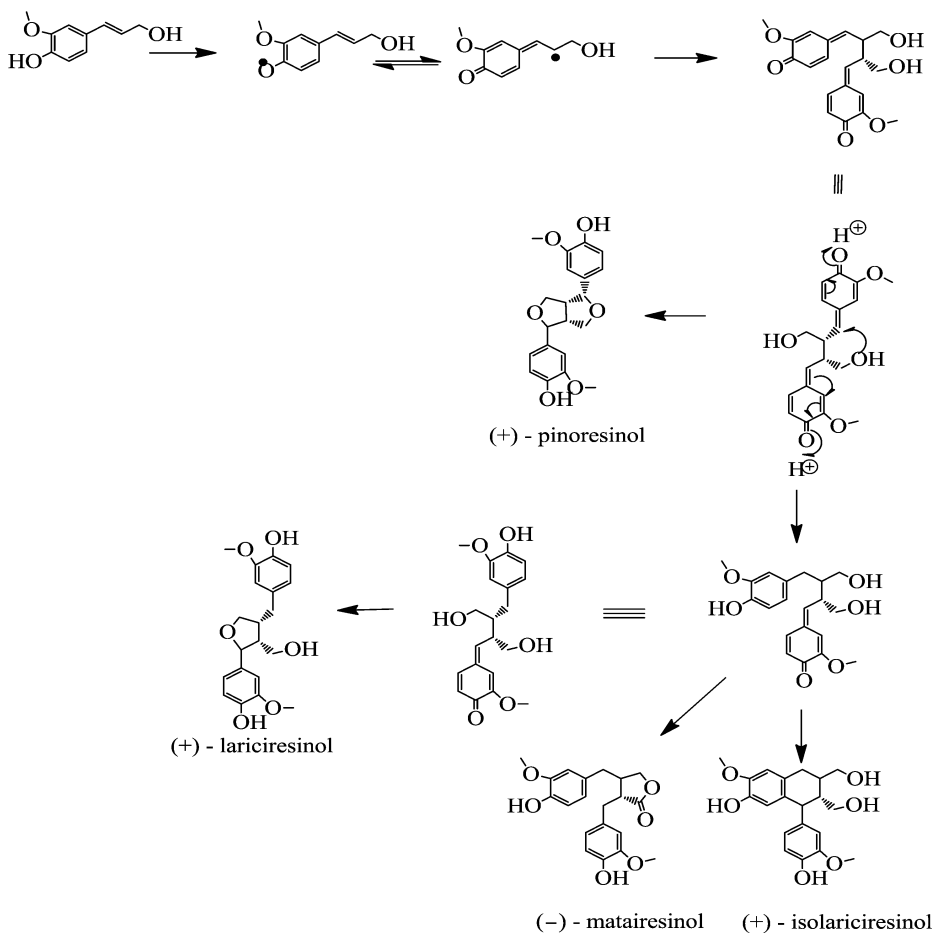


图 2 双四氢呋喃类, 四氢呋喃类, 芳基丁内酯类及芳基萘类木脂素生物合成途径

Fig. 2 Biosynthetic pathways of bistetrahydrofuran, tetrahydrofuran, diaryl butyrolactone, and aryl naphthalene lignans

2 双四氢呋喃类木脂素化合物化学结构

天然双四氢呋喃类木脂素主要有 2 种类型。一类是四氢呋喃环母环中不含取代基(A 型)^[4-40]; 一类是四氢呋喃环上含极性有取代基, 如羟基, 乙酰基或糖苷等(B 型)^[41-68], 见图 3。

双四氢呋喃木脂素基本结构中具有 4 个手性碳, 但在天然产物中 2 个四氢呋喃环以顺式合并, 因此立体异构体的最大可靠数只相当于 3 个手性碳。经查阅文献, 现报道的双四氢呋喃类木脂素化合物已经约

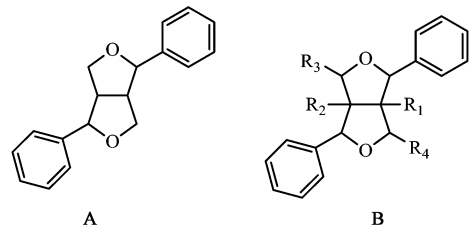


图 3 双四氢呋喃木脂素 2 种结构类型
Fig. 3 Two structure types of bistetrahydrofuran

有 100 多个, 其中名称及结构见表 1, 2, 图 4 ~ 7。

表 1 A 型化合物

Table 1 Compounds of type A

No.	化合物	植物来源	文献	No.	化合物	植物来源	文献
1	ligballinol	小豆	[4]	36	(+)-皮树脂醇	<i>A. lactiflora</i>	[24]
2	(+)-松脂醇	忍冬	[5]	37	去甲氧基松脂素	<i>Gladiolus segetum</i>	[25]
3	(+)-桉叶素	星花木兰	[6]	38	(+)-demethoxyexcelsin	<i>Macropiper excelsum</i>	[10,26]
4	(+)-芝麻素	星花木兰	[7]	39	styraxin	<i>styrax officinalis</i>	[26]
5	(+)-yangambin	<i>Sesamum alatum</i>	[8]	40	(+)-芝麻素酚	<i>Justicia simplex</i>	[27]
6	(+)-丁香脂素	<i>Penstemon deustus</i>	[9]	41	sesangolin	<i>S. angolense</i>	[28]
7	(+)-excelsin	高大胡椒	[10]	42	(+)-甲氧基薄荷醇	<i>Nectandra tubocensis</i>	[29]
8	(+)-表松脂醇	<i>Pluchea indica</i>	[11]	43	praderin	<i>L. praecox</i>	[30]
9	(+)-epieudesmin	高大胡椒	[10]	44	鹅掌秋碱	<i>P. deustus</i>	[9]
10	(+)-细辛脂素	<i>Mortierella alpina</i>	[12]	45	刺五加苷 E ₂	<i>Eleutherococcus senticosus</i>	[31]
11	(+)-epiyangambin	<i>P. deustus</i>	[9]	46	simplexoside	<i>Justicia simplex</i>	[27]
12	(+)-表丁香脂素	<i>Clematis parvilob</i>	[13]	47	甲氧基薄荷醇	<i>N. tubocensis</i>	[29-30]
13	(+)-epiexcelsin	高大胡椒	[10]	48	甲氧基巴西果蛋白	<i>N. tubocensis</i>	[29]
14	(+)-双异桉脂素	高大胡椒	[10]	49	3,3-二甲氧基芝麻素	<i>P. rugata</i> var. <i>rugata</i>	[33]
15	(+)-diasesamin	<i>Cinnamomum camphor</i>	[14]	50	3-甲氧基芝麻素	<i>P. rugata</i> var. <i>rugata</i>	[33]
16	(+)-diayangambin	高大胡椒	[10]	51	membrin	<i>R. membranacea</i>	[34]
17	(+)-北美鹅掌楸脂素-C	<i>P. deustus</i>	[9]	52	4-羟苯基愈创木脂素	<i>Festuca argentinu</i>	[35]
18	(+)-蒿脂麻木质体	<i>Artemisia crhsinrhium</i>	[15]	53	去甲基薄荷醇	<i>Apollonias barbujana</i>	[36]
19	(+)-episesartemin A	<i>A. crhsinrhium</i>	[15]	54	菟丝子苷 A	菟丝子	[37]
20	(+)-episesartemin B	<i>A. crhsinrhium</i>	[15]	55	菟丝子苷 B	菟丝子	[37]
21	(+)-芝麻脂素	<i>A. crhsinrhium</i>	[15]	56	(+)-de-4'-O-methylepimagnolin A	黑曲霉	[38]
22	(+)-薄荷醇	星花玉兰	[16]	57	(+)-de-4',4''-O-methylepimagnolin A	黑曲霉	[38]
23	(+)-甲基辣薄荷醇	星花玉兰	[16]	58	simpleccosin	<i>Simplocos lucida</i>	[39]
24	刚果草澄窃脂素	望春玉兰	[17]	59	(+)-epipinoresinol-β-D-glucoside	<i>S. lucida</i>	[39]
25	(+)-花椒酚	<i>Zanthoxylum acanthopodium</i>	[18]	60	连翘苷	<i>S. lucida</i>	[39]
26	(+)-甲基花椒酚	<i>Z. acanthopodium</i>	[18]	61	(+)-松脂醇-β-D-葡萄糖苷	<i>Simplocos</i>	[39]
27	(+)-pluviatilol	<i>Z. acanthopodium</i>	[18]	62	(+)-pinoresinol mono-methylether-β-D-glucoside	<i>S. lucida</i>	[39]
28	(+)-methyl pluviatilol	<i>A. arborescens</i>	[19]	63	pluviatilol-γ,γ-dimethylallyl ether	山椒	[40]
29	(+)-epiaschantin	<i>Z. acanthopodium</i>	[18]	64	(-) pluviatilol-γ,γ-dimethyl-lallyl ether	山椒	[40]
30	木兰脂素	<i>Z. acanthopodium</i>	[20]				
31	表木兰脂素	人工合成	[21]				
32	membrin	<i>Rollinia mucosa</i>	[22]				
33	去甲基木兰脂素	Be synthesized	[21]				
34	松脂醇	<i>Magnolia fargesii</i>	[23]				
35	连翘脂素	<i>M. fargesii</i>	[23]				

表 2 B 型化合物

Table 2 Compounds of type B

No.	化合物	植物来源	文献	No.	化合物	植物来源	文献
65	1-羟基松脂素	毛叶香茶菜	[41-42]	87	4,8-二羟基芝麻素	云南石梓	[58]
66	泡桐素	云南石梓	[45,48]	88	4-羟基芝麻脂素	云南石梓	[58]
67	异泡桐素	毛泡桐	[44-45]	89	simplexolin	<i>Justicia simplex</i>	[62]
68	1-羟基丁香脂素	水曲柳	[42]	90	2e,6e-bis-(1-oxy-2,3-dimethoxy-phenyl)-3,7-dioxabicyclo-[3.3.0]-octae simplexolin	无叶怪柳	[63]
69	表桉叶明	云南石梓	[46,48]	91	(+)-1-acetoxypinoresinol-4'-β-D-glucoside	欧洲橄榄油	[61]
70	石新醇	毛泡桐	[47]	92	(+)-1-acetoxypinoresinol dimethyl ether	欧洲橄榄油	[43]
71	新苦梓脂素	合成	[49-52]	93	(+)-1-acetoxypinoresinol	欧洲橄榄油	[43]
72	新芝麻素	合成	[49-52]	94	(+)-1-acetoxypinoresinol-4"-O-methyl Ether	云南石梓	[43]
73	(+)-1-羟基松脂素-4'-β-D-葡萄糖苷	水曲柳	[42]	95	(+)-1-acetoxysimplecosin monomethyl ether-4'-β-D-glucoside	欧洲橄榄油	[61]
74	(+)-fraxiresinol	油橄榄树	[46]	96	(+)-1-acetoxypinoresinol monomethyl ether-4'-β-D-glucoside	欧洲橄榄油	[61]
75	2,2',6-trimethoxy-3,4,4',5'-dimethylenedioxyphenyl-7,7-dioxabicyclo-[3.3.0]octane	透骨草	[53]	97	2,4-diaryl-3,7-dioxibicyclo[3.3.0]-octan-8-one	卵穗山羊草	[64]
76	透骨草醇	透骨草	[53]	98	2,4-二芳基单环氧木脂素	卵穗山羊草	[64]
77	乙酸透骨草醇酯	透骨草	[53]	99	2,6-diaryl-3,7-dioxibicyclo[3.3.0]-octan-8-one	卵穗山羊草	[64]
78	arboreol	云南石梓	[58]	100	γ-lactone-gummadiol	滇石梓	[58]
79	isoarboreol	云南石梓	[58]	101	graminones A	眉豆	[66]
80	(-)-prinsepiol	扁核木	[55]	102	graminones B	眉豆	[66]
81	(-)-wodeshiol (kigeliol)	<i>Clesitanthus collinus</i>	[56]	103	(+)-1-羟基松脂醇葡萄糖苷	油橄榄	[68]
82	9α-羟基松脂素	黄蝉花	[59]	104	(+)-fraxiresinol-1-β-D-glucoside	油橄榄	[68]
83	9α-羟基皮树脂醇	黄蝉花	[59]				
84	gummadiol	<i>Allamanda nerifolia</i>	[59]				
85	桂皮醇	<i>C. sieboldii</i>	[60]				
86	4α-羟基芝麻素	云南石梓	[58]				

3 双四氢呋喃类木脂素的结构解析

木脂素是自然界中发现较早的化合物类型,在较早的文献中,木脂素的结构一般利用质谱和氢谱进行解析。后来,随着核磁技术的广泛应用,核磁共振技术逐步成为结构解析的主要手段。双四氢呋喃木脂素的结构特点是母核基本属于对称结构,因此在氢谱和碳谱中还会经常出现信号重叠现象。双四氢呋喃环中存在 4 个手性碳,因此,该类化合物的立体结构较为复杂多变。立体结构的解析也由原来的化学合成方法逐步变为核磁和旋光等物理方法来确定。

3.1 平面结构解析

3.1.1 双四氢呋喃类木脂素的紫外,红外特征及质谱裂解规律 Greger 等^[15]对 13 个不同取代、不同构型的双四氢呋喃木脂素紫外吸收,红外情况做了比较。而且还对比了质谱裂解碎片的区别。

Russell 等^[10]对 A 型双四氢呋喃木脂素的 EI 质谱裂解碎片做了一些解释。分子电离后,进一步可有 4 种途径裂解为二级离子。Greger 等^[15]还对 13 个不同取代的双四氢呋喃木脂素的 4 种 EI 质谱裂解途径进行了总结。其中,II a → II b → II f, II a → II k 和 II a → II h 途径为主要裂解途径见图 8。II k (Ar $\overset{\cdot+}{C}$ H₂), II b (ArCH $\overset{\cdot H}{O}$), II f (ArC $\overset{\cdot+}{O}$) 为质谱中主要裂解片段。

Takahashi 等^[47]对双四氢呋喃环中含有羟基取代基的 B 型化合物 isopaulownin 和 paulownin 的 EI 质谱进行了裂解分析,见图 9。首先将化合物进行乙酰化,然后通过裂解碎片解析裂解过程,确定化合物的结构。此方法也可以作为 B 型双四氢呋喃类木脂素的 EI 质谱裂解规律参考。

3.1.2 核磁共振技术 核磁共振是解析双四氢

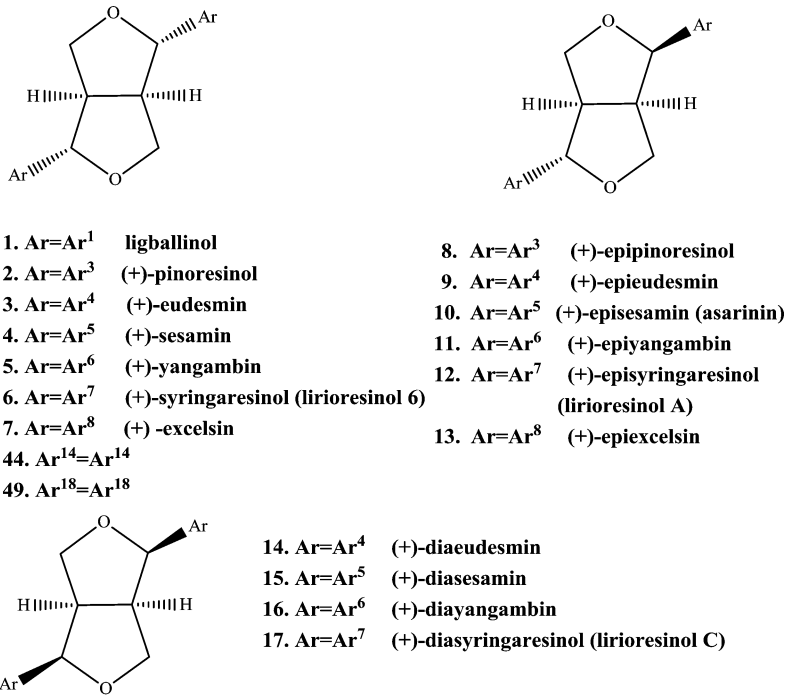


图 4 含对称取代的 A 型化合物

Fig. 4 Symmetric replace compounds of type A

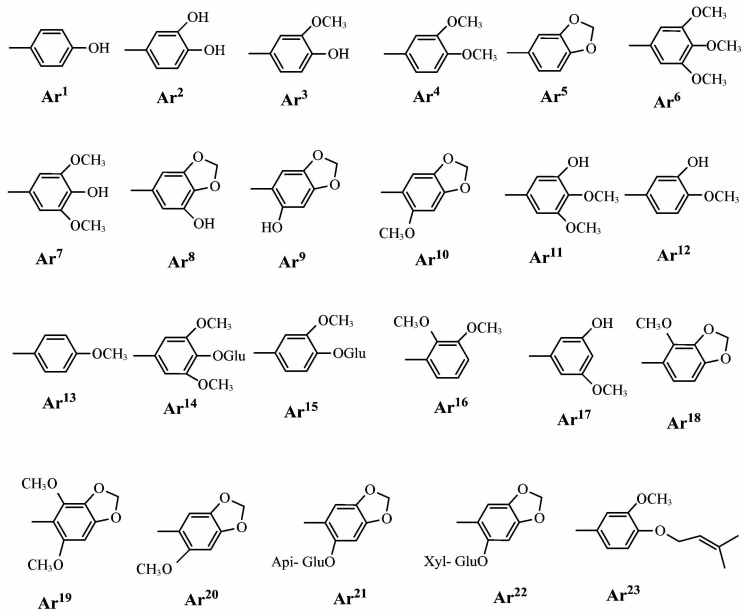
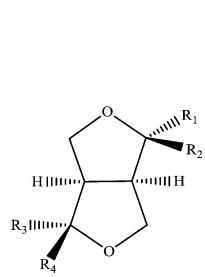


图 5 苯环中的不同取代基

Fig. 5 Different aryl substituents

呋喃木脂素的主要手段。通过一维氢谱、碳谱数据不仅可以归纳出每个信号的归属,还可以初步确定化合物立体构型。该类化合物的氢信号一般都在 3.00 以上。呋喃环的信号一般在 3.00 ~ 6.00,少数化合物的 8-H 或 8'-H 受手性碳立体结构影响会低于 3.00,若呋喃环上带有羟基取代基,则氢信号相应向低场位移,一直可到 6.10 以上^[59],苯环氢信号

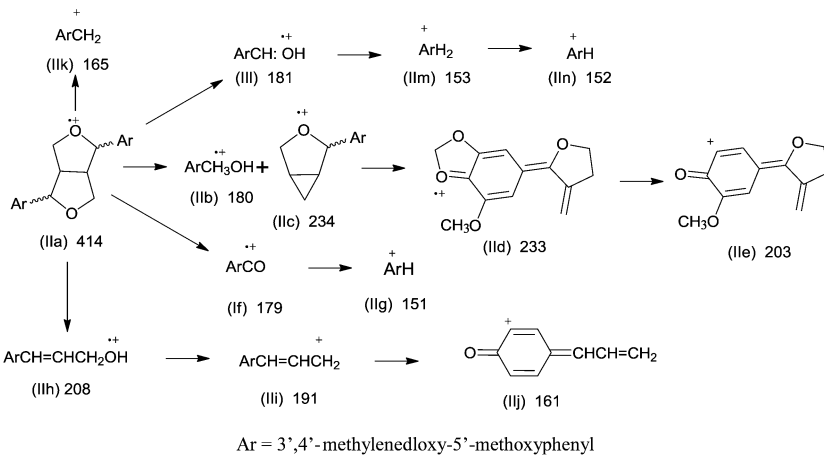
都会在 6.00 以上。碳谱信号一般都在 50.0 以上,碳谱上呈现典型的 C6-C3 特征。>100.0 的信号为苯环碳信号,<100.0 的为呋喃环碳信号。有时也会经常出现甲氧基,或亚甲基的信号。四氢呋喃类木脂素还有一个典型特点在于,7 位和 7' 位的碳可达到 85.0 以上,这和其他类型的木脂素可以很容易区别。见图 10。



- | | |
|--|--|
| 18. R ₁ =Ar ⁸ R ₃ =Ar ⁶ | 41. R ₁ =Ar ¹⁰ R ₃ =Ar ⁵ |
| 19. R ₂ =Ar ⁸ R ₃ =Ar ⁶ | 42. R ₁ =Ar ⁸ R ₃ =Ar ³ |
| 20. R ₁ =Ar ⁸ R ₄ =Ar ⁷ | 43. R ₂ =Ar ⁶ R ₃ =Ar ³ |
| 21. R ₂ =Ar ⁸ R ₄ =Ar ⁶ | 45. R ₂ =Ar ⁷ R ₃ =Ar ¹⁴ |
| 22. R ₁ =Ar ⁵ R ₃ =Ar ³ | 46. R ₁ =Ar ¹⁵ R ₃ =Ar ⁵ |
| 23. R ₁ =Ar ⁵ R ₃ =Ar ⁴ | 47. R ₁ =Ar ⁵ R ₃ =Ar ¹² |
| 24. R ₁ =Ar ⁵ R ₃ =Ar ⁶ | 48. R ₁ =Ar ⁸ R ₄ =Ar ⁷ |
| 25. R ₂ =Ar ⁵ R ₃ =Ar ³ | 50. R ₂ =Ar ⁵ R ₃ =Ar ¹⁸ |
| 26. R ₂ =Ar ⁵ R ₃ =Ar ⁴ | 51. R ₁ =Ar ¹³ R ₃ =Ar ⁴ |
| 27. R ₁ =Ar ⁵ R ₄ =Ar ³ | 52. R ₁ =Ar ³ R ₄ =Ar ¹ |
| 28. R ₁ =Ar ⁵ R ₄ =Ar ⁴ | 53. R ₁ =Ar ² R ₃ =Ar ⁵ |
| 29. R ₁ =Ar ⁵ R ₄ =Ar ⁶ | 54. R ₁ =Ar ⁵ R ₄ =Ar ²⁰ |
| 30. R ₁ =Ar ⁶ R ₃ =Ar ⁴ | 55. R ₁ =Ar ⁶ R ₄ =Ar ²¹ |
| 31. R ₂ =Ar ⁶ R ₃ =Ar ⁴ | 56. R ₂ =Ar ³ R ₃ =Ar ⁶ |
| 32. R ₁ =Ar ⁶ R ₃ =Ar ¹³ | 57. R ₂ =Ar ³ R ₃ =Ar ⁷ |
| 33. R ₁ =Ar ¹¹ R ₃ =Ar ⁴ | 58. R ₂ =Ar ³ R ₃ =Ar ¹⁵ |
| 34. R ₁ =Ar ⁴ R ₃ =Ar ³ | 59. R ₁ =Ar ³ R ₄ =Ar ¹⁵ |
| 35. R ₂ =Ar ⁴ R ₃ =Ar ³ | 60. R ₁ =Ar ¹⁵ R ₄ =Ar ⁴ |
| 36. R ₁ =Ar ⁷ R ₃ =Ar ³ | 61. R ₂ =Ar ¹⁵ R ₃ =Ar ³ |
| 37. R ₁ =Ar ³ R ₃ =Ar ¹ | 62. R ₁ =Ar ¹⁵ R ₃ =Ar ⁴ |
| 38. R ₁ =Ar ⁸ R ₃ =Ar ⁵ | 63. R ₁ =Ar ⁵ R ₃ =Ar ²³ |
| 39. R ₂ =Ar ¹² R ₃ =Ar ⁵ | 64. R ₁ =Ar 44=Ar ²³ |
| 40. R ₁ =Ar ⁸ R ₃ =Ar ⁵ | |

图 6 含不对称取代的 A 型化合物

Fig. 6 Compounds of type A with asymmetric substituents



Ar = 3',4'-methylenedioxy-5'-methoxyphenyl

图 8 A 型化合物的 EI 质谱裂解规律

Fig. 8 General mass spectrum of type A compounds

信号^[18, 43-44]。当质谱的分子量和核磁谱中碳氢数目出现很大偏差时,应当考虑到结构对称的问题。

3.2 立体结构解析 双四氢呋喃结构中含有 4 个手性碳,因此,构型的区别也使该类型化合物变得复杂。如何解析 4 个手性碳的构型成为进一步研究的目标。首先,在天然产物中 2 个四氢呋喃环都是以顺式并合,因此立体异构体的最大可靠数只相当于 3 个手性碳。

3.2.1 核磁共振谱 当双四氢呋喃木脂素呈现不同构型时,¹H-NMR 便可以准确指出不同构型^[18, 69]。主要方法就是观察 7 和 7' 位连接苯环的氢的化学位移和耦合常数。若苯环取代基相同,当处于立体结

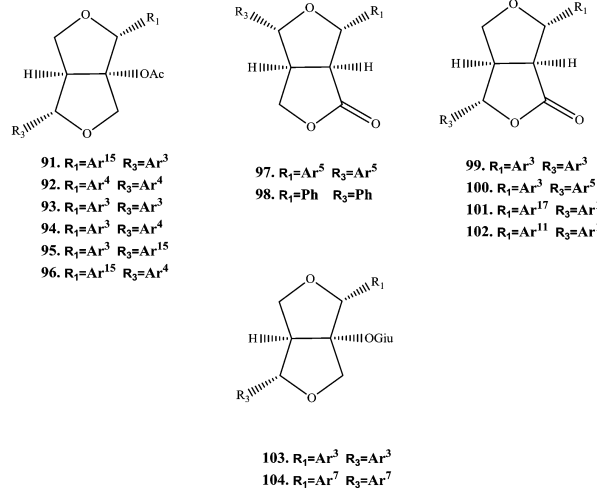


图 7 B 型化合物

Fig. 7 Compounds of type B

双四氢呋喃还有一个典型特点在于,结构具有对称性,因此很多时候,氢谱和碳谱会出现的重叠

构处于 I 型和 III 型(图 1)时,7 和 7' 位的氢重叠为一组双重峰信号,当处于 II 型时,7 和 7' 位氢分别为两组信号双重峰信号;其中,当 7 和 7' 位的氢重叠为一组双重峰信号时,III 型的耦合常数(5 ~ 8 Hz)一般要大于 I 型(3 ~ 4 Hz)。若苯环上的取代基不同, I 型和 III 型的 7 和 7' 位一般都为两组双重峰信号,并且耦合常数相同,它们还经常化学位移值相近而相互叠加为三重峰或 m 峰; II 型是以两组耦合常数不同的双重峰出现。见图 11。

I 型和 III 型化合物的碳谱同样会出现信号重叠现象。苯环取代基相同时,呋喃环会只出现 3 个信号加倍的碳信号。而 II 型或是苯环取代基不同

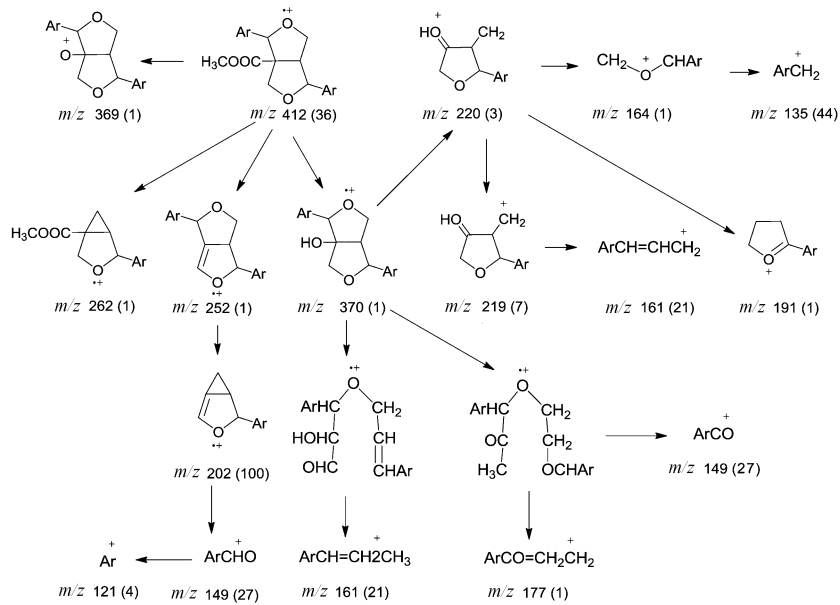


图 9 B 型化合物的 EI 质谱裂解规律

Fig. 9 General mass spectrum of type B compounds

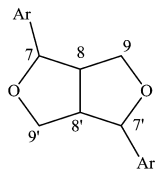


图 10 双四氢呋喃母核结构

Fig. 10 Structure of bistetrahydrofuran

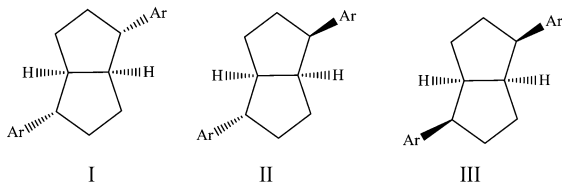


图 11 双四氢呋喃母核的 3 种立体形式

Fig. 11 Three configuration forms of bistetrahydrofuran

时,呋喃环会呈现 6 个 3 组碳信号,分别在 52.0 ~ 55.6, 70.5 ~ 74.9, 82.0 ~ 88.7 附近。

3.2.2 旋光色谱 Schrecker 等^[70]利用 Guaiaretic acid dimethyl ether 手性原料,通过不对称合成的方法建立了双四氢呋喃木脂素的联系,从而首次准确确定了该类化合物的绝对构型。再通过测定这类化合物的旋光,来判定化合物的构型。随后, Tsukamoto 等^[42], Anjaneyulu 等^[45]对不同构型的化合物的旋光做了对比。因为该类化合物立体异构体相当于含有 3 个手性碳,虽然取代基不同,但对旋光的正负几乎没有影响。因此也可以通过旋光可以初步判断该类化合物的构型。

[参考文献]

[1] 梅枝意,罗会畏,邹大江,等. 玉兰花蕾双四氢呋喃型木脂素成分研究[J]. 华中师范大学学报:自然科学版, 2014, 48(4):525-527, 543.

[2] SHEN C C, NI C L, SHEN Y C, et al. Phenolic constituents from the stem bark of *Magnolia officinalis* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(1):168-171.

[3] 栾兰,王钢力,林瑞超. 连翘水提物化学成分研究[J]. 中药材. 2010, 33(2):220-221.

[4] Kobayashi M, Ohta Y. Induction of stress metabolite formation in suspension cultures of *Vigna angularis*[J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(5):1257-1261.

[5] Khan K A, Shoeb A. A lignan form *Lonicera hypoleuca* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(3):628-630.

[6] 陈业高,孙汉董,徐志红,等. 瑞香狼毒化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(7):477-479.

[7] Iida T, Noro Y, Iro K. Magnostellin A and B, novel lignans from *Magnolia stellata* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(1):211-213.

[8] Kamal-Eldin A, Yousif G. A furofuran lignan from *Sesamum alatum* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(8):2911-2912.

[9] Jolad S D, Hoffmann J J, Cole J R. Cytotoxic agent from *Penstemon deustus* (Scrophulariaceae): Isolation and stereochemistry of lirioidendrin, a symmetrically substituted furofuranoid lignan diglucoside [J]. *J Org Chem*, 1980, 45(7):1327-1329.

[10] Russell G B, Fenemore P G. New lignans from leaves of *macropiper excelsum* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(7):1799-1803.

- [11] 邱蕴绮,漆淑华,张侣,等. 阔苞菊的化学成分研究(II)[J]. 中草药,2010,41(1):24-27.
- [12] Shimizu S, Kawashima H. Inhibition of Δ^5 -desaturase in polyunsaturated fatty acid biosynthesis by (-)-asarinin and (-)-epiasarinin [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3):757-760.
- [13] 闫利华,徐丽珍,杨世林. 裂叶铁线莲木脂素成分研究[J]. 中国中药杂志,2008,33(15):1839-1843.
- [14] Hsieh T J, CHEN C H, Lo W L. Lignans from the stem of *Cinnamomum camphora* [J]. *Nat Prod Commun*, 2006, 1(1):21-25.
- [15] Greger H, Hofer O. New unsymmetrically substituted tetrahydrofurofuran lignans from *Artemisia absinthium* [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(16):3551-3558.
- [16] Kisiel W. Lignans from *Helichrysum bracteatum* [J]. *Planta medica*, 1980, 38(3):285-287.
- [17] MA Y L, HUANG Q L, HAN G Q. A neolignan and lignans from *Magnolia biondii* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(1):287-288.
- [18] Peliter A, Ward R S. Revised structures for methyl liuviatilol and xanthoxylol [J]. *Tetrahedron*, 1976, 32(22):2783-2788.
- [19] Marco J A, Sanz-Cervera J F, Garcia-Lliso V, et al. Seaquiterpene lactones and lignans from *Artemisia arborescens* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(6):1133-1137.
- [20] Kakisawa H, CHEN Y P. Lignans in flower buds of *Magnolia fargesii* [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(7):2289-2293.
- [21] Pelterx A, Ward R S. Revised structures for liuviatilol and xanthoxylol [J]. *Tetrahedron Lett*, 1977, 18(48):4173-4140.
- [22] CHEN Y Y, CHANG F R, WU Y C. Soquinoline alkaloids and lignans from *Rollinia mucosa* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(9):904-906.
- [23] Miyazawa M, Kasahara H, Kameoka H. Phenolic lignans from flower buds of *Magnolia fargesii* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10):3666-3668.
- [24] 赵春超,邵建华,曹丹丹,等. 蓬子菜化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2009,34(21):2761-2764.
- [25] Mohamed K M. Chemical constituents of *Gladiolus segetum* Ker-Gawl [J]. *B Pharm Sci*, Assiut University, 2005, 28(1):71-78.
- [26] Ulubelen A, Saiki Y, Lotte H, et al. Chemical components of *Styrax officinalis* L. IV. The structure of a new lignanstyraxin [J]. *Planta Med*, 1978, 34(8):403-407.
- [27] Ghosal S, Banerhee S. New furofurano lignans from *Justicia simplex* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(2):332-334.
- [28] Jones W A, Beroza M, Becker E D. Isolation and structure of sesangolin, a constituent of *Sesamum angolense* [J]. *J Org Chem*, 1962, 27(9):3232-3235.
- [29] Carvalho M G D, Yoshida M, Goyylieb H E. Lignans from *Nectandra turbacensis* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(1):265-267.
- [30] Ichino K, Tanaka H, Ito K. A lignans from *Lindera praecox* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(6):1906-1907.
- [31] LI X C, Barnes D L. A new lignans glycoside from *Eleutherococcus senticosus* [J]. *Planta Med*, 2001, 67(8):776-777.
- [32] Ayoub S M, Kingston D G. Lariciresinol derivatives from *Turrea nilotica* and *Monechma ciliautm* [J]. *J Nat Prod*, 1984, 47(5):875-876.
- [33] Jaensch M, Jakupovic J, King R M, et al. Pyrones and other constitutes from podolepis species [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12):3497-3501.
- [34] Saez J, Sahnaz S, Villaescusa L, et al. Rioclarine et Membranacine, Deux Nouvelles Acetogenines bis-tetrahydrofuraniques des Graunes de *Rollinia membranacine* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(3):351-356.
- [35] Casabuono A C, Pomilio A B. Lignans and A stilbene from *Festuca argentina* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(2):479-483.
- [36] Perez C, Almonacid L. Lignans from *Apollonias barbujana* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(5):1511-1513.
- [37] Yahara S, Domoto H, Sugimura C. An alkaloid and two lignans from *Cuscuta chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6):1755-1757.
- [38] Miyazawa M, Kasahara H, Kameoka H. Microbial oxidation of (+)-epimagnolin A by *Aspergillus niger* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(5):1191-1193.
- [39] Chiba M, Hisada S, Nishibe S. ^{13}C -NMR analysis of symplocosin and (+)-epipinoresinol glucoside [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(2):335-336.
- [40] Abe F, Furukawa M, Nonaka G, et al. Studies on *Xanthoxylum* spp. II. Constituents of the bark of *Xanthoxylum piperitum* DC [J]. *Chem Pharm Bull*, 1974, 22(11):2650-2655.
- [41] 白素平,刘振,杨振华,等. 毛叶香茶菜化学成分研究[J]. 新乡医学院学报,2005,22(2):80-82.
- [42] Tsukamoto H, Hisada S, Nishibe S. Lignans from bark of *Fraxinus mandshurica* var. *japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(11):4482-4489.
- [43] Tsukamoto H, Hisada S, Nishibe S. Lignans from bark of the olea plants. I [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(7):2730-2735.
- [44] Takahashi K, Nakagawa T. Studies on constituents of

- medicinal plants. The stereochemistry of paulownin and isopaulownin [J]. Chem Pharm Bull, 1966, 14(6): 641-647.
- [45] Anjaneyulu A S R, RAO K J, RAO V K, et al. The structures of lignans from *Gmelina arborea* Linn [J]. Tetrahedron, 1975, 31(10):1277-1285.
- [46] WANG H B, Mayer R, Rocker G, et al. Bisepoxylygnan glycosides from *Stauntonia hexaphylla* [J]. Phytochemistry, 1993, 34(6):1621-1624.
- [47] Takahashi K, Hayashi Y. Studies on constituents of medicinal plants. X. The nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of dihydropaulownin and dihydrosesamin and a revised structure for isopaulownin [J]. Chem Pharm Bull, 1970, 18(3):421-428.
- [48] Birch A J, Macdonald P L, Andrew P. A revised structure for neogmelinol; determinations of configurations in tetrahydrofuranoid lignans[J]. J Chem Soc, 1967, 89(8):1968-1972.
- [49] Mikami K, Matsueda H, Nakai T. Intramolecular ene-based approach to furofuran lignans; total synthesis of neopaulownin [J]. Synlett, 1993, 1(3):235-236.
- [50] Maiti G, Adhikari S, Roy S C. Radical cyclisation route to furanolignans; short and stereoselective synthesis of (±)-dihydrosesamin and (±)-lariciresinol [J]. J Chem Soc, 1995, 1(7):927-929.
- [51] Piccinelli A L, Arana S, Caceres A, et al. New lignans from the roots of *Valeriana prionophylla* with antioxidative and vasorelaxant activities [J]. J Nat Prod, 2004, 67(7):1135-1140.
- [52] Taniguchi E, Ishibashi F, Yamauchi S, et al. The insecticidal sesquilynans of haedokusou; isolation, structure elucidation, syntheses and structure-activity relationship [C]//日本化学会. Tennen Yuki Kagobutsu Toronkai Koen Yoshishu. 1988, 30:1-8.
- [53] Park I K, Shin S, Kim C, et al. Larvicidal activity of lignans identified in *Phryma leptostachya* var. asiatica roots against three mosquito species [J]. J Agr Food Chem, 2005, 53(4):969-972.
- [54] Govindachari T R, Parthasarathy P C, Desai H K. Arboreol, a new lignan from *Gmelina arborea* [J]. Indian J Chem, 1972, 10(12):1120-1122.
- [55] Kilidhar S B, Parthasarathy M R, Sharma P. A lignan from stems of *Prinsepia utilis* [J]. Phytochemistry, 1982, 21(3):796-797.
- [56] Anianeyulu A S R, Ramaiah P A, Ramachandra L R, et al. New lignans from the heartwood of *Clesanthus collinus* [J]. Tetrahedron, 1981, 37(21):3641-3652.
- [57] Casabuono A C, Pomilio A B. Lignans and A stilbene from *Festuca argentina* [J]. Phytochemistry, 1994, 35(2):479-483.
- [58] Anjaneyulu A S R, RAO A M, RAO V K, et al. Novel hydroxy lignans from the heartwood of *Gmelina arborea* [J]. Tetrahedron, 1977, 33(1):133-143.
- [59] Fumiko Abe, Tatsuo Yamauchi. 9 α -Hydroxypinoresinol, 9 α -hydroxymedioresinol and related lignans from *Allamanda neriifolia* [J]. Phytochemistry, 1988, 27(2):575-577.
- [60] Otsuka H, Fujioka S, Komiya T, et al. Studies on antiinflammatory agents. VI. Antiinflammatory constituents of *Cinnamomum sieboldii* Meissn [J]. Yakugaku Zasshi, 1982, 102(2):162-172.
- [61] Chiba M, Okabe K, Hisada S, et al. Elucidation of the structure of a new lignan glucoside from *Olea europaea* by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Chem Pharm Bull, 1979, 27(11):2868-2873.
- [62] Ghosal S, Banerjee S, Srivastava R S. Simplexolin, A new lignan from *Justicia simplex* [J]. Phytochemistry, 1979, 18(3):503-505.
- [63] Souliman A M A, Barakat H H, El-Mousallamy A, et al. Phenolics from bark of *Tamarix aphylla* [J]. Phytochemistry, 1979, 30(11):3763-3766.
- [64] Cooper R, H Gottlier E, Lavie D. Lignans from *Aegilops ovata* L. [J]. Tetrahedron, 1978, 34(7):861-868.
- [65] Ulubelen A, Saiki Y, Lotte H, et al. Chemical components of *Styrax officinalis* L. IV. The structure of a new lignan styraxin [J]. Planta Med, 1978, 34(8):403-407
- [66] Matsunaga K, Shibuya M, Ohizumi Y. Graminone B, A new lignan with vasodilative activity from *imperata cylindrica* [J]. J Nat Prod, 1994, 57(12):1734-1736.
- [67] RAO K V. Davies R. The ichthyotoxic principles of *Zanthoxylum clava Hercules* [J]. J Nat Prod, 1986, 49(2):340-342.
- [68] Hiraki Tsukamoto, Sueo Hisaoa, Sansei Nishibe. Lignans from bark of the olea plants. II [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(3):1232-1241.
- [69] Briggs L H, Cambie R C, Couch R A F. Lirioresinol-C dimethyl ether, a diaxially substituted 3,7-dioxabi-cyclo [3,3,0]octane lignan from *Macropiper excelsum* (Forst. f.) Miq [J]. J Am Chem Soc, 1968, 90(12):3042-3045.
- [70] Schrecker A W, Hartwe J L. The absolute configuration of lignans 2 [J]. J Am Chem Soc, 1957, 79(14):3827-3831.

[责任编辑 顾雪竹]