

无花果果实中新喹啉和新酞酰化合物

尹卫平^{1*}, 冯书晓¹, 王水永², 张洪涛², 朱培文¹, 胡永鑫¹, 何纪虎¹, 苏会浩¹, 朱丽妍¹, 白洁¹

1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471023

2. 郑州市汇川农业科技有限公司, 河南 郑州 450100

摘要: 目的 研究无花果 *Ficus carica* 果实的化学成分。方法 应用天然产物化学分离、纯化技术对无花果果实的化学成分进行分离纯化, 通过波谱分析技术 (MS、¹H-NMR、¹³C-NMR)、元素分析等方法鉴定化合物的结构。结果 从无花果果实的醋酸乙酯部位中共分离得到 1 个新喹啉和 2 个新酞酰化合物, 分别鉴定为 4-羟基-6-甲酰氧基-8 α -甲氧基-喹啉-2-酮 (1)、5 β ,6 α -(双二乙基)-5 β ,6 β -环氧己烷基-环戊酞基-[2,2,1]-2 α ,3 β -环庚烷 (2) 和 5 β ,6 β -[双-(11-甲基丁基, 11'-甲基丁基)-9,9']环-8,8'-己二烯基-5 α ,6 α -环氧己烷基-环戊酞基-[2,2,2,1]-2 β ,3 α -环庚烷 (3)。结论 3 个新化合物分别命名为无花果果素 K-1、无花果果素 G-1 和无花果果素 G-2。

关键词: 无花果; 喹啉; 无花果果素 K-1; 无花果果素 G-1; 无花果果素 G-2

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)02-0318-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.02.008

New quinoline and anhydride compounds from fruits of *Ficus carica*

YIN Wei-ping¹, FENG Shu-xiao¹, WANG Shui-yong², ZHANG Hong-tao², ZHU Pei-wen¹, HU Yong-xin¹, HE Ji-hu¹, SU Hui-hao¹, ZHU Li-yan¹, BAI Jie¹

1. School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China

2. Zhengzhou Huichuan Agricultural Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450100, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of the fruits of *Ficus carica*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified with silica gel chromatography, Sephadex LH-20 and HPLC, and their structures were elucidated by spectral analysis including MS, NMR, IR spectroscopic analysis, element analyzer, and chemical evidence. **Results** One new quinoline and two new anhydride compounds were isolated from ethyl acetate extract of the fruits of *F. carica*. The structures of the three new compounds were respectively defined as 4-hydroxyl-6-formyl-8 α -methoxyl-quinoline-2-one (1), 5 β ,6 α -[(di-ethyl)-5 β ,6 β -cyclohexyl]-epoxyhexyl, cyclo-pentanhidride-[2,2,1]-2 α ,3 β -cycloheptane (2), and 5 β ,6 β -[di-(11-methylbutyl,11'-methylbutyl)-9,9']-cyclo-8'-hexadiene-5 α ,6 α -epoxyhexyl, cyclo-pentanhidride-[2,2,2,1]-2 β ,3 α -cycloheptane (3). **Conclusion** These compounds were named figine K-1, figine G-1, and figine G-2, respectively.

Key words: *Ficus carica* L.; quinoline; figine K-1, figine G-1; figine G-2

无花果为桑科榕属 *Moraceae* *Ficus* 植物无花果 *Ficus carica* L. 的果实, 又名映日果、文先果、奶浆果等。无花果果实为浆果, 具有很高的营养价值和药用价值^[1]。无花果具有药食两用的价值, 在我国早有记载。《本草纲目》中称“无花果治五痔、利咽喉、消肿痛、解疮毒”^[2]。《中药大辞典》记载, 无花果主治消化不良、大便秘结、痔疮、脱肛、疮

疖、咽喉疼痛及阴虚肺热咳嗽等病症^[2-3]。无花果在我国民间具药食同源食品功效, 尤其是它的医疗保健价值越来越受到重视。

大量研究表明, 无花果作为一种古老的特殊生态天然植物和营养价值较高的果品, 其含有多种不同生物活性成分, 主要报道有苹果酸、草酸、延胡索酸、琥珀酸、丙二酸、吡咯烷羧酸、莽草酸、奎

收稿日期: 2018-09-20

基金项目: 国家自然科学基金河南省联合基金 (U1504830)

作者简介: 冯书晓 (1988—), 男, 博士, 研究方向为天然产物合成与分离研究。

*通信作者 尹卫平, 女, 教授, 博士生导师。Tel: (0379)64231914 E-mail: yinwp@haust.edu.cn

宁酸、甘油酸等酸类成分, 还有植物类黄酮、芸香苷酮糖、醛糖、树酯^[2]以及芳香成分的苯甲醛、呋喃香豆素内酯、补骨脂素、佛手柑内酯等^[4-8]抑癌功效成分。另外无花果含有的有机硒具有强身健体、提高免疫力及防癌抗癌等作用^[9-11]。然而, 目前缺乏对无花果应用物质基础分类的深入研究。本实验对无花果果实化学成分进行研究, 从其醋酸乙酯提取物中分离得到 3 个新化合物(图 1), 分别鉴定为 4-羟基-6-甲酰氧基-8 α -甲氧基-喹啉-2-酮 (4-hydroxyl-6-formyl-8 α -methoxyl-quinoline-2-one, **1**)、5' β ,6' α -(双

二乙基)-5 β ,6 β -环氧己烷基-环戊酰基-[2,2,1]-2 α ,3 β -环庚烷 (5' β ,6' α -[(di-ethyl)-5 β ,6 β -cyclohexyl]-epoxyhexyl, cyclo-pentanhydride-[2,2,1]-2 α ,3 β -cycloheptane, **2**) 和 5' β ,6' β -[双-(11-甲基丁基, 11'-甲基丁基)-9,9']环-8,8'-己二烯基-5 α ,6 α -环氧环己烷基-环戊酰基-[2,2,2,1]-2 β ,3 α -环庚烷 (5' β ,6' β -[di-(11-methylbutyl, 11'-methylbutyl)-9,9']-cyclo-8'-hexadiene-5 α ,6 α -epoxyhexyl, cyclo-pentanhydride-[2,2,2,1]-2 β ,3 α -cycloheptane, **3**)。命名为无花果果素 K-1、无花果果素 G-1 和无花果果素 G-2, 为无花果药食同源重要功能提供依据。

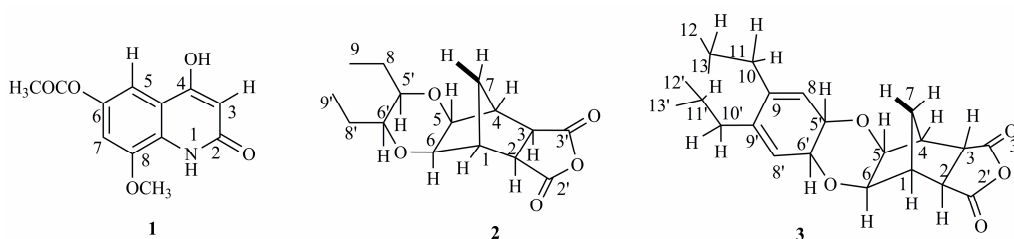


图 1 无花果果实中新化合物 1~3 的结构

Fig. 1 Structures of neo-compounds 1—3 from fruits of *F. carica*

1 仪器与材料

高效液相-离子阱-飞行时间质谱仪 (日本岛津公司); Avance 400MHz 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); Nicolet iS5 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); UV-2401 紫外光谱仪 (日本岛津公司); 元素分析仪 (JSX-3400R 型 ELEMENT ANALYZER 能量色散型荧光 X 射线分析仪, 日本电子株式会社); Waters 600 半制备反相高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司), LH-20 凝胶填料 (日本三菱公司); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶 80~100、200~300 目 (青岛海洋化工厂); 其他试剂均为分析纯。

无花果果实于 2017 年 9 月采自郑州市汇川农业科技有限公司无花果基地, 由河南农业大学农学院侯高致明教授鉴定为桑科榕属无花果 *Ficus carica* L. 布兰瑞克品种的风干果实, 为南京农业科学院培育的已在我国推广的优良品种之一。样品标本 (GS-WHG-201709) 存放于河南科技大学伏牛山药用植物标本馆内。

2 提取与分离

取冻干后的无花果果实切片 7.0 kg, 用 70% 乙醇超声辅助提取 3 次, 每次 5 h, 滤过滤渣, 合并提取液, 室温下静置 48 h 除去不溶物, 提取液减压浓缩后得总浸膏 1 256 g。将总浸膏混悬于适量水中,

在 -4 °C 条件下静置 12 h, 滤过后清液用醋酸乙酯进行萃取, 得到醋酸乙酯提取物 136 g, 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (15:1、13:1、10:1、8:2、6:4、1:1、4:6、2:8、0:10) 梯度洗脱, 得到 8 个洗脱部位 (A~H)。取 B 部位 20 g, 经硅胶柱色谱分离, 环己烷-醋酸乙酯 (10:1、8:2、6:4、1:1、4:6、2:8、0:10) 梯度洗脱后合并得到 6 个组分 (Fr. i.1~6)。取 Fr. i.2 组分 6.0 g, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (9:1、7:1、7:3、5:4、1:1、4:5、3:7、1:7、1:9) 梯度洗脱, TLC 追踪, 合并相同组分。组分 7:3 收集放置后, 有沉淀生成, 滤去固体沉淀, 收集母液, 减压下去除溶剂后得到一透明胶状物质, 为化合物 **1** (18.3 mg)。取上述 Fr. i.4 组分 8.5 g, 经硅胶柱色谱的氯仿-丙酮 (10:1、8:2、6:4、1:1、4:6、2:8、1:10) 梯度洗脱, TLC 分析收集组分合并, 组分 8:2 可溶解于氯仿, 进一步经 Sephadex LH-20 脱色纯化后, 采用反相高效液相 (RP-HPLC) 色谱分离纯化, ODS C₁₈ 反相色谱柱 (YMC-PACK-ODS-A, 250 mm×15 mm, 5 μm), 示差检测器, 洗脱剂乙腈-水 (90:10) 等度洗脱, 体积流量 4 mL/min, 收集得到 2 个组分, 经鉴定分别得到化合物 **2** (13.4 mg, t_R =11.00 min) 和化合物 **3** (16.2 mg, t_R =23.00 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色透明胶状物。HR-ESI-MS 显示其分子离子峰 m/z 250.066 7 $[M+H]^+$ (计算值 250.067 1), 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR (DEPT) 谱确定其分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ 。相对分子质量结合元素分析 (C: 57.60%, H: 4.45%, N: 5.62%) 证实化合物含有奇数个氮原子。样品溶于氯仿, 与碘化铋钾 (dragendorff) 试剂显色反应显橙红色, 初步判断与元素分析结果一致, 为含氮生物碱化合物。其红外光谱在 3 440, 1 670, 1 543, 1 472 cm^{-1} 显示了强的吸收, 提示化合物中存在羟基、羰基 (内酰胺) 和芳环的共振吸收; 紫外光谱在 278、230 和 214 nm 有最大吸收也证实化合物中存在羰基和芳环结构。在 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) 谱中, δ_{H} 7.27 (1H, s), 7.22 (1H, d, $J = 3.5$ Hz), 6.51 (1H, d, $J = 3.5$ Hz) 提示化合物含有 1 组芳氢信号; 后者在相互偶合的 1 个自旋系统中, 基于其偶合常数, 确定该化合物为芳杂环化合物的结构。另外 δ_{H} 9.59 (1H, s, 4-OH) 提示有 1 个醛基氢或者 1 个烯醇氢的存在; 还有 1 个甲氧基信号在 δ_{H} 4.72 (3H, s, $-\text{OCH}_3$) 和 1 个酰甲基氢信号在 1.25 (3H, s, $-\text{OCOCH}_3$)。基于 ^1H -NMR 分析, 初步判断化合物 **1** 具有喹啉-2-酮生物碱 preskimmianine^[12] 相同骨架的母核结构。从化合物 **1** 的 ^{13}C -NMR (DEPT) 谱 (表 1) 中可以明显观测到 1 组 4,6,8-三取代 2-喹啉酮的信号 δ_{C} 166.8 (C, C-2), 表 1 化合物 **1** 的 ^1H - 和 ^{13}C -NMR (400/100 MHz, CDCl_3) 波谱数据归属

Table 1 ^1H - and ^{13}C -NMR data assignment (400/100 MHz, CDCl_3) of compound **1**

碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)	HMBC
1			
2		166.8 (C)	
3	7.27 (1H, s)	109.9 (CH)	H-3/C-2, C-10
4	9.59 (1H, s)	152.4 (C)	H-3/C-9, C-4
5	7.22 (1H, d, $J = 3.5$ Hz)	122.8 (CH)	H-5/C-4, C-1'
6		160.6 (C)	
7	6.51 (1H, d, $J = 3.5$ Hz)	128.8 (CH)	H-7/C-9, C-1'
8		130.9 (C)	H-3'/C-8
9		132.3 (C)	
10		110.0 (C)	
1'-COO		177.7 (C)	
2'-CH ₃ CO	1.25 (3H, s)	19.2 ($-\text{CH}_3$)	H-2'/C-1'
3'-OCH ₃	4.72 (3H, s)	57.6 ($-\text{OCH}_3$)	

152.4 (C, C-4), 160.6 (C, C-6), 130.9 (C, C-8); 1 个乙酰氧基碳信号 δ_{C} 19.2, 177.7 ($\text{CH}_3\text{CO}-$, C-1', C-2'), 1 个甲氧基信号在 δ_{C} 57.6 (C-3')。化合物 **1** 中各取代基的位置进一步通过 HMBC 确定。在 HMBC 谱中, 观测到了 H-3, H-5 与 C-4 相关交叉信号, H-3 与 C-10 的相关信号 (图 2), 从而证实了酚羟基取代在母核的 C-4 位上; H-3 与 C-2 的相关信号证明喹啉环酮羰基的存在。进一步根据甲氧基氢 H-3' 与 C-8 的 HMBC 相关以及 H-7 与乙酰氧基羰基 C-1' 和 C-6、C-7 交叉相关, H-5 与乙酰氧基羰基 C-1' 的 HMBC 相关, 确定了甲氧基和 1 个乙酰氧基分别取代在喹啉-2-酮母核的苯环上的 C-8 和 C-6 位上。因此, 化合物的结构被确定为 4-羟基-6-甲酰氧基-8-甲氧基-喹啉-2-酮。该化合物的结构可进一步通过 ^1H - ^1H COSY、HSQC、HMBC 图谱得到确证。该化合物取代基的构型基于 NOESY 图谱观察, 只有 3'-甲氧基上的 H 与喹啉环上亚氨基 H 键上的 H 原子有相关信号 (图 2), 由此可推断 8 位上的甲氧基为 α -取代。这可能是喹啉环的刚性结构决定的。因此化合物 **1** 被确定为 1 个新的喹啉-2-酮类化合物, 推测其化学结构为 4-羟基-6-甲酰氧基-8 α -甲氧基-喹啉-2-酮。其核磁数据归属见表 1。

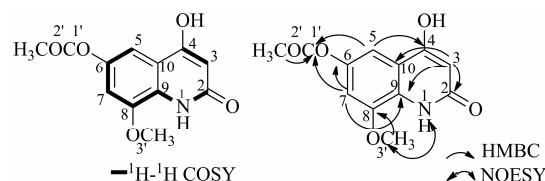


图 2 化合物 **1** 主要的 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 及 NOESY 相关

Fig. 2 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC and NOESY correlations of compound **1**

化合物 **2**: 淡黄色透明胶状物。HR-ESI-MS m/z : 281.138 7 $[M+H]^+$ (计算值 281.138 4), 确定其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2 926, 1 732, 1 687, 1 458, 1 216, 1 046, 提示分子中含有非共轭的羰基和环氧结构的共振吸收。化合物与碘化铋钾 (dragendorff) 试剂显色反应阴性, 初步判断该化合物不含氮。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) 谱从高场至低场显示有 3 组信号峰, 1 组甲基信号峰在 δ_{H} 0.93 (3H, m) 和 1.06 (3H, m); 从 δ_{H} 1.25~2.65 的信号峰, 提示共含有 10 个饱和 H 原子; 另外还可观察到含氧区有 2 组信号分别在 δ_{H} 3.53 (2H, dd, $J = 4.6, 2.0$ Hz) 及 δ_{H} 4.10 (1H, dd, $J = 3.7, 2.0$ Hz) 和 4.09 (1H,

dd, $J = 3.7, 2.0$ Hz)。从化合物 **2** 的 ^{13}C -NMR 谱中可以观测到共有 15 个碳峰信号, 且明显成对存在, 表示该化合物的高度对称性。结合 **2** 的 ^1H - ^1H COSY 图谱显示, 以上核磁谱分别代表 2 个磁不等价自旋系统的相关质子信号, 1 个是 $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OCH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-$ 为含有 7 个氢的自旋体系, 另一个是 $(-\text{OCH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ 为含有 12 个氢原子的自旋体系, 并呈强烈对称性, 是化合物 **2** 的结构特征 (表 2)。基于 ^{13}C -NMR (DEPT) 图谱显示, 分子中有 1 对羰基信号分别位于 δ_{C} 169.9 和 164.9, 另有 1 对含氧

碳的信号峰在 δ_{C} 60.5 (CH) 和 δ_{C} 58.8 (CH), 提示化合物可归属为含环氧醚的酸酐类化合物, 与 1,2-二环 [2,2,2] 庚烷二甲酸酐型化合物类似^[13-14]。基于上述 2 组自旋系统的存在, 将分别对应于 ^{13}C -NMR (DEPT) 的 1 组氧代环庚烷信号 (C1~C7) 和另 1 组二氧代双取代烷信号 (C-1', C-1'', C-2', C-2'' 和 C-3', C-3'')。因此化合物 **2** 的骨架结构和各取代基的位置进一步通过 2D 谱 HMQC 和 HMBC 确定。在 HMBC 谱中, 可观察到 H-4 与 C-3', C-6, H-1 与 C-2', C-6 相关 (图 3), 确定了环戊酐连接

表 2 化合物 **2** 和 **3** 的 ^1H - 和 ^{13}C -NMR (400/100 MHz, CDCl_3) 波谱数据归属
Table 2 ^1H - and ^{13}C -NMR data assignment (400/100 MHz, CDCl_3) of compounds **2** and **3**

碳位	2		碳位	3	
	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)		δ_{H}	δ_{C} (DEPT)
1	2.63 (1H, m)	35.3 (CH)	1	2.65 (1H, m)	35.3 (CH)
2	2.36 (1H, m)	28.5 (CH)	2	2.38 (1H, m)	28.4 (CH)
3	2.38 (1H, m)	24.1 (CH)	3	2.37 (1H, m)	24.0 (CH)
4	2.02 (1H, m)	28.4 (CH)	4	2.18 (2H, m)	28.5 (CH)
5	4.10 (1H, dd, $J = 3.7, 2.0$ Hz)	58.7 (CH)	5	4.08 (1H, m)	58.8 (CH)
6	3.53 (1H, dd, $J = 4.6, 2.0$ Hz)	60.4 (CH)	6	3.53 (1H, m)	60.8 (CH)
7	2.06 (1H, dd, $J = 3.2, 6.5$ Hz)	45.2 (CH_2)	7	1.99 (1H, dd, $J = 3.1, 6.9$ Hz)	45.2 (CH_2)
	2.02 (1H, dd, $J = 3.2, 6.5$ Hz)			2.06 (1H, dd, $J = 3.1, 6.9$ Hz)	
2'		169.9 (C)	2'		171.6 (C)
3'		164.9 (C)	3'		165.2 (C)
5'	4.09 (1H, dd, $J = 3.7, 2.0$ Hz)	58.8 (CH)	5'	4.13 (1H, m)	58.8 (CH)
6'	3.53 (1H, dd, $J = 4.6, 2.0$ Hz)	60.5 (CH)	6'	3.98 (1H, m)	58.7 (CH)
8	2.38 (2H, m)	19.3 (CH_2)	8	7.43 (1H, s)	129.6 (CH)
8'	1.25 (2H, m)	22.4 (CH_2)	8'	6.98 (1H, s)	128.4 (CH_2)
9	1.05 (3H, m)	15.6 (CH_3)	9		127.6 (C)
9'	0.93 (3H, m)	16.0 (CH_3)	9'		126.8 (C)
			10	2.41 (2H, m)	23.9 (CH_2)
			10'	2.05 (2H, m)	22.3 (CH_2)
			11	2.41 (1H, m)	28.1 (CH)
			11'	2.39 (1H, m)	28.1 (CH)
			12	1.47 (3H, d, $J = 6.9$ Hz)	20.3 (CH_3)
			12'	1.45 (3H, d, $J = 6.9$ Hz)	19.1 (CH_3)
			13	0.90 (3H, d, $J = 7.3$ Hz)	15.9 (CH_3)
			13'	0.92 (3H, d, $J = 7.3$ Hz)	15.7 (CH_3)

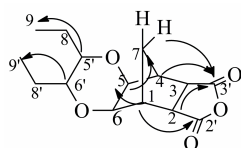


图 3 化合物 **2** 的 HMBC 相关

Fig. 3 Key HMBC correlations of compound **2**

在 C-3 和 C-2 位置上; 另外被观察到的信号在 H-5' 与 C-9、H-6' 和 C-9' 分别交叉相关, H-5 与 C-7、C-6 相关, 从而证实了二乙基环氧醚环连接在母核环庚烷的 C-5 和 C-6 位上 (图 3)。由此确定化合物 **2** 为 1 个新的环氧醚的酸酐类化合物, 化学名称为 5',6'-(双二乙基)-5,6-环氧己烷基-环戊酐基-[2,2,1]-2,3-环

庚烷(2)。其核磁数据归属见表2。

化合物2的立体结构的相对构型,可进一步通过它的NOESY谱图信息中取代基的氢原子和骨架上氢原子的H-H相关进行推断(图4)。从NOESY图谱的H-6'与H-6和H-5'与H-5交叉相关,证明环氧取代为a,a键取代的顺式构型;从H-6与H-1和H-5与H-3的交叉相关,揭示酸酐环为e,a键取代的反式构型。从取代基上H-8与H-5'相关和取代基的H-8'与H-6'无相关信号,证明了2个饱和链烃的取代为a,e键的反式取代。这是因为环氧六环的刚性因素决定。化合物2的3D构型见图4。因此化合物2的立体结构为5' β ,6' α -(双二乙基)-5 β ,6 β -环氧己烷基-环戊酰基-[2,2,1]-2 α ,3 β -环庚烷。

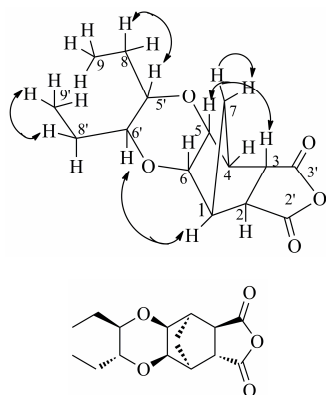


图4 化合物2的NOESY相关和3D立体图

Fig. 4 Key NOESY correlations and 3D structure of compound 2

化合物3:黄色透明固状物。HR-ESI-MS m/z : 387.212 2 $[M+H]^+$ (计算值 387.212 7), 确定其分子式为 $C_{23}H_{30}O_5$ 。与碘化铋钾(dragendorff)试剂显色反应阴性,判断该化合物不含氮。对比化合物3与2的核磁数据,提示化合物3与2是具有相同的母核结构的衍生物,不同之处在于化合物3的 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$)谱图中,分别在芳烃区和高场信号区均多出1组信号峰,结合3的 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$)和DEPT、HSQC谱中给出典型的信号峰,可归属不同的2组信号为双键 δ_C 129.6, 128.4, 127.6, 126.8 (表2),提示分子中的2个不饱和和双键的存在;烷烃取代基信号为典型的末端异丙基信号在 δ_C 23.9, 22.3, 28.1, 28.4, 20.3, 19.1, 15.9, 15.7等,8个碳呈对称的分布在不同侧链上(表2)。因此,初步推测化合物3为不同于2的含有烯烃的同系物。进而根据侧链的双键不饱和和烷基片段,通过 1H - 1H COSY、HSQC及HMBC谱,对侧链片段

的碳氢信号进行了归属。在HMBC谱中(图5),双键上2个氢信号H-8(δ_H 7.43, 1H, s)与C-6'、C-11存在远程相关,H-8'(δ_H 6.98, 1H, s)与C-10'和C-11'存在远程相关,以及H-5'(δ_H 4.13, 1H, m)与C-9'信号相关,H-13(δ_H 0.90, 3H, d, $J=7.3$ Hz)与C-10'的相关交叉被观察到,从而确定2个对称的饱和烷基侧链,连接在环己二烯的C-9和C-9'位,形成了二取代的环己二烯取代基^[14]并合到环氧醚环的C-5'和C-6'位上。环庚烷母核上的H-7a(δ_H 1.99, 1H, dd, $J=3.1, 6.9$ Hz)与C-3, H-4与C-3'的相关信号,和H-7e(δ_H 2.06, 1H, dd, $J=3.1, 6.9$ Hz)与C-6的交叉相关信号,确认化合物3具有的环庚烷酸酐骨架衍生物特征^[13],化合物3因此具有4个并合环。化合物3被进一步确定为1个新的环氧醚的酸酐类化合物。其化学名称被命名为5',6'-[双-(11-甲基丁基,11'-甲基丁基)-9,9']-环-8,8'-己二烯基-5,6-环氧己烷基-环戊酰基-[2,2,2,1]-2,3-环庚烷(3)。其核磁数据归属见表2。

化合物3的立体结构的构型通过NOESY谱图(图6)信息进行推测。其H-6'与H-5'和H-6与H-5交叉相关,证明环氧取代为e,e键取代的顺式构型;从H-6与H-2没有相关,而H-5与H-3的交叉相关信号被观察到,揭示酸酐环同样为e,a键

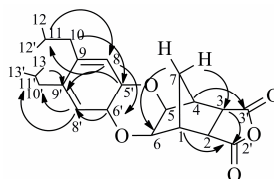


图5 化合物3的HMBC相关

Fig. 5 Key HMBC correlations of compound 3

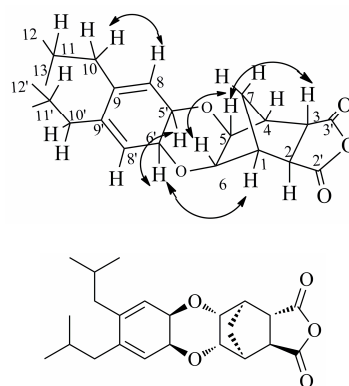


图6 化合物3的NOESY相关和3D立体图

Fig. 6 Key NOESY correlations and 3D structure of compound 3

取代的反式构型。其他环上取代只有同向取代一种构型存在。化合物 **3** 的构型如图 6 中 3D 立体图所示, 因此化合物 **3** 的立体结构确定为 5 β ,6 β -[双-(11-甲基丁基,11'-甲基丁基)-9,9']-环-8,8'-己二烯基-5 α ,6 α -环氧己烷基-环戊酮基-[2,2,2,1]-2 β ,3 α -环庚烷。

4 讨论

无花果为我国较古老的栽培树种, 它的新鲜果实广为人们喜爱, 其中布兰瑞克品种的果实是优良的早熟鲜食品种之一。本实验分离得到的 3 个化合物中, 香豆素类成分多有文献报道, 有可能是该植物的标志性成分, 酸酐类和喹啉类化合物在该植物中尚属首次报道^[14-15]。众所周知, 不同品种(包括野生和种质驯化和培育)、不同时期的果实(包括未成熟果实、成熟果和干果), 其化学成分肯定有差异和显著区别。现有的种质资源通过杂交和后代的表型选择, 会发生性状的转移与改良, 这也必然会造成成分的改变。因此高效的农业生态产业的迅猛发展, 对药食同源植物品种的选育, 也是人们期盼和积极关注的。

参考文献

- [1] 谢宗万. 全国中草药汇编(上册) [M]. 第 2 版. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(第 5 卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [4] 曹尚银, 杨福兰. 无花果主要优良品种简介 [J]. 果农之友, 2002(4): 10-13.
- [5] 王俏先, 王业遴. 无花果抗癌作用的研究 [J]. 癌症, 1990, 3(6): 223-225.
- [6] 尹卫平, 陈宏明, 王天欣, 等. 无花果抽提物抗肿瘤成分的分析 [J]. 新乡医学院学报, 1995, 12(4): 316-320.
- [7] 尹卫平, 陈宏明, 阎福林, 等. 从无花果中提取新的皂苷和糖苷化合物及其活性研究 [J]. 中草药, 1998, 29(8): 505-507.
- [8] 孟正木, 王俏光, 纪江, 等. 无花果叶化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1996, 27(4): 202-204.
- [9] 尹卫平, 赵天增, 魏说全. 无花果制剂的开发应用研究——康赛康牌无花果营养保健口服液介绍 [J]. 中草药, 1997, 28(8): 512-513.
- [10] Pérez C, Domínguez E, Ramiro J M, *et al.* A study on the glycaemic balance in streptozotocin-diabetic rats treated with an aqueous extract of *Ficus carica* (fig tree) leaves [J]. *Phytother Res*, 2015, 10(1): 82-83.
- [11] Brown N M D, Grundon M F, Harrison D M, *et al.* Quinoline alkaloids. XXI: The ¹³C NMR spectra of hemiterpenoid quinoline alkaloids and related prenylquinolines [J]. *Tetrahedron*, 1980, 36(24): 3579-3584.
- [12] Brouwer H, Stothers J B, Tan C T. Carbon-13 n.m.r. studies. Part 66—¹³C spectra of several methyl, hydroxymethyl and carboxylic acid derivatives of bicyclo[2.2.1]heptane and bicyclo[2.2.2]octane [J]. *Org Mag Res*, 1977, 9(6): 360-366.
- [13] 杨峻山. 天然有机化合物核磁共振碳谱集(下册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [14] Mahmoudi S, Khali M, Benkhaled A, *et al.* Fresh figs (*Ficus carica* L.) pomological characteristics, nutritional value, and phytochemical properties [J]. *Eur J Horticult Sci*, 2018, 83(2): 104-113.
- [15] Takahashi T, Okiura A, Kohno M. Phenylpropanoid composition in fig (*Ficus carica* L.) leaves [J]. *J Nat Med*, 2017, 71(4): 770-775.