

木瓣树枝叶甲醇提取物的化学成分

陈玲, 戴伟锋, 张 敫^①

(昆明理工大学生命科学与技术学院, 云南 昆明 650500)

Chemical constituents of methanol extracts from branches and leaves of *Xylopi* *vielana* CHEN Ling, DAI Weifeng, ZHANG Mi^① (Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2021, 30(2): 74-76

Abstract: Nine compounds were isolated and identified from methanol extracts of branches and leaves of *Xylopi* *vielana* Pierre. They are *N-trans*-feruloyltyramine (1), *N-cis*-feruloyltyramine (2), 1,2-dihydro-6,8-dimethoxy-7-hydroxy-1-(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-*N*¹,*N*²-bis-[2-(4-hydroxyphenyl) ethyl]-2,3-naphthalene dicarboxamide (3), methyl 2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate (4), methyl 3,4-dihydroxybenzoate (5), (*Z*)-7-octadecen-9-ynoic acid methyl ester (6), (-)-*epi*-syringaresinol (7), (-)-syringaresinol (8), and 2,4-dichlorophenyl 2,4-dichlorobenzoate (9). All the above compounds are isolated from this plant for the first time.

关键词: 木瓣树; 枝叶; 甲醇提取物; 化学成分

Key words: *Xylopi* *vielana* Pierre; branch and leaf; methanol extract; chemical constituent

中图分类号: Q946; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2021)02-0074-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2021.02.11

木瓣树(*Xylopi* *vielana* Pierre)为木瓣树属(*Xylopi* Linn.)高大乔木,分布于热带和亚热带地区^[1]。在中国民间,木瓣树皮可用于制作通经剂,叶可用于治疗风湿病和疼痛;在越南南部,木瓣树还可用于治疗疟疾^[2]。从木瓣树根及叶中已发现64个化合物,包括倍半萜二聚体类、生物碱类及苯环衍生物,其中,倍半萜二聚体类及生物碱类化合物具有一定的抗炎和抗肿瘤活性^[3-4]。为深入了解木瓣树化学成分,丰富该属植物化合物库,本研究首次对木瓣树枝叶进行了化学成分分离和鉴定,以期为该植物后续活性研究提供物质基础。

1 材料和方法

1.1 材料

野生木瓣树枝叶于2016年8月采自广西防城港乌头村附近,由昆明植分生物技术有限公司张君鉴定。

主要仪器: Agilent 1200 Series 液相色谱仪和 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm) (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), AUW120D 电子天平(日本岛津公司), Bruker HD 600M 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker BioSpin 公司)。

收稿日期: 2020-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(32060105)

作者简介: 陈玲(1995—),女,湖北红安人,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。

^①通信作者 E-mail: midylee@126.com

引用格式: 陈玲, 戴伟锋, 张 敫. 木瓣树枝叶甲醇提取物的化学成分[J]. 植物资源与环境学报, 2021, 30(2): 74-76.

主要试剂: 柱层析硅胶(100~200目, 200~300目)(青岛海洋化工有限公司), 反相 C₁₈ 硅胶(40~63 μm)、甲醇(色谱纯)和乙腈(色谱纯)(德国 Merck 公司), MCI gel CHP 20P 柱填料(75~150 μm)(日本三菱化学公司), Sephadex LH-20 (20~100 μm)(美国 GE 公司), HSGF₂₅₄ 薄层层析硅胶板(烟台市化学工业研究所)。

1.2 方法

将经通风干燥的木瓣树枝叶(6.46 kg)粉碎后用20 L 甲醇在室温下浸提8次,每次24 h;合并甲醇提取液,减压浓缩后得到总浸膏600 g;用2 L 去离子水将总浸膏混悬,依次用等体积的石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,萃取液分别减压浓缩得到石油醚部分78.0 g、乙酸乙酯部分103.6 g及正丁醇部分32.5 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至0:1)进行梯度洗脱,得到Fr.A至Fr.H共8个部分,其中,Fr.B经ODS柱(体积分数40%~100%的甲醇-水溶液)、MCI柱(体积分数60%~80%的甲醇-水溶液)、制备薄层色谱[石油醚-乙酸乙酯溶液(体积比1:2)]和半制备液相色谱(体积分数60%甲醇-水溶液)分离得到化合物9(2.0 mg)和化合物6(1.5 mg)。乙酸乙酯部分经硅胶柱层析,用石油

醚-乙酸乙酯溶液(体积比 1:0 至 0:1)进行梯度洗脱,得到 Fr.I 至 Fr.L 共 4 部分,其中,Fr.I 经 Sephadex LH-20 柱[甲醇-二氯甲烷溶液(体积比 1:1)]、ODS 柱(体积分数 30%~90%的甲醇-水溶液)和 MCI 柱(体积分数 55%~85%的甲醇-水溶液)分离得到化合物 4(1.0 mg)和化合物 7(1.4 mg),Fr.K 经 MCI 柱(体积分数 10%~80%的甲醇-水溶液)洗脱得到 Fr.K-1 至 Fr.K-3,其中,Fr.K-1 用 ODS 柱(体积分数 50%~100%的甲醇-水溶液)和 Sephadex LH-20 柱[甲醇-二氯甲烷溶液(体积比 1:1)]纯化后经半制备液相色谱柱得到化合物 1(8.3 mg,流动相为体积分数 40%乙腈-水溶液)、化合物 2(3.2 mg,流动相为体积分数 25%乙腈-水溶液)和化合物 3(2.7 mg,流动相为体积分数 25%乙腈-水溶液),Fr.K-3 经 Sephadex LH-20 柱[甲醇-二氯甲烷溶液(体积比 1:1)]得到 Fr.K-3-1 至 Fr.K-3-4,Fr.K-3-4 用 ODS 柱(体积分数 25%~40%的甲醇-水溶液)纯化后经半制备液相色谱柱(体积分数 35%甲醇-水溶液)得到化合物 5(4.3 mg)。正丁醇部分经 MCI 柱(体积分数 10%~100%的甲醇-水溶液)得到 Fr.M 至 Fr.Q 共 5 个部分,其中,Fr.P 经 ODS 柱(体积分数 33%~68%的甲醇-水溶液)得到 Fr.P-1 至 Fr.P-12,Fr.P-3 用 Sephadex LH-20 柱[甲醇-二氯甲烷溶液(体积比 1:1)]和 ODS 柱(体积分数 30%~42%的甲醇-水溶液)纯化后经半制备液相色谱(体积分数 35%甲醇-水溶液)得到化合物 8(1.1 mg)。以上分离得到的 9 个化合物经 1D NMR 核磁分析及与相关文献比对确定其结构。

2 结 果

化合物 1:白色粉末; $C_{18}H_{19}NO_4$;薄层层析(TLC)经体积分数 10%硫酸-乙醇混合液喷雾显色为亮黄色斑点; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.44(1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7'), 7.11(1H, m, H-2'), 7.05(2H, dd, $J=8.3, 1.6$ Hz, H-2, 6), 7.01(1H, m, H-6'), 6.79(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.72(2H, m, H-3, 5), 6.40(1H, d, $J=15.7$ Hz, H-8'), 3.87(3H, m, OCH_3), 3.46(2H, t, $J=7.4$ Hz, H-8), 2.75(2H, d, $J=7.4$ Hz, H-7); $^{13}C-NMR$ (CD_3OH , 150 MHz) δ : 169.2(C-9'), 156.9(C-4), 149.9(C-4'), 149.3(C-3'), 142.1(C-7'), 131.2(C-1), 130.7(C-2), 130.7(C-6), 128.1(C-1'), 123.2(C-6'), 118.6(C-8'), 116.4(C-5'), 116.2(C-3), 116.2(C-5), 111.4(C-2'), 56.3(OCH_3), 42.6(C-8), 35.8(C-7)。以上波谱数据与文献[5]相关数据一致,鉴定其为 *N*-反式阿魏酰酪胺(*N-trans-feruloyltyramine*)。

化合物 2:白色粉末; $C_{18}H_{19}NO_4$;TLC 经体积分数 10%硫酸-乙醇混合液喷雾显色为亮黄色斑点; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.32(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 6.95(2H, dd, $J=8.8, 2.8$ Hz, H-2, 6), 6.88(1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 6.69(1H, dd, $J=8.2, 2.5$ Hz, H-5'), 6.64(1H, d, $J=8.7, 2.5$ Hz, H-

5), 6.56(1H, dd, $J=12.5, 3.0$ Hz, H-7'), 5.76(1H, dd, $J=12.7, 2.6$ Hz, H-8'), 3.78(3H, d, $J=2.7$ Hz, OCH_3), 3.35(2H, t, $J=7.5$ Hz, H-8), 2.65(2H, t, $J=7.5$ Hz, H-7); $^{13}C-NMR$ (CD_3OH , 150 MHz) δ : 170.3(C-9'), 156.9(C-4), 148.6(C-3'), 148.5(C-4'), 138.4(C-7'), 131.2(C-1), 130.7(C-2), 130.7(C-6), 128.5(C-1'), 124.9(C-6'), 121.5(C-8'), 116.2(C-3), 116.2(C-5), 115.8(C-5'), 113.9(C-2'), 56.3(OCH_3), 42.4(C-8), 35.6(C-7)。以上波谱数据与文献[5]相关数据一致,鉴定其为 *N*-顺式阿魏酰酪胺(*N-cis-feruloyltyramine*)。

化合物 3:白色粉末; $C_{38}H_{40}N_2O_{10}$;TLC 经体积分数 10%硫酸-乙醇混合液喷雾显色为亮黄色斑点; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.25(1H, s, H-4), 6.90(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2'', 6''), 6.79(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2'', 6''), 6.74(1H, s, H-5), 6.60(4H, t, $J=8.7$ Hz, H-3'', 5'', 3''', 5'''), 6.29(2H, s, H-2', 6'), 4.81(1H, d, $J=1.2$ Hz, H-1), 3.88(3H, s, H-6- OCH_3), 3.66(7H, s, H-3', 5'- OCH_3 , H-2), 3.53(3H, s, H-8- OCH_3), 3.36(2H, dt, $J=13.9, 7.1$ Hz, H- α), 3.30(2H, m, H- α'), 2.64(2H, t, $J=7.2$ Hz, H- β), 2.50(2H, td, $J=6.8, 3.8$ Hz, H- β'); $^{13}C-NMR$ (CD_3OH , 150 MHz) δ : 174.0(C-2a), 170.0(C-3a), 156.8(C-4'', 4'''), 149.2(C-6), 149.0(C-5'), 149.0(C-3'), 146.9(C-8), 143.1(C-7), 135.3(C-1'), 135.3(C-4'), 135.1(C-4), 131.1(C-1'', 1'''), 130.8(C-2'', 2'''), 130.8(C-6'', 6'''), 127.1(C-3), 125.1(C-8a), 124.3(C-4a), 116.2(C-3'', 3'''), 116.2(C-5'', 5'''), 109.0(C-5), 105.9(C-2'), 105.9(C-6'), 60.8(C-8- OCH_3), 56.7(C-6- OCH_3), 56.6(C-3', 5'- OCH_3), 50.2(C-2), 42.8(C- α'), 42.5(C- α), 41.6(C-1), 35.6(C- β'), 35.5(C- β)。以上波谱数据与文献[6]相关数据一致,鉴定其为 1,2-二氢-6,8-二甲氧基-7-羟基-1-(3,5-二甲氧基-4-羟苯基)-*N*¹,*N*²-双-[2-(4-羟苯基)乙基]-2,3-萘二甲酰[1,2-dihydro-6,8-dimethoxy-7-hydroxy-1-(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-*N*¹,*N*²-bis-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]-2,3-naphthalene dicarboxamide]。

化合物 4:无色油状物; $C_{10}H_{12}O_4$;TLC 经体积分数 10%硫酸-乙醇混合液喷雾显色为浅棕色斑点; ^1H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 12.00(1H, s, OH-2), 6.21(1H, s, H-5), 5.16(1H, s, OH-4), 3.92(3H, s, OCH_3), 2.46(3H, s, CH_3-6), 2.10(3H, s, CH_3-3); $^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 172.7(C=O), 163.3(C-4), 158.1(C-2), 140.3(C-6), 110.7(C-5), 108.6(C-3), 105.3(C-1), 52.0(OCH_3), 24.3(CH_3-6), 7.8(CH_3-3)。以上波谱数据与文献[7]相关数据一致,鉴定其为 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯(methyl 2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate)。

化合物 5:白色无定形粉末; $C_8H_8O_4$;TLC 经体积分数 10%硫酸-乙醇混合液喷雾显色为淡紫色斑点; ^1H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 7.33(2H, m, H-2, 6), 6.72(1H, d, $J=8.7$

Hz, H-5), 3.75 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 168.8 (C-7), 151.8 (C-4), 146.2 (C-3), 123.6 (C-6), 122.5 (C-1), 117.3 (C-5), 115.8 (C-2), 52.3 (OCH₃)。以上波谱数据与文献[8]相关数据一致, 鉴定其为 3,4-二羟基苯甲酸甲酯 (methyl 3,4-dihydroxybenzoate)。

化合物 6: 无色油状物; C₁₉H₃₂O₂; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇混合液喷雾显色为深紫色斑点; ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 5.79 (1H, dt, J = 10.7, 7.4 Hz, H-7), 5.44 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-8), 3.49 (3H, s, H-OCH₃), 2.33 (2H, m, H-6), 2.30 (2H, m, H-2), 2.27 (2H, dd, J = 7.4, 1.4 Hz, H-11), 1.52 (2H, m, H-12), 1.41 (2H, m, H-3), 1.31-1.25 (1H, m, H-15), 1.24-1.18 (4H, m, H-5), 0.87 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-18); ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 174.4 (C-1), 142.3 (C-7), 109.7 (C-8), 94.8 (C-10), 77.3 (C-9), 51.6 (C-OCH₃), 34.2 (C-2), 31.0 (C-16), 29.9 (C-6), 29.4 (C-5), 29.3 (C-4), 29.1 (C-15), 29.0 (C-12), 28.8 (C-13), 28.7 (C-14), 24.9 (C-3), 22.8 (C-17), 19.7 (C-11), 14.3 (C-18)。以上波谱数据与文献[9]相关数据一致, 鉴定其为 (Z)-7-十八烯-9-炔酸甲酯 [(Z)-7-octadecen-9-ynoic acid methyl ester]。

化合物 7: 白色无定形粉末; C₂₂H₂₆O₈; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇混合液喷雾显色为紫色斑点; ¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 6.63 (4H, d, J = 3.4 Hz, H-2, 6, 2', 6'), 4.83 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-7), 4.39 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-7'), 4.10 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-9'a), 3.83 (1H, m, H-9'b), 3.81 (12H, d, J = 2.1 Hz, H-3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.77 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-9a), 3.37 (1H, m, H-8), 3.29 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-9b), 2.90 (1H, q, J = 7.0 Hz, H-8'); ¹³C-NMR (CD₃OH, 150 MHz) δ: 149.3 (C-3', 5'), 149.2 (C-3, 5), 136.2 (C-4'), 135.5 (C-4), 133.2 (C-1'), 130.6 (C-1), 104.4 (C-2', 6'), 103.9 (C-2, 6), 89.6 (C-7'), 83.6 (C-7), 72.0 (C-9'), 70.7 (C-9), 56.7 (C-3, 5, 3', 5'-OCH₃), 55.8 (C-8'), 51.2 (C-8)。以上波谱数据与文献[10]相关数据一致, 鉴定其为 (-)-表丁香树脂醇 [(-)-epi-syringaresinol]。

化合物 8: 白色无定形粉末; C₂₂H₂₆O₈; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇混合液喷雾显色为紫色斑点; ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 6.58 (4H, s, H-2', 6'), 4.73 (2H, d, J = 4.1 Hz, H-1'), 4.28 (2H, ddd, J = 9.2, 4.5, 2.1 Hz, H-4a, 8a), 3.90 (12H, s, H-3', 5'-OCH₃), 3.89 (2H, s, H-4b, 8b), 3.09 (2H, m, H-1, 5); ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 147.2 (C-3', 5'), 134.3 (C-4'), 132.2 (C-1'), 102.7 (C-2', 6'), 86.2 (C-2, 6), 71.9 (C-4, 8), 56.5 (C-3', 5'-OCH₃), 54.5 (C-1, 5)。以上波谱数据与文献[11]相关数据一致, 鉴定其为 (-)-丁香树脂醇 [(-)-syringaresinol]。

化合物 9: 白色无定形粉末; C₁₃H₆Cl₄O₂; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇混合液喷雾显色为深紫色斑点; ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 8.12 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-6), 7.57 (1H,

d, J = 2.3 Hz, H-3), 7.51 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-3'), 7.41 (1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-5), 7.33 (1H, dd, J = 8.7, 2.6 Hz, H-5'), 7.23 (1H, s, H-6'); ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 161.7 (C-7), 145.4 (C-1'), 139.7 (C-2), 136.1 (C-4), 133.3 (C-5), 132.4 (C-4'), 131.5 (C-3), 130.3 (C-3'), 128.1 (C-6'), 127.8 (C-2'), 127.3 (C-6), 126.2 (C-1), 124.6 (C-5')。以上波谱数据与文献[12]相关数据一致, 鉴定其为 2,4-二氯苯基 2,4-二氯苯甲酸酯 (2,4-dichlorophenyl 2,4-dichlorobenzoate)。

本研究从木瓣树枝叶甲醇提取物中分离鉴定出 9 个已知化合物, 包括 3 个酰胺类 (化合物 1、2 和 3)、3 个酯类 (化合物 4、5 和 6)、2 个木脂素类 (化合物 7 和 8) 以及 1 个苯甲酸类 (化合物 9)。以上化合物均首次从木瓣树中发现, 为木瓣树进一步的活性研究提供物质基础。

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: 76.
- [2] KAMPERDICK C, PHUONG N M, SUNG T V, et al. Guaianes dimers from *Xylopiá vielana* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 56(4): 335-340.
- [3] GUO Y G, DING Y H, WU G J, et al. Three new alkaloids from *Xylopiá vielana* and their antiinflammatory activities [J]. *Fitoterapia*, 2018, 127: 96-100.
- [4] ZHANG Y L, XU Q Q, ZHOU X W, et al. Rare dimeric guaianes from *Xylopiá vielana* and their multidrug resistance reversal activity [J]. *Phytochemistry*, 2019, 158: 26-34.
- [5] 陈 华, 阿吉艾克拜尔·艾萨, 李援朝. 短叶假木贼中化学成分的分离和结构鉴定 [J]. *天然产物研究与开发*, 2006, 18(6): 958-961.
- [6] CHAVES M H, ROQUE N F. Amides and lignanamides from *Porcelia macrocarpa* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(5): 879-881.
- [7] 冯 洁, 杨秀伟, 苏思多, 等. 长松萝化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2009, 34(6): 708-711.
- [8] 李奕星, 左文健, 王 辉, 等. 异叶三宝木枝条的化学成分研究 [J]. *中国药物化学杂志*, 2012, 22(2): 120-123.
- [9] PATIL A D, CHAN J A, LOIS-FLAMBERG P, et al. Novel acetylenic acids from the root bark of *Paramacrolobium caeruleum*: inhibitors of 3-hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme A reductase [J]. *Journal of Natural Products*, 1989, 52(1): 153-161.
- [10] 王 威, 刘小红, 高 华, 等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究 [J]. *中草药*, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [11] WU Y C, CHANG G Y, KO F N, et al. Bioactive constituents from the stems of *Annona montana* [J]. *Planta Medica*, 1995, 61(2): 146-149.
- [12] CAO D T, NGUYEN T L, TRAN V H, et al. Synthesis, structure and antimicrobial activity of novel metabolites from a marine actinomycete in Vietnam's East Sea [J]. *Natural Product Communications*, 2019, 14(1): 121-124.

(责任编辑: 张明霞)