

地果根茎化学成分研究

徐蔚^{1,2}, 王培¹, 李尚真¹, 宋启示^{1*}¹中国科学院西双版纳热带植物园, 昆明 650223; ²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用柱色谱法从地果 *Ficus tikoua* 根茎的 90% 甲醇粗提取物中分离得到 7 个化合物。通过理化性质和谱数据分析分别鉴定为 hydroxyalpinum isoflavone (1), 佛手柑内酯 (2), β -豆甾醇 (3), 齐墩果酸 (4), β -谷甾醇 (5), 香草酸 (6) 和 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌 (7)。其中, 化合物 1, 3, 6 和 7 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 地果; 化学成分; hydroxyalpinum isoflavone

中图分类号: R284.2; Q946.91

文献标识码: A

Chemical Constituents of Rhizomes of *Ficus tikoua*XU Wei^{1,2}, WANG Pei¹, LI Shang-zhen¹, SONG Qi-shi^{1*}¹Xishuangbanna Tropical Botanical Garden of Chinese Academy of Science, Kunming 650223, China²Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China

Abstract The constituents of 90% methanol extract in rhizomes of *Ficus tikoua* were isolated and purified by repeated chromatography. On the basis of spectral methods, chemical analysis and reference to the literature data, seven compounds were identified as hydroxyalpinum isoflavone (1), bergapten (2), β -stigmasterol (3), oleanic acid (4), β -sitosterol (5), vanillic acid (6), and 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone (7). Among them, compounds 1, 3, 6 and 7 were isolated from this plant for the first time.

Key words *Ficus tikoua*; chemical constituents; hydroxyalpinum isoflavone

地果 (*Ficus tikoua* Bureau) 又名地石榴、地瓜、地枇杷、地瓜藤、地板藤等, 为桑科榕属植物。产湖南、湖北、广西、贵州、云南、西藏、四川、甘肃、陕西南部。印度东北部 (阿萨姆)、越南北部、老挝也有分布^[1]。地果是地方习用药材, 是彝、壮、苗、哈尼等民族广泛使用的民族药。药性性凉, 味苦、微涩, 具有清热利湿, 收敛止痢, 解毒消肿的功效, 主要用于痢疾、泄泻、黄疸、水肿、风湿疼痛、无名肿毒。目前已开发了“调经养颜胶囊”等制剂^[2], 临床实践证明地果药用根茎比全草疗效好。前人用三氯化铝比色法虽测定黄酮类化合物含量, 但目前仍未分离出黄酮类化合物, 本实验采用地果根茎作为材料, 对 *F. tikoua* 的化学成分开展进一步研究, 从其根茎的甲醇提取物中分离得到 7 个化合物, 根据光谱数据和理化性质鉴定其结构分别为 hydroxyalpinum isoflavone (1), 佛手柑内酯 (2), β -豆甾醇 (3), 齐墩果酸 (4), β -谷甾醇 (5), 香草酸 (6) 和 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌 (7)。其中, 化合物 1, 3, 6, 7 为首次从该种植

物中分离。

1 仪器与材料

SWGX-4 显微熔点仪 (温度计未校正, 上海精密仪器有限公司); Bruker AM-400 DRX-500 核磁共振谱 (TMS 为内标); VG-AutoSpec-3000 质谱 (英国 VG 公司); 200~300 目柱层析硅胶、50 mm × 100 mm 薄层硅胶板 (青岛海洋化工厂); DM-130 大孔树脂 (山东鲁抗医药股份有限公司); Sephadex IH-20 (美国 GE); MCI 凝胶以及反相层析材料 RP-8、RP-18 (日本三菱化工)。

实验所使用的干燥地果根茎样品购于昆明市菊花村药材市场, 系 2008 年夏季采收自云南省寻甸县, 由中科院西双版纳热带植物园宋启示研究员鉴定。

2 提取分离

将样品 20 kg 切碎, 成粉状, 用 90% 甲醇加热 (63~65 °C) 回流提取, 提取时长分别为 3, 2, 2, 2 h, 减压浓缩蒸至浸膏状。用水将得到的浸膏做成悬浮液, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇各萃取 4 次, 将各部

收稿日期: 2009-06-02 接受日期: 2009-09-15

* 通讯作者 Tel: 86-871-5160902 E-mail: songqi@xtbg.ac.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分萃取浓缩得到的浸膏分别称重: 石油醚部分 181.3 g 氯仿部分 29.0 g 正丁醇部分 459.4 g。对石油醚得到的部分, 先上硅胶柱, 以 2~3 倍量 100 目硅胶拌样, 以石油醚-丙酮为洗脱剂, 刚开始以石油醚洗脱, 逐渐增大丙酮的比例, 直到将样品全部洗脱下来为止; 洗脱下来的物质, 以 200 mL 三角瓶接收, 为一份, 旋转蒸发浓缩后点板, 成分相同的合并(下同), 若不纯, 再反复上小硅胶柱, 直到得到化合物 **3** (1.821 g)、**6** (21 mg)。氯仿部分和石油醚部分大致相似, 洗脱下来的物质再分的时候, 可考虑新的溶剂体系, 比如氯仿-丙酮、氯仿-甲醇等, 先在薄层板上做预实验, 选好体系后, 上小柱得到化合物 **1** (54 mg)、**2** (63 mg)、**4** (3 mg)、**5** (44 mg)、**7** (15 mg)。

3 结构鉴定

Hydroxyalpinum isoflavone (1) 黄色簇晶(氯仿), mp. 224~228 °C, 分子式 $C_{20}H_{16}O_6$ 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 9.65 (1H, s, OH), 8.33 (1H, s, H-2), 7.36 (2H, d J = 8.2 Hz H-2' and H-6'), 6.81 (2H, d J = 8.3 Hz H-3' and H-5'), 6.66 (1H, d J = 10.2 Hz H-1''), 6.44 (1H, s, H-8), 5.71 (1H, d J = 10.2 Hz H-2''), 5.12 (1H, t J = 5.9 Hz CH_2 -OH), 3.46 (2H, d J = 5.9 Hz H-5''), 1.33 (3H, s, H-4''); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ 154.2 (C-2), 122.4 (C-3), 180.5 (C-4), 156.7 (C-5), 104.9 (C-6), 159.3 (C-7), 94.5 (C-8), 157.5 (C-9), 105.3 (C-10), 121.1 (C-1'), 130.2 (C-2' and C-6'), 115.2 (C-3', C-5'), 155.9 (C-4'), 116.1 (C-1''), 126.3 (C-2''), 81.3 (C-3''), 23.3 (C-4''), 67.1 (C-5'') 与文献^[13]报道基本一致, 鉴定为 hydroxyalpinum isoflavone。

佛手柑内酯 (2) 白色针晶(氯仿), mp. 190~193 °C, 分子式 $C_{12}H_8O_4$ 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 8.13 (1H, d J = 9.8 Hz H-4), 7.58 (1H, d J = 2.3 Hz, H-2'), 7.11 (1H, s, H-8), 7.00 (1H, d J = 2.3 Hz H-3'), 6.26 (1H, d J = 9.8 Hz H-3), 4.26 (3H, s, OCH₃); ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 161.2 (C-2), 112.5 (C-3), 105.0 (C-4), 112.6 (C-5), 152.6 (C-6), 158.3 (C-7), 144.8 (C-8), 106.3 (C-9), 149.5 (C-10), 139.3 (C-2'), 93.7 (C-3'), 60.0 (OCH₃)。紫外灯 365 nm 下观察有天蓝色荧光, 且以上光谱数据与文献报道的佛手柑内酯光谱

数据基本一致, 故确认化合物为佛手柑内酯 (bergapten)^[14]。

β -豆甾醇 (3) 白色针晶(氯仿), mp. 165~169 °C, 分子式 $C_{29}H_{48}O$ 。紫外灯 (254 nm) 下无荧光, 1H NMR 光谱数据与文献报道的 β -豆甾醇 (β -stigmastero) 光谱数据基本一致^[5]。

齐墩果酸 (4) 白色粉末(丙酮), mp. 308~310 °C, 分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ 。与对照品混合熔点不下降, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 与标准品在多种溶剂体系作 TLC 检测 R_f 值一致, 故确认为齐墩果酸 (oleanic acid)。

β -谷甾醇 (5) 白色针晶(氯仿), mp. 133~135 °C, 分子式 $C_{29}H_{50}O$ 。与标准品 TLC 检测 R_f 值一致, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 5.33 (1H, d J = 5.2 Hz H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, H-21), 0.84 (3H, t, H-29), 0.80 (3H, d, H-26), 0.67 (3H, s, H-18), 与文献^[5]报道基本一致, 故确认为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

香草酸 (6) 白色针晶(丙酮), mp. 210~216 °C, 分子式 $C_8H_8O_4$ 1H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz) δ 7.6 (1H, dd J = 8.2, 1.8 Hz H-6), 7.5 (1H, d J = 1.8 Hz H-2), 6.9 (1H, d J = 8.2 Hz H-5), 3.9 (3H, s, OCH₃-3); ^{13}C NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ 124.8 (C-1), 113.4 (C-2), 152.0 (C-3), 148.0 (C-4), 115.5 (C-5), 124.8 (C-6), 167.5 (CO), 56.2 (ArOCH₃)。对照文献^[6]鉴定化合物为香草酸 (vanillic acid)。

2,6-二甲氧基-1,4-苯醌 (7) 棕黄色针晶(氯仿), mp. 253~257 °C, 分子式 $C_8H_8O_4$ 。根据光谱数据 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 186.8 (C-1, C-4), 157.3 (C-2, C-6), 107.4 (C-3, C-5), 56.5 (OCH₃-2, OCH₃-6), 与标准品在多种溶剂体系作 TLC 检测 R_f 值一致, 鉴定化合物为 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌 (2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone)。

4 结果讨论

从干燥地果根茎样品中分离得到 7 个化合物, 其中黄酮类、香豆素类、萜类化合物各一, 主要成分为 hydroxyalpinum isoflavone、佛手柑内酯、 β -豆甾醇和 β -谷甾醇。其中 hydroxyalpinum isoflavone 为异黄酮类, 该类化合物具多种药理活性, 能延缓或阻止肿瘤病变成癌症^[7], 抗真菌、抗溶血, 还具有抗氧化活

性^[7]的作用,目前尚未有 hydroxyalpinum isoflavone 活性的具体报道。此外,佛手柑内酯和 β -谷甾醇均有抗氧化活性^[8,9]的研究报道,基本与地果的抗氧化活性研究结果一致。

参考文献

- 1 China Flora Editing Group(中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora of China(中国植物志). Beijing: Science Press, 1998, 23: 156-157.
- 2 Tang LP(唐丽萍), Fang XY(房秀艳), Jiang H(蒋晖), et al. Studies on quality standard of the native Yunnan herb *Caulis Fici Tikuae* *J Yunnan Coll Tradit Chin Med* (云南中医学院学报), 2007, 30: 13.
- 3 Pistelli L, Bertoli A, Giachi I, Manunta A. Flavonoids from *Genista phedroides*. *J Nat Prod*, 1998, 61: 1404-1406.
- 4 Zhang C(张村), Xiao YQ(肖永庆), Gu-kou YY(谷口雅彦), et al. Studies on chemical constituents from roots of *Peucedanum praenuptorium* II. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2006, 31: 1333-1335.
- 5 Shen ZB(沈志滨), Ma YL(马英丽), Jin ZX(金哲雄), et al. Study on chemical components of *Dryopteris fragrans* L. (I). *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 37: 678-679.
- 6 Yu DQ(于德泉), Yang JS(杨峻山). Analytical Chemistry Handbook VII Fascicle(分析化学手册第七分册). Beijing: Chemical Industry Press, 1999, 689.
- 7 Sun KJ(孙克杰), Tang J(汤坚). Studies on the functional actives of Isoflavones. *Food Sci* (食品科学), 2001, 22: 22-26.
- 8 Li YY(李颖仪), Cai XD(蔡先东). Recent advances in pharmacological action of coumarins. *J Chin Mater Med* (中药材), 2005, 27: 218.
- 9 Liu HQ(刘慧琼), Guo SH(郭书好), Shen YS(沈英森), et al. Study in antioxidative effect of β -sitosterol. *Acad J Guangdong Coll Pharm* (广东药学院学报), 2004, 20: 281-283.
- (上接第 239 页)
- 2 Chen BL(陈必链), Liang SZ(梁世中), Huang J(黄键), et al. Culture of *Porphyridium cruentum* in photobioreactor and preliminary study on hypolipidemic. *Chin J Appl Environ Biol* (应用与环境生物学报), 2004, 10: 432-436.
- 3 Lin LP(刘丽平), Huang J(黄键), Chen BL(陈必链), et al. Research on the hypoglycemic effect of marine alga *Porphyridium cruentum* in experimental diabetic mice. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物), 2005, 24(4): 18-20.
- 4 Matsui MM, Muizzuddin N, Arad S, et al. Sulfated polysaccharides from red microalgae have antiinflammatory properties *in vitro* and *in vivo*. *Appl Biochem Biotechnol*, 2003, 104: 13-21.
- 5 Sun L, Wang C, Shi Q, et al. Preparation of different molecular weight polysaccharides from *Porphyridium cruentum* and their antioxidant activities. *Int J Biol Macromol*, 2009, 45: 42-47.
- 6 Huang J(黄键), Chen BL(陈必链), You WL(游文朗). Studies on separation of extracellular polysaccharide from *Porphyridium cruentum* and its anti-HBV activity *in vitro*. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物), 2005, 24(5): 18-20.
- 7 Wei WQ(魏文青), Cong JB(丛建波), Xian H(先宏), et al. The effect of polysaccharides from seaweed (SPS) on regulating the immune function in mice. *Chin J New Drugs* (中国新药杂志), 2001, 10: 671-675.
- 8 Chen ZW(陈忠伟), Gao JF(高建峰), Hu TJ(胡庭俊), et al. Experimental study of sargassum polysaccharide's immune modulatory effect in mice. *China Anim Husb Veter Med* (中国畜牧兽医), 2009, 36(1): 57-59.
- 9 Zhang TT(张婷婷), Yin HP(尹鸿萍), Sheng YQ(盛玉清), et al. Studies on antiviral and immune activities of polysaccharides from *Dunaliella salina*. *Pharm Biotechnol* (药物生物技术), 2009, 16: 330-333.
- 10 Feng HR(封会茹), Ji R(计融), Li YJ(李燕俊), et al. Study on immunoregulation of *Chlorella pyrenoidosa* with integrated cell wall on mice. *Chin J Public Health* (中国公共卫生), 2008, 24: 836-837.