

薜荔化学成分研究

张 峰¹, 张俊清^{2,3*}, 孔令义¹

(1. 中国药科大学中药学院, 江苏 南京 210009; 2. 海南医学院 药理学系, 海南 海口 571101;

3. 海南省热带药用植物研究开发重点实验室, 海南 海口 571101)

摘要:目的 研究薜荔 *Ficus pumila* 中的化学成分, 并对分离出的成分进行结构鉴定。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex L H-20 柱色谱分离化合物, 运用理化性质和波谱技术确定所得化合物的结构。结果 从薜荔的 70%乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 经理化数据和波谱学方法鉴定为熊果醇()、白桦醇()、豆甾-5, 24(28)-二烯-3 β -醇()、5 α -豆甾-3, 6-二酮()、 β -谷甾醇()、白桦酸()、胡萝卜苷()、羽扇豆醇()、豆甾醇()、正二十六烷醇()。结论 化合物 ~ 、首次从该属植物中分离得到。

关键词: 薜荔; 熊果醇; 白桦醇

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)10-1554-02

薜荔 *Ficus pumila* L. 是桑科榕属植物。全国大部分地区均产, 主要分布于华东、中南、西南等地。茎叶入药可祛风除湿、通血活络、解毒消肿, 主治风湿痹痛、坐骨神经痛、泻痢、水肿、闭经、产后瘀血腹痛、咽喉肿痛、睾丸炎、漆疮、痈疮肿毒等^[1]。药理研究显示, 薜荔有抗菌、增强免疫、抗肿瘤、抗诱导、抗炎镇痛、驱蛔虫等活性^[2]。部颁标准(第 14 分册)(WS3-B-2738-97)收录有海南名方荔花鼻窦炎片, 是由角花胡颓子和薜荔组成, 有祛风利湿、消炎解毒, 用于急、慢性鼻窦炎。该方疗效明确、应用广泛, 但是对薜荔的化学成分研究尚不充分。鉴于此, 本实验对薜荔的茎叶进行了化学成分研究, 为制定药材及成方的质量标准提供科学依据。从中分离得到 10 个化合物, 经理化数据和波谱学方法鉴定为熊果醇()、白桦醇()、豆甾-5, 24(28)-二烯-3 β -醇()、5 α -豆甾-3, 6-二酮()、 β -谷甾醇()、白桦酸()、胡萝卜苷()、羽扇豆醇()、豆甾醇()、正二十六醇()。其中化合物 ~ 、首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

XT-5 显微熔点测定仪(未校正), JASCO-FT-IR-4100 型红外分光光度仪, 核磁共振用 Bruker AV-300、AV-500 型核磁共振仪测定, ESI-MS 用 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪测定, 薄层色谱和柱色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产, Sephadex L H-20 由 Pharmacia biotech. Swede 生产, 普通色谱用试剂均为分析纯, 均为中国医药集团

上海化学试剂公司生产。氘代试剂由中国科学院武汉波谱公司生产, 所用药材由中国医学科学院药用植物研究所海南分所提供, 经陈伟平研究员鉴定为 *Ficus pumila* L.。

2 提取和分离

原药材茎叶 6 kg, 阴干, 粉碎后用 70%乙醇回流提取, 提取液减压浓缩后得浸膏 600 g, 用水混悬后再分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚萃取部分(27 g)和醋酸乙酯萃取部分浸膏(88 g), 分别反复经硅胶柱色谱、Sephadex L H-20 柱色谱得到化合物 ~ , 其中从石油醚萃取部分得到化合物(15 mg)、(30 mg)、(6 mg)、(7 mg)、(28 mg)、(9 mg), 从醋酸乙酯萃取部分得到化合物(34 mg)、(6 mg)、(12 mg)、(7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 : 白色晶体(丙酮), mp 229.5~231.8, Liebermann-Burchard 反应阳性, ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃, TMS) δ : 5.14(1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 3.20(1H, dd, J = 12.0, 5.0 Hz, H-3), 3.53(q, J = 9.3 Hz, CH₂OH), 1.26(3H, s, 29-CH₃), 1.10(3H, s, 27-CH₃), 1.02(3H, s, 23 β -CH₃), 1.01(3H, s, 24 α -CH₃), 1.00(3H, s, 30-CH₃), 0.95(3H, s, 26-CH₃), 0.93(3H, s, 25-CH₃)。 ¹³C-NMR(500 MHz, CDCl₃, TMS) δ : 38.88(C-1), 27.2(C-2), 79.04(C-3), 38.64(C-4), 55.26(C-5), 18.38(C-6), 32.8(C-7), 39.45(C-8), 47.79(C-9), 46.54(C-10), 23.39(C-11), 125.10(C-12), 138.80

* 收稿日期: 2009-02-26

基金项目: 海南省海口市重点科技计划项目(2007-2009)

作者简介: 张 峰(1983—), 男(汉族), 河南郑州人, 硕士研究生。E-mail: zhangfeng_825@163.com

* 通讯作者 张俊清 Tel: (0898) 66895337 E-mail: junqzhang2004@hotmail.com

(C-13), 42.12 (C-14), 26.08 (C-15), 23.43 (C-16), 36.95 (C-17), 54.11 (C-18), 39.42 (C-19), 39.47 (C-20), 35.21 (C-21), 30.67 (C-22), 28.13 (C-23), 15.61 (C-24), 15.70 (C-25), 16.82 (C-26), 23.42 (C-27), 69.93 (C-28, CH₂OH), 17.34 (C-29), 21.29 (C-30)。据以上数据分析及与文献对照^[3], 确定化合物为熊果醇。

化合物: 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 262.1~263.7。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3383, 2943, 1458, 1373, 1030。¹H-NMR和¹³C-NMR谱显示其为三萜类化合物, 其中化学位移位于 δ 150.5、109.7、19.1的一组碳信号(C-20、C-30、C-29)提示是羽扇豆烷型三萜。与文献数据^[4]比较, 确定化合物为白桦醇。

化合物: 无色针晶(氯仿)。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)谱给出6个甲基信号 δ : 0.68 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-29), 0.96 (6H, d, J = 6.9 Hz, H-26, 27), 0.99 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-21), 2个烯氢信号 δ : 5.35 (1H, brs, H-6), 5.10 (1H, q, J = 6.6 Hz, H-28), 一个连氧碳的氢信号 δ 3.52 (1H, m, H-3)。¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃)谱给出4个烯碳信号 δ : 116.43, 121.76, 140.59, 145.85, 一个连氧碳信号 δ 71.84和另外24个烷烃碳信号。与文献数据^[5]对照, 确定化合物为豆甾-5, 24(28)-二烯-3 β -醇。

化合物: 无色针晶, mp 178.6~180.9 (丙酮), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.69 (3H, s, 18-CH₃), 0.93 (3H, d, J = 6.14 Hz, 21-CH₃), 0.80~0.87 (9H, m, 26, 27, 29-3CH₃), 0.96 (3H, s, 19-CH₃)。 ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 11.87 (C-29), 12.03 (C-19), 12.55 (C-18), 18.63 (C-21), 18.89 (C-27), 19.76 (C-26), 21.63 (C-11), 23.09 (C-28), 24.05 (C-15), 26.05 (C-23), 28.08 (C-16), 29.04 (C-25), 33.73 (C-22), 36.09 (C-20), 37.12 (C-4), 37.43 (C-8), 38.05 (C-12), 38.09 (C-1), 39.32 (C-2), 41.27 (C-10), 42.88 (C-13), 45.71 (C-24), 46.61 (C-7), 53.42 (C-9), 55.90 (C-14), 56.54 (C-17), 57.58 (C-5), 209.20 (C-3), 211.47 (C-6)。以上数据与文献报道^[6]的5 α -豆甾-3, 6-二酮光谱数据基本一致, 故鉴定为5 α -豆甾-3, 6-二酮。

化合物: 白色针晶, mp 135.0~136.6 (氯仿), Liebermann-Burchard反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3424 (OH), 2958, 2869 (CH₂), 1637 (C=C), 1466, 1040 (C—O)。与 β -谷甾醇对照品比较, TLC中R_f值及显色行为一致, 与对照品混合

后熔点不下降, 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物: 白色粉末, mp 284.5~286.0。Liebermann-Burchard反应为阳性。¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz)和¹³C-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz)数据同文献报道^[4]对照基本一致。由此鉴定化合物为白桦酸。

化合物: 白色粉末(乙醇), mp 168.1~170.2。Liebermann-Burchard反应阳性。与豆甾醇对照品R_f值对照一致。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.71 (3H, s, CH₃), 0.79 (3H, s, CH₃), 0.81 (3H, s, CH₃), 0.84 (3H, s, CH₃), 1.00 (3H, s, CH₃), 1.02 (3H, s, CH₃), 3.48 (1H, m, H-3), 5.03 (1H, m, H-23), 5.15 (1H, m, H-22), 5.32 (1H, m, H-6)。以上数据与文献报道一致^[7], 故确定为豆甾醇。

化合物: 无色簇针状结晶(石油醚), mp 214.2~215.4。IR、¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz)和¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz)数据同文献报道^[4]对照基本一致, 从而确定化合物为羽扇豆醇。

化合物: 白色粉末, mp 289.3~291.9, Liebermann-Burchard反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3420 (OH), 2931, 2869, 2848 (CH₂, CH₃), 1646, 1540, 1456 (C=C), 1023 (C—O), 910。与胡萝卜苷对照品比较, TLC中R_f值及显色行为一致, 与对照品混合后熔点不下降, 故鉴定为胡萝卜苷。

化合物: 白色鳞片状固体(石油醚-醋酸乙酯), mp 76.2~78.7。ESFMS m/z : 364[M⁺ - H₂O]; 并有一系列脱CH₂, 完全符合脂肪醇裂解规律。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.85 (1H, t, J = 6.3 Hz)为与亚甲基相连的甲基信号。1.28 (4H, m)为一系列氢信号。1.50 (2H, m, J = 6.8 Hz)为羟基 γ 位的亚甲基氢信号; 1.74 (2H, m, J = 6.8 Hz)为羟基 β 位的亚甲基氢信号; 3.86 (2H, t, J = 6.7 Hz)为羟基 α 位的亚甲基氢信号, 数据与文献对照^[8]基本一致, 故鉴定化合物为正二十六烷醇。

参考文献:

- [1] 中华本草编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 钟小清, 徐鸿华. 榕属药用植物研究概况[J]. 中草药, 2000, 31(9): a3-a4.
- [3] 徐秀芝, 田 暄. 提宗龙胆化学成分的研究() [J]. 中国中药杂志, 2000, 4(25): 225-226.
- [4] 尚明英, 蔡少青, 李 军, 等. 中药胡芦巴三萜类成分研究[J]. 中草药, 1998, 29(10): 655-657.
- [5] Wilson W K, Sumpter R M, Warren J J, et al. Analysis of unsaturated C₂₇ sterols by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. J Lip Res, 1996, 37: 1529-1555.
- [6] 李国玉, 王金辉, 李 锐. 苦马豆果皮的甾醇类成分研究[J]. 中草药, 2003, 34(5): 392-393.
- [7] 杨世海, 郭洪祝, 果德安, 等. 决明毛状根化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(3): 217.
- [8] 李国成, 余晓霞, 廖日房, 等. 香醇树皮的化学成分分析[J]. 中国医院药学杂志, 2006, 26(8): 949-952.