

## 地瓜藤化学成分研究

郭良君, 谭兴起\*, 郑巍, 孔飞飞, 陆萍, 倪东杰

中国人民解放军第九八医院, 浙江 湖州 313000

**摘要:** 目的 研究地瓜藤 *Ficus tikoua* 的化学成分。方法 采用正相、反相硅胶, Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等方法分离化合物, 经 NMR 等光谱学方法鉴定化合物结构。结果 从地瓜藤 75%乙醇提取物的氯仿和正丁醇萃取部分分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为 3-oxo- $\alpha$ -ionol (1)、棕榈酸 (2)、邻羟基苯甲酸 (3)、3, 4-二羟基苯甲酸 (4)、 $\alpha$ -香树脂酮 (5)、 $\beta$ -香树脂酮 (6)、 $\alpha$ -香树脂醇乙酸酯 (7)、 $\beta$ -香树脂醇乙酸酯 (8)、 $\beta$ -谷甾醇 (9)。结论 化合物 1~8 均为首次从地瓜藤中分得。

**关键词:** 地瓜藤; 3-oxo- $\alpha$ -ionol; 棕榈酸;  $\alpha$ -香树脂醇乙酸酯;  $\beta$ -香树脂醇乙酸酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)09-1709-03

## Chemical constituents of *Ficus tikoua*

GUO Liang-jun, TAN Xing-qi, ZHENG Wei, KONG Fei-fei, LU Ping, NI Dong-jie

No. 98 Hospital of PLA, Huzhou 313000, China

**Key words:** *Ficus tikoua* Bur.; 3-oxo- $\alpha$ -ionol; palmitic acid;  $\alpha$ -amyrin acetate;  $\beta$ -amyrin acetate

地瓜藤 *Ficus tikoua* Bur. 系桑科榕属植物地瓜榕的全草, 又称霜坡虎、爬地牛奶、钻地龙、遍地金、铺地蜈蚣、过山龙等<sup>[1-3]</sup>。多年生落叶匍匐灌木, 全株有乳汁, 产于广西、贵州、湖南等地, 在贵州作为苗族习用药材。地瓜藤味苦、性寒, 清热利湿、活血通络、解毒消肿, 主治肺热咳嗽、痢疾、小儿消化不良、风湿疼痛、带下、跌打损伤<sup>[4]</sup>。国内对该属植物的药理学研究表明, 该属植物具有降血糖、松弛平滑肌、抗肿瘤、抗菌等作用<sup>[1,3]</sup>。本实验以地瓜藤为研究对象, 分离得到 9 个化合物, 经鉴定分别为 3-oxo- $\alpha$ -ionol (1)、棕榈酸 (palmitic acid, 2)、邻羟基苯甲酸 (salicylic acid, 3)、3, 4-二羟基苯甲酸 (3, 4-dihydroxybenzoic acid, 4)、 $\alpha$ -香树脂酮 ( $\alpha$ -myrenone, 5)、 $\beta$ -香树脂酮 ( $\beta$ -amyrenone, 6)、 $\alpha$ -香树脂醇乙酸酯 ( $\alpha$ -amyrin acetate, 7)、 $\beta$ -香树脂醇乙酸酯 ( $\beta$ -amyrin acetate, 8)、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 9)。其中化合物 1~8 均为首次从该植物中分得。

### 1 仪器与材料

UV—1 型三用紫外分析仪 (上海顾村电光仪器厂)、Bruker—400 MHz 核磁共振仪、Vgzab—ZF

质谱仪、RE—201D 减压旋转蒸发仪 (杭州惠创仪器设备有限公司)。

蒸馏水为自制蒸馏水, 薄层色谱硅胶粉、薄层色谱硅胶板 (烟台江友硅胶开发有限公司)。

地瓜藤茎叶采自湖北省巴东县, 经中国人民解放军第九八医院药械科主任谭兴起博士鉴定为地瓜藤 *Ficus tikoua* Bur. 的茎叶部分。

### 2 提取与分离

地瓜藤 15 kg, 用 75%乙醇浸泡 10 d, 连续 2 次, 合并浸出液, 回收蒸干。蒸干物用水加热溶解, 滤过, 先用氯仿萃取, 取氯仿层, 同法萃取 3 次, 合并氯仿液, 回收至干; 水层用正丁醇萃取 3 次, 合并正丁醇部分, 回收至干。氯仿、正丁醇部分蒸干物用甲醇加热溶解, 分别用柱色谱硅胶 (300~400 目) 拌样, 按 1:5 比例装柱, 依次以氯仿-甲醇 (40:1→1:1) 洗脱, 分别收集洗脱液, 利用重结晶、Sephadex LH-20、MCI、反相硅胶柱色谱等手段分离纯化, 得到 9 个化合物。

### 3 结构鉴定

化合物 1:  $C_{13}H_{20}O_2$ , 无色油状, ESI-MS  $m/z$ : 207[M-H]<sup>+</sup>, 硫酸加热显黑色。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 400

收稿日期: 2010-12-28

作者简介: 郭良君, 副主任药师, 主要从事临床药学工作。Tel: 13567984228 E-mail: glj201088@yahoo.com.cn

\*通讯作者 谭兴起 Tel: 13587219072 E-mail: tanxq@sohu.com

MHz), 高场中可见 4 个甲基  $\delta$ : 0.99 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.27 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz), 1.82 (3H, s), 在  $\delta$  5.80 (1H, s) 和 5.59 (dd,  $J = 15.0, 9.0$  Hz), 5.70 (dd,  $J = 15.0, 6.0$  Hz) 是 1 对反式耦合烯氢,  $\delta$  2.82 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz), 4.08 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz), 2.08 (1H, d,  $J = 16$  Hz), 2.45 (1H, d,  $J = 16$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 及 DEPT 中有 4 个甲基信号  $\delta$ : 19.04, 22.85, 23.60, 23.95, 1 个酮羰基信号  $\delta$ : 198.54, 4 个不饱和和碳信号  $\delta$  126.60, 128.93, 135.62, 163.69, 1 个不连氧的  $\text{CH}_2$   $\delta$  49.59, 1 个不连氧的季碳  $\delta$  41.14, 还有 2 个  $\text{CH}$   $\delta$  67.88, 78.91。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[5]</sup>。故鉴定化合物 **1** 为 3-oxo- $\alpha$ -ionol。

化合物 **2**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , 白色粉末, mp 54~56 °C, 香草醛-浓硫酸反应显淡紫色。ESI-MS  $m/z$ : 256  $[\text{M}]^+$ , 129, 98, 97, 85, 83, 73, 71, 符合棕榈酸裂解规律。 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.37 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-2), 1.27~1.35 (24H, m, H-4~H-15), 1.67 (2H, m, H-3), 0.90 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-16)。与文献报道的一致<sup>[6]</sup>。与对照品共薄层 Rf 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 **2** 为棕榈酸。

化合物 **3**:  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ , 无色针状晶体,  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 10.36 (br s, -COOH), 7.94 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-7), 7.54 (1H, dd,  $J = 8.0, 7.8$  Hz, H-5), 7.00 (1H, dd,  $J = 8.0, 7.9$  Hz, H-6), 6.94 (1H, d,

$J = 8.0$  Hz, H-4);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 174.8 (C-1), 111.3 (C-2), 162.2 (C-3), 117.8 (C-4), 136.9 (C-5), 119.6 (C-6), 130.6 (C-7)。与文献对照基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为邻羟基苯甲酸。

化合物 **4**:  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ , 白色晶体, mp 195~200 °C, ESI-MS  $m/z$ : 153  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.44 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2), 7.42 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, H-6), 6.82 (1H,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>, 与对照品共薄层 Rf 值及显色行为一致。故鉴定化合物 **4** 为 3, 4-二羟基苯甲酸。

化合物 **5**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$ , 无色针状结晶 (氯仿-甲醇), 碳谱数据见表 1, 数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 鉴定化合物 **5** 为  $\alpha$ -香树脂酮。

化合物 **6**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$ , 无色针状结晶 (氯仿-甲醇), mp 158.2~159.4 °C。 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 5.20 (1H, t,  $J = 3.0$  Hz, H-12), 1.19, 1.14, 1.06, 1.03, 1.00, 0.97, 0.91 (24H, 8 $\times$ CH<sub>3</sub>)。碳谱数据见表 1, 数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 鉴定化合物 **6** 为  $\beta$ -香树脂酮。

化合物 **7**:  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , 白色针状结晶 (氯仿-甲醇), mp 216~219 °C, ESI-MS  $m/z$ : 468  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 4.51 (1H, dd,  $J = 6, 10$  Hz, H-3), 5.13 (1H, t,  $J = 4.0$  Hz, H-12), 0.80, 0.85, 0.87, 0.98, 1.01, 1.07 (均为 3H, s), 0.86 (3H, d,  $J = 6.0$

表 1 化合物 5~8 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 数据 ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)

Table 1  $^{13}\text{C}$ -NMR data of compounds 5—8 ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)

| 碳位 | 5     | 6     | 7     | 8     | 碳位 | 5    | 6    | 7     | 8     |
|----|-------|-------|-------|-------|----|------|------|-------|-------|
| 1  | 39.5  | 39.3  | 38.4  | 38.4  | 17 | 33.8 | 32.5 | 33.7  | 32.5  |
| 2  | 34.2  | 34.2  | 26.9  | 26.9  | 18 | 59.1 | 46.8 | 58.9  | 47.2  |
| 3  | 217.9 | 217.9 | 80.9  | 80.9  | 19 | 39.7 | 46.7 | 39.6  | 46.8  |
| 4  | 47.4  | 47.4  | 37.7  | 37.7  | 20 | 39.6 | 31.1 | 39.6  | 31.1  |
| 5  | 55.2  | 55.2  | 55.2  | 55.2  | 21 | 31.2 | 34.7 | 31.2  | 34.8  |
| 6  | 19.6  | 19.6  | 18.2  | 18.2  | 22 | 41.5 | 37.1 | 41.5  | 37.2  |
| 7  | 32.1  | 32.1  | 32.8  | 32.6  | 23 | 26.6 | 26.6 | 28.1  | 28.1  |
| 8  | 40.0  | 39.8  | 40.0  | 39.8  | 24 | 21.5 | 21.5 | 15.6  | 16.8  |
| 9  | 46.9  | 47.3  | 47.5  | 47.6  | 25 | 15.2 | 15.4 | 15.6  | 15.7  |
| 10 | 36.6  | 36.6  | 36.8  | 36.8  | 26 | 16.7 | 16.8 | 16.8  | 16.8  |
| 11 | 23.5  | 23.6  | 23.5  | 23.4  | 27 | 23.2 | 25.9 | 23.3  | 26.0  |
| 12 | 124.2 | 121.5 | 124.3 | 121.6 | 28 | 28.4 | 28.8 | 28.1  | 27.3  |
| 13 | 139.7 | 145.2 | 139.6 | 145.2 | 29 | 17.5 | 33.3 | 17.4  | 33.4  |
| 14 | 42.2  | 41.8  | 42.0  | 41.7  | 30 | 21.4 | 23.7 | 21.3  | 23.6  |
| 15 | 28.0  | 26.9  | 28.7  | 28.4  | Ac |      |      | 171.0 | 171.0 |
| 16 | 26.4  | 26.1  | 26.6  | 26.2  |    |      |      | 21.3  | 21.3  |

Hz), 0.92 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz), 2.05 (3H, s,  $-\text{COCH}_3$ ) 碳谱数据见表1。数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 鉴定化合物7为 $\alpha$ -香树脂醇乙酸酯。

化合物8:  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 238~239 °C, ESI-MS  $m/z$ : 468  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 4.48 (1H, dd,  $J = 10.0, 6.0$  Hz, H-3), 5.16 (1H, t,  $J = 4.0$  Hz, H-12), 2.03 (3H, s,  $-\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1.13 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-24), 0.83 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-28)。碳谱数据见表1。数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 鉴定化合物8为 $\beta$ -香树脂醇乙酸酯。

化合物9:  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ , 白色针晶(氯仿), mp 140~141 °C。薄层色谱展开后以5%硫酸乙醇显紫红色, 与 $\beta$ -谷甾醇对照品共薄层Rf值一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物9为 $\beta$ -谷甾醇。

#### 参考文献

- [1] 范明松, 叶冠, 黄成钢. 榕属植物化学成分和药理作用研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(4): 497-503.
- [2] 关永霞, 杨小生, 佟丽华, 等. 苗药地瓜藤化学成分的研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 342-344.
- [3] 钟小清, 徐鸿华. 榕属药用植物研究概况 [J]. 中草药, 2000, 31(9): 附3-附4.
- [4] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 [M]. 第2卷. 上海: 上海科技出版社, 1999.
- [5] Yang N Y, Duan J A, Li P, *et al.* Chemical constituents of *Glechoma longituba* [J]. *Acta Pharm Sin*, 2006, 41(5): 431-434.
- [6] 石妍, 李帅, 李红玉, 等. 翻白叶树根化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(16): 1994-1996.
- [7] 李微, 陈发奎, 刘晓秋. 大青叶的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(1): 15-16.
- [8] 任凤霞, 张爱军, 赵毅民. 鹿蹄草化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(1): 54-57.
- [9] 张悦, 李路军, 张鹏, 等. 猫儿刺叶的化学成分研究[J/OL]. 中国: 中国科技论文在线, 2011(2011-02-13). <http://www.paper.edu.cn/index.php/default/releasepaper/content/201102-72>.
- [10] Luo X D, Wu S H, Ma B Y, *et al.* The chemical constituents of *Amoora yuuanensis* [J]. *Acta Bot Sin*, 2001, 43(4): 426-430.
- [11] 黄建鹏, 马养民, 姜建双, 等. 海南狗牙花化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(14): 1166-1168.
- [12] 浮光苗, 余伯阳, 朱丹妮. 月腺大戟化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(4): 377-379.
- [13] 来国防, 朱向东, 罗士德, 等. 野拔子化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 661-664.