

# 小萼瓜馥木枝叶乙醇提取物石油醚部分的化学成分

宋吉, 戴伟锋, 向诚, 张敕, 角仕云<sup>①</sup>

(昆明理工大学生命科学与技术学院, 云南昆明 650500)

**Chemical constituents of petroleum ether fraction of ethanol extracts from branches and leaves of *Fissistigma minuticalyx*** SONG Ji, DAI Weifeng, XIANG Cheng, ZHANG Mi, JIAO Shiyun<sup>①</sup> (Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2020, 29(3): 72-74

**Abstract:** Nine compounds were isolated and identified from petroleum ether fraction of ethanol extracts from branches and leaves of *Fissistigma minuticalyx* (McGr. et W. W. Sm.) Chatterjee. They are luteolin (1), apigenin (2), lobetyol (3), isolobetyol (4), lobetyolin (5), erythro-guaiacylglycerol- $\beta$ -O-4'-coniferyl ether (6), pinoresinol (7), lolilide (8), and scoparone (9). All of them are isolated firstly from *F. minuticalyx*.

**关键词:** 小萼瓜馥木; 枝叶; 化学成分

**Key words:** *Fissistigma minuticalyx* (McGr. et W. W. Sm.) Chatterjee; branches and leaves; chemical constituent

中图分类号: Q946; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2020)03-0072-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2020.02.10

番荔枝科(Annonaceae)瓜馥木属(*Fissistigma* Griff.)中多种植物具有药用价值,民间常用于治疗关节炎、跌打损伤、风湿骨痛、手足麻木以及骨折水肿等<sup>[1]</sup>。瓜馥木属植物含有生物活性较高的生物碱类、黄酮类及有机酸类等化合物<sup>[2]</sup>。瓜馥木属植物小萼瓜馥木[*F. minuticalyx* (McGr. et W. W. Sm.) Chatterjee]为攀援灌木,主要分布于云南南部和西南部及贵州东南部的山地密林中。小萼瓜馥木是否具有同属其他植物类似的化学成分或生物活性成分,迄今尚未见相关报道。为此,作者对小萼瓜馥木枝叶乙醇提取物石油醚部位进行了初步的化学成分研究,以期为该种植物的进一步开发和利用提供基础资料。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

供试小萼瓜馥木枝叶于2017年4月采自云南省普洱市澜沧县发展河乡勐宋路边,经昆明理工大学生命科学与技术学院向诚副教授鉴定。

主要仪器: Bruker Avance III HD 核磁共振仪(600 MHz)(瑞士 Bruker BioSpin 公司), Agilent 1200 Series 液相色谱仪(美国 Agilent 公司), Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 色谱柱

(4.6 mm×250 mm, 5  $\mu$ m)(美国 Agilent 公司), LC3000 型半制备液相色谱仪(北京创新通恒科技有限公司), YMC-Pack ODS-A 色谱柱(10 mm×250 mm, 5  $\mu$ m)(日本 YMC 公司)。

主要试剂: 正向硅胶(100~200目, 200~300目)和 GF<sub>254</sub> 薄层层析硅胶板(青岛海洋化工有限公司), ODS-C<sub>18</sub> 硅胶(40~63  $\mu$ m)(美国 Pharmacia 公司), 硫酸(分析纯)(深圳市龙泰化工有限公司), 无水乙醇(分析纯)(南京南试剂有限公司), MCI GEL CHP 20P 柱填料(75~150  $\mu$ m)(日本 Mitsubishi Chemical 公司), Sephadex LH-20 柱填料(20~100  $\mu$ m)(美国 GE 公司)。

### 1.2 方法

取 10 kg 小萼瓜馥木枝叶, 自然风干后粉碎, 用体积分数 95% 乙醇加热回流提取 6 次, 每次 6 h, 合并提取液, 减压浓缩后得到总浸膏 920 g; 用蒸馏水将总浸膏混悬, 依次用等体积石油醚和乙酸乙酯萃取 3 次, 萃取液合并后经减压浓缩, 分别得到石油醚部分 96.3 g 和乙酸乙酯部分 196.6 g。石油醚部分经硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯溶液(体积比 1:0.5:1、3:1:1、1:3:1、5:0:1)梯度洗脱得到 Fr.1 至 Fr.8 共 8 个部分, 其中, Fr.5(5.3 g)经正相硅胶(石油醚-乙酸乙酯溶液, 体积比 1:1 至 0:1)、MCI(甲醇-水溶液, 体积分数 10%~100%)、Sephadex LH-20(甲醇)和半制备液相色谱(甲

收稿日期: 2019-10-22

基金项目: 云南省省级人才培养项目(KKSY201626035); 国家自然科学基金资助项目(31500287)

作者简介: 宋吉(1993—), 男, 重庆人, 硕士研究生, 主要从事天然药物化学成分分离与鉴定方面的研究。

<sup>①</sup>通信作者 E-mail: jsyjsybt@126.com

醇-水溶液,体积分数 50%) 分离得到化合物 6(8.2 mg, 保留时间 12.4 min)、化合物 7(2.7 mg, 保留时间 13.4 min) 和化合物 8(2.8 mg, 保留时间 18.2 min), Fr.6(4.2 g) 经 MCI(甲醇) 和半制备液相色谱(甲醇-水溶液, 体积分数 45%) 分离得到化合物 1(2.2 mg, 保留时间 18.6 min)、化合物 2(2.3 mg, 保留时间 19.4 min) 和化合物 9(4.3 mg, 保留时间 21.6 min), Fr.7(3.1 g) 经 ODS-C<sub>18</sub>(甲醇-水溶液, 体积分数 10%~100%) 和半制备液相色谱(甲醇-水溶液, 体积分数 42%) 分离得到化合物 3(4.2 mg, 保留时间 15.5 min) 和化合物 4(2.1 mg, 保留时间 16.8 min), Fr.8(2.4 g) 经 ODS-C<sub>18</sub>(甲醇-水溶液, 体积分数 10%~100%) 和半制备液相色谱(甲醇-水溶液, 体积分数 35%) 分离得到化合物 5(2.6 mg, 保留时间 16.4 min)。以上化合物经 1D NMR 核磁分析及与相关参考文献比对核磁数据后确定各化合物结构。

## 2 结 果

化合物 1: 黄色无定形粉末; C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>; 薄层层析(TLC) 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黄色斑点; <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz) δ: 6.54(1H, s, H-3), 6.21(1H, d, J=2.1 Hz, H-6), 6.44(1H, d, J=2.1 Hz, H-8), 7.38-7.40(2H, m, H-2', 6'), 6.90(1H, d, J=8.3 Hz, H-5'); <sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) δ: 166.1(C-2), 103.9(C-3), 183.9(C-4), 163.2(C-5), 100.2(C-6), 166.4(C-7), 95.0(C-8), 159.4(C-9), 105.3(C-10), 120.3(C-1'), 114.2(C-2'), 147.1(C-3'), 151.0(C-4'), 116.8(C-5'), 123.7(C-6')。结合文献[3], 鉴定该化合物为木犀草素(luteolin)。

化合物 2: 黄色无定形粉末; C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黄色斑点; <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz) δ: 6.60(1H, s, H-3), 6.21(1H, d, J=1.6 Hz, H-6), 6.46(1H, d, J=1.6 Hz, H-8), 7.86(2H, d, J=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.93(2H, d, J=8.8 Hz, H-3', 5'); <sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) δ: 166.3(C-2), 103.8(C-3), 183.9(C-4), 159.5(C-5), 100.2(C-6), 166.3(C-7), 95.1(C-8), 163.3(C-9), 105.3(C-10), 123.3(C-1'), 129.5(C-2'), 117.1(C-3'), 162.8(C-4'), 117.1(C-5'), 129.5(C-6')。结合文献[4], 鉴定该化合物为芹菜素(apigenin)。

化合物 3: 黄色油状物; C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黑色斑点; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) δ: 1.82(3H, dd, J=6.9, 1.7 Hz, H-1), 6.35(1H, dq, J=15.8, 6.9 Hz, H-2), 5.52(1H, brd, J=15.8 Hz, H-3), 4.29(1H, d, J=6.5 Hz, H-8), 4.12(1H, t, J=6.5 Hz, H-9), 5.56(1H, ddt, J=15.4, 6.9, 1.4 Hz, H-10), 5.87(1H, m, H-11), 2.18(2H, q, J=7.2 Hz, H-12), 1.68(2H, m, H-13), 3.67(2H, t, J=6.5 Hz, H-14); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz) δ: 18.9(C-1), 144.6(C-2), 109.4(C-3), 79.2(C-4), 78.0(C-5), 71.4(C-

6), 71.2(C-7), 66.7(C-8), 75.4(C-9), 127.5(C-10), 135.1(C-11), 28.8(C-12), 31.6(C-13), 62.2(C-14)。结合文献[5], 鉴定该化合物为党参炔醇(lobetyol)。

化合物 4: 黄色油状物; C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黑色斑点; <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz) δ: 1.89(3H, dd, J=6.9, 1.7 Hz, H-1), 6.21(1H, dq, J=10.9, 6.9 Hz, H-2), 5.55(1H, brd, J=10.9 Hz, H-3), 4.25(1H, d, J=6.7 Hz, H-8), 4.00(1H, dd, J=6.9, 6.7 Hz, H-9), 5.58(1H, ddt, J=15.4, 6.9, 1.4 Hz, H-10), 5.82(1H, dtd, J=15.4, 6.9, 0.9 Hz, H-11), 2.16(2H, q, J=7.3 Hz, H-12), 1.65(2H, m, H-13), 3.58(2H, t, J=6.5 Hz, H-14); <sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) δ: 16.5(C-1), 144.1(C-2), 109.7(C-3), 75.8(C-4), 78.5(C-5), 70.9(C-6), 83.0(C-7), 67.8(C-8), 76.6(C-9), 129.6(C-10), 135.2(C-11), 29.8(C-12), 33.1(C-13), 62.3(C-14)。结合文献[6], 鉴定该化合物为异党参炔醇(isolobetyol)。

化合物 5: 棕黄色油状物; C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黑色斑点; <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz) δ: 3.58(2H, t, J=6.5 Hz, H-1), 1.66(2H, m, H-2), 2.18(2H, q, J=7.2 Hz, H-3), 5.91(1H, dt, J=15.4, 6.9 Hz, H-4), 5.46(1H, ddt, J=15.4, 8.3, 1.2 Hz, H-5), 4.27(1H, brdd, J=8.0, 6.2 Hz, H-6), 4.43(1H, brd, J=6.2 Hz, H-7), 5.58(1H, dq, J=15.8, 1.8, 0.6 Hz, H-12), 6.33(1H, dq, J=15.8, 6.9 Hz, H-13), 1.81(3H, dd, J=6.9, 1.8 Hz, H-14), 4.31(1H, d, J=7.7 Hz, H-1'), 3.26(1H, dd, J=9.0, 7.7 Hz, H-2'), 3.32(1H, dd, J=9.0, 8.8 Hz, H-3'), 3.28(1H, dd, J=9.4, 8.8 Hz, H-4'), 3.18(1H, ddd, J=9.4, 6.0, 2.2 Hz, H-5'), 3.85(1H, dd, J=12.0, 6.0 Hz, H-6a'), 3.65(1H, dd, J=12.0, 2.2 Hz, H-6b'); <sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) δ: 62.3(C-1), 33.0(C-2), 29.8(C-3), 138.9(C-4), 126.6(C-5), 81.2(C-6), 66.6(C-7), 81.8(C-8), 71.2(C-9), 72.5(C-10), 78.1(C-11), 110.5(C-12), 145.4(C-13), 18.9(C-14), 100.7(C-1'), 74.9(C-2'), 78.0(C-3'), 71.7(C-4'), 78.0(C-5'), 62.7(C-6')。结合文献[7], 鉴定该化合物为党参炔苷(lobetyolin)。

化合物 6: 黄色油状物; C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为紫色斑点; <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz) δ: 7.01(1H, d, J=1.8 Hz, H-2), 6.72(1H, d, J=8.0 Hz, H-5), 6.82(1H, dd, J=8.1, 1.8 Hz, H-6), 4.82(1H, d, J=5.7 Hz, H-7), 4.35(1H, td, J=5.7, 3.7 Hz, H-8), 3.83(1H, dd, J=12.0, 5.7 Hz, H-9a), 3.76(1H, dd, J=12.0, 3.7 Hz, H-9b), 6.99(1H, brs, H-2'), 6.86(2H, brs, H-5, H-6'), 6.50(1H, dt, J=15.9, 1.4 Hz, H-7'), 6.23(1H, dt, J=15.9, 5.8 Hz, H-8'), 4.19(2H, dd, J=5.8, 1.4 Hz, H-9'), 3.79(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.80(3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) δ: 134.1(C-1), 111.8(C-2), 148.7(C-3), 147.0(C-4), 115.6(C-5), 121.0(C-6), 74.1(C-7), 86.2(C-8), 62.2(C-9), 133.0(C-1'),

111.3(C-2'), 151.9(C-3'), 148.9(C-4'), 118.8(C-5'), 120.6(C-6'), 128.5(C-7'), 131.5(C-8'), 63.8(C-9'), 56.5(OCH<sub>3</sub>), 56.3(OCH<sub>3</sub>)。结合文献[8-9], 鉴定该化合物为赤式-愈创木基甘油-β-O-4'-松柏醇(erythro-guaiacylglycerol-β-O-4'-coniferyl ether)。

化合物7: 白色无定形粉末; C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>; TLC 经体积分数10%硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黄色斑点; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) δ: 3.10(2H, m, H-1, 5), 4.74(2H, d, J=3.9 Hz, H-2, 6), 3.87(2H, dd, J=9.2, 3.8 Hz, H-4a, 8a), 4.24(2H, dd, J=9.2, 6.8 Hz, H-4b, 8b), 6.89(4H, m, H-2', 5', 2'', 5''), 5.59(2H, brs, H-4', 4''), 6.82(2H, dd, J=8.1, 1.9 Hz, H-6', 6''), 3.91(6H, s, 2×OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz) δ: 54.1(C-1, 5), 85.9(C-2, 6), 71.6(C-4, 8), 132.9(C-1', 1''), 108.6(C-2', 2''), 146.6(C-3', 3''), 145.2(C-4', 4''), 114.3(C-5', 5''), 118.9(C-6, 6''), 55.9(2×OCH<sub>3</sub>)。结合文献[10], 鉴定该化合物为松脂醇(pinoresinol)。

化合物8: 白色透明油状; C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>; TLC 经体积分数10%硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黄色斑点; <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz) δ: 1.99(1H, m, H-2a), 1.53(1H, m, H-2b), 4.22(1H, m, H-3), 2.42(1H, m, H-4a), 1.74(1H, m, H-4b), 5.75(1H, s, H-7), 1.76(3H, s, H-9), 1.47(3H, s, H-10), 1.28(3H, s, H-11); <sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) δ: 37.2(C-1), 46.5(C-2), 67.3(C-3), 48.0(C-4), 89.0(C-5), 174.5(C-6), 113.4(C-7), 185.7(C-8), 31.1(C-9), 27.0(C-10), 27.5(C-11)。结合文献[11], 鉴定该化合物为黑麦草内酯(loliolide)。

化合物9: 白色无定形粉末; C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>; TLC 经体积分数10%硫酸-乙醇溶液喷雾显色为蓝色斑点; <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz) δ: 6.30(1H, d, J=9.4 Hz, H-3), 7.96(1H, d, J=9.4 Hz, H-4), 7.26(1H, s, H-5), 7.08(1H, s, H-8), 3.86(OCH<sub>3</sub>), 3.80(OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 150 MHz) δ: 161.0(C-2), 109.3(C-3), 144.8(C-4), 113.1(C-5), 146.3(C-6), 149.9(C-7), 100.5(C-8), 153.0(C-9), 111.6(C-10), 56.6(OCH<sub>3</sub>), 56.3(OCH<sub>3</sub>)。结合文献[12], 鉴定该化合物为滨蒿内酯(scoparone)。

本研究从小萼瓜馥木枝叶乙醇提取物的石油醚部分中分离并鉴定出2个黄酮类化合物(化合物1和2)、3个炔类化合物(化合物3、4和5)、2个木脂素类化合物(化合物6和7)、

1个萜类化合物(化合物8)和1个香豆素类化合物(化合物9), 这9个化合物均首次从小萼瓜馥木中分离获得。

#### 参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第三十卷第二分册[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 130, 155.
- [2] 钟圣海. 瓜馥木中化学成分及其生物活性研究[D]. 海口: 海南师范大学化学与化工学院, 2016: 7-34.
- [3] JÚNIOR G M V, SOUSA C M D M, CAVALHEIRO A J, et al. Phenolic derivatives from fruits of *Dipteryx lacunifera* Ducke and evaluation of their antiradical activities[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2008, 91(11): 2159-2167.
- [4] ABDUWAKI M, ESHBAKOVA K A, DONG J C, et al. Flavonoids from flowers of *Hyssopus cuspidatus* [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2014, 50(5): 915-917.
- [5] ISHIMARU K, YONEMITSU H, SHIMOMURA K. Lobetyolin and lobetyol from hairy root culture of *Lobelia inflata* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(7): 2255-2257.
- [6] YANG S, SHEN T, ZHAO L J, et al. Chemical constituents of *Lobelia chinensis* [J]. *Fitoterapia*, 2014, 93(17): 168-174.
- [7] 贺庆, 朱恩圆, 王峥涛, 等. 党参化学成分的研究[J]. *中国药理学杂志*, 2006, 41(1): 10-12.
- [8] HAN H Y, WANG X H, WANG N L, et al. Lignans isolated from *Campylotropis hirtella* (Franch.) Schindl. decreased prostate specific antigen and androgen receptor expression in LNCaP cells [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(16): 6928-6935.
- [9] MATSUDA N, KIKUCHI M. Studies on the constituents of *Lonicera* species. X. Neolignan glycosides from the leaves of *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa* Maxim. [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1996, 44(9): 1676-1679.
- [10] EL-HASSAN A, EL-SAYED M, HAMED A I, et al. Bioactive constituents of *Leptadenia arborea* [J]. *Fitoterapia*, 2003, 74(1/2): 184-187.
- [11] 杨勇勋, 晏永明, 陶明, 等. 红棕杜鹃(原变种)叶的化学成分研究[J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(6): 839-843.
- [12] LEE S, KIM B-K, CHO S H, et al. Phytochemical constituents from the fruits of *Acanthopanax sessiliflorus* [J]. *Archives of Pharmacal Research*, 2002, 25(3): 280-284.

(责任编辑: 张明霞)