

对叶榕叶和细枝的化学成分研究

徐蔚^{1,2}, 宋启示^{1*}, 王培¹, 李尚真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: 采用柱色谱法从对叶榕 *Ficus hispida* L. 叶和细枝的 95% 甲醇溶液中分离得到 10 个化合物。通过理化性质和波谱数据分析分别鉴定为 α -豆甾醇 (1)、正癸烷 (2)、叶黄素 (3)、乌苏酸 (4)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (5)、7-羟基香豆素 (6)、香草酸 (7)、齐墩果酸-28-O- α -D-吡喃葡萄糖苷 (8)、异紫堇定碱 (9) 和原阿片碱 (10)。化合物 9 和 10 首次从该植物中分离得到。

关键词: 对叶榕; 化学成分; 异紫堇定碱; 原阿片碱

中图分类号: R 284.2

文献标识码: A

Chemical Constituents of the Leaves and Twigs of *Ficus hispida*

XU Wei^{1,2}, SONG Qishi^{1*}, WANG Pei¹, LI Shang-zhen¹

¹Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China;

²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Ten compounds were isolated and purified from the 95% methanol extract in the leaves and twigs of *Ficus hispida* by repeated chromatography. On the basis of spectral methods, chemical analysis and reference to the literature data, they were identified as α -stigmasteryl (1), decane (2), lutein (3), ursolic acid (4), stigmasteryl-3-O- β -D-glucopyranoside (5), 7-hydroxycoumarin (6), vanillic acid (7), oleanolic acid-28-O- α -D-glucopyranoside (8), isocorydine (9), and protopine (10). Compounds 9 and 10 were isolated from this plant for the first time.

Key words *Ficus hispida*; chemical constituents; isocorydine; protopine

对叶榕 (*Ficus hispida* L.) 为桑科榕属植物, 主要分布于云南、广西和广东等省区的南部, 其根、叶、树皮为傣族、基诺族常用药, 味甘, 性凉, 有清热祛湿、消积化痰、行气散瘀等功效, 主要用于痢疾、结膜炎、感冒、支气管炎、腹胀疼痛、风湿痛、跌打劳伤等的治疗^[1,2]。研究表明, 该植物中含有菲并吲哚里西定生物碱、正链烷烃、香豆素和三萜等成分^[3]。为了更好的开发利用该植物资源, 我们对其带叶细枝展开了进一步的化学成分研究, 从它的甲醇提取物中分离得到 10 个化合物, 根据光谱数据和理化性质分别鉴定为 α -豆甾醇 (1)、正癸烷 (2)、叶黄素 (3)、乌苏酸 (4)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (5)、7-羟基香豆素 (6)、香草酸 (7)、齐墩果酸-28-O- α -D-吡喃葡萄糖苷 (8)、异紫堇定碱 (9) 和原阿片碱 (10)。其中, 化合物 9 和 10 首次从该植物中分离得到。

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 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 $\times$ 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 LH-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)。

实验材料对叶榕样品细枝的规格为目测直径 2 cm 以下, 不带果实。采集时间为 2007 年 8 月 5 日, 采集地点为云南省勐仑镇西双版纳热带植物园, 由中国科学院西双版纳热带植物园陶国达先生鉴定。

2 提取分离

对叶榕的带叶细枝干燥后粉碎 (32 kg), 用 95% 甲醇加热 (63~65 $^{\circ}$ C) 回流提取四次, 提取时长分别为 3, 2, 2, 2 h。蒸干溶剂, 减压浓缩用蒸馏水制成悬浮液。依次用石油醚-氯仿-正丁醇萃取, 得到

收稿日期: 2009-03-25 接受日期: 2009-06-16

基金项目: 中国科学院知识创新基地基金资助 (110303K28)

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

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

三个部分。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,开始以石油醚洗脱,逐渐增大丙酮的比例,用 200 mL 三角瓶接收流出液,每 200 mL 为一份,直到样品全部冲下为止;减压蒸干流出液,用薄层跟踪检验,将相同的组分合并,再反复上小硅胶柱,得到化合物 1(1.553 g)、2(2.030 g)和 3(17 mg)。氯仿部分和石油醚部分大致相似,二次分离时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 4(1.095 g)、5(214 mg)、8(123 mg)和 9(1.109 g)。正丁醇部分先上大孔树脂柱,如条件合适上反向柱,用甲醇-水溶剂体系梯度洗脱,得到化合物不纯再反复上反相柱和正相柱,得化合物 6(25 mg)、7(14 mg)和 10(21 mg)。

3 结构鉴定

α -豆甾醇 (1) 白色针晶(石油醚-丙酮), mp. 142~144 °C, 分子式 $C_{29}H_{48}O$, ^{13}C NMR (Acetone- d_6 , 100 MHz) δ 36.9 (C-1), 31.7 (C-2), 71.6 (C-3), 46.6 (C-4), 142.2 (C-5), 121.5 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 51.1 (C-9), 32.7 (C-10), 21.1 (C-11), 38.2 (C-12), 43.2 (C-13), 57.6 (C-14), 24.9 (C-15), 28.8 (C-16), 57.5 (C-17), 12.2 (C-18), 19.4 (C-19), 40.6 (C-20), 21.4 (C-21), 139.3 (C-22), 130.0 (C-23), 56.8 (C-24), 32.5 (C-25), 19.2 (C-26), 21.7 (C-27), 26.0 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据基本与文献报道的 α -豆甾醇 (α -stigmasteryl) 一致^[4]。

正癸烷 (2) 无色液体, mp. -29.7 °C, 分子式 $C_{10}H_{22}$ (decane)。

叶黄素 (3) 红色针晶(氯仿), mp. 196~197 °C, 分子式 $C_{40}H_{56}O_2$, 1H NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ 5.35 (1H, brs, H-6), 4.48 (2H, m, H-16 and H-3), 3.48 (2H, m, H-26), 1.02 (3H, s, 19-CH₃), 0.96 (3H, d, J = 7.0 Hz, 21-CH₃), 0.78 (3H, s, 18-CH₃), 0.79 (3H, d, J = 7.0 Hz, 27-CH₃); ^{13}C NMR (C_5D_5N , 100 MHz) δ 37.2 (C-1), 31.5 (C-2), 71.7 (C-3), 42.2 (C-4), 140.7 (C-5), 121.4 (C-6), 32.0 (C-7), 31.4 (C-8), 50.0 (C-9), 36.6 (C-10), 20.8 (C-11), 39.7 (C-12), 40.2 (C-13), 56.4 (C-14), 31.8 (C-15), 80.8 (C-16), 62.0 (C-17), 16.2 (C-18), 19.4 (C-19), 41.5 (C-20), 14.5 (C-21), 109.2 (C-22),

31.3 (C-23), 28.7 (C-24), 30.2 (C-25), 66.8 (C-26), 17.1 (C-27)。以上 NMR 数据与文献报道的叶黄素一致^[5]。与标准品在多种溶剂体系作 TLC 对照, R_f 值相同, 故确定为叶黄素 (lutein)。

乌苏酸 (4) 白色粉末(甲醇), mp. 291 °C, 分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ 。与标准品在多种溶剂体系作 TLC 对照, R_f 值及显色均相同, 与标准品混合熔点不下降, 故确定为乌苏酸 (ursolic acid)。

豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (5) 白色粉末(甲醇), mp. 277~279 °C, 分子式 $C_{35}H_{58}O_6$ 。与标准品在多种溶剂体系作 TLC 对照, R_f 值及显色均相同, 与标准品混合熔点不下降, 故确定为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (stigmasteryl-3-O- β -D-glucoside)。

7-羟基香豆素 (6) 白色针晶(甲醇), mp. 225~228 °C, 分子式 $C_9H_6O_3$, 1H NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ 7.8 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 6.2 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 7.4 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.8 (1H, dd, J = 8.5, 2.3 Hz, H-6), 6.6 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ 163.1 (C-1), 113.1 (C-2), 146.0 (C-3), 130.6 (C-4), 114.4 (C-5), 163.7 (C-6), 103.3 (C-7), 157.2 (C-8), 112.3 (C-9)。以上数据与文献报道的 7-羟基香豆素 (7-hydroxycoumarin) 一致^[6]。

香草酸 (7) 浅黄色针晶(甲醇), mp. 210~216 °C, 分子式 $C_8H_8O_4$, 1H NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ 8.1 (1H, dd, J = 8.7, 1.8 Hz, H-6), 8.0 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.3 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 3.7 (3H, s, OCH₃); ^{13}C NMR (C_5D_5N , 100 MHz) δ 124.9 (C-1), 113.8 (C-2), 152.8 (C-3), 148.3 (C-4), 116.2 (C-5), 124.9 (C-6), 169.1 (CO), 55.8 (OCH₃)。对照文献^[5]鉴定化合物为香草酸 (vanillic acid)。

齐墩果酸-28-O- α -D-吡喃葡萄糖苷 (8) 白色针晶(甲醇), mp. 180~183 °C, 分子式 $C_{36}H_{58}O_8$, 1H NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ 6.34 (1H, d, J = 8.0 Hz, glc H-1), 5.44 (1H, brs, H-12), 1.23, 1.22, 1.13, 1.02, 0.90, 0.89, 0.87 (21H, s, 7 $\times$ CH₃); ^{13}C NMR (C_5D_5N , 100 MHz) δ 37.4 (C-1), 28.1 (C-2), 79.4 (C-3), 39.4 (C-4), 55.8 (C-5), 18.8 (C-6), 28.8 (C-7), 40.0 (C-8), 48.2 (C-9), 37.4 (C-10), 23.7 (C-11), 122.9 (C-12), 144.2 (C-13), 42.2 (C-14), 28.8 (C-15), 23.8 (C-16), 47.0 (C-17), 41.8 (C-18), 46.3 (C-19), 30.8 (C-20), 33.2 (C-21), 33.1 (C-22), 28.3 (C-23), 16.5 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5

(C-26), 26.1 (C-27), 176.5 (C-28), 23.8 (C-29), 23.7 (C-30), 95.8 (C-1'), 74.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.2 (C-4'), 78.9 (C-5'), 62.2 (C-6')。对照文献^[7]鉴定化合物为齐墩果酸-28-O- α -D-吡喃葡萄糖苷 (oleanolic acid-28-O- α -D-glucopyranoside)。

异紫堇定碱 (9) 浅棕色柱晶 (丙酮), mp. 185 °C, 分子式 $C_{20}H_{23}O_4N$ 。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 8.84 (1H, s, H-11), 6.84 (1H, s, H-8), 6.81 (1H, s, H-9), 6.69 (1H, s, H-3), 3.90 (3H, s, C2-OCH₃), 3.89 (3H, s, C10-OCH₃), 3.69 (3H, s, C1-OCH₃), 2.47 (3H, s, N-CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 142.0 (C-1), 125.9 (C-1a), 129.2 (C-1b), 151.2 (C-2), 110.8 (C-3), 130.0 (C-3a), 29.3 (C-4), 52.7 (C-5), 62.0 (C-6a), 35.9 (C-7), 130.1 (C-7a), 120.1 (C-8), 111.0 (C-9), 149.4 (C-10), 143.9 (C-11), 143.9 (C-11a), 62.8 (C1-OCH₃), 55.8 (C2-OCH₃), 56.1 (C10-OCH₃), 43.9 (N-CH₃)。对照文献鉴定化合物 9 为异紫堇定碱 (isocorydine)^[8,9]。

原阿片碱 (10) 白色球晶 (氯仿), mp. 208 °C, 分子式 $C_{20}H_{19}O_5N$ 。EIMS m/z 354.0 [M + 1]⁺, 353 [M]⁺, 338 [M - 15]⁺, 190 [M - 163]⁺, 163 [M - 190]⁺, 148 [M - 205]⁺; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.93 (3H, s, N-CH₃), 2.52 (2H, m, H-6), 2.88 (2H, m, H-5), 3.57 (2H, br s, H-8), 3.79 (2H, br s, H-13), 5.90 (2H, s, -OCH₂O-), 5.93 (2H, s, -OCH₂O-), 6.62 (1H, s, H-4), 6.65 (1H, s, H-12), 6.66 (1H, s, H-11), 6.88 (1H, s, H-1); 其 ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 108.1 (C-1), 146.3 (C-2), 148.0 (C-3), 110.4 (C-4), 136.1 (C-4a), 31.7 (C-5), 57.7 (C-6), 50.7 (C-8), 117.8 (C-8a), 145.8 (C-9), 145.9 (C-10), 106.7 (C-11), 125.0 (C-12), 128.9 (C-12a), 46.4 (C-13), 194.1 (C-14), 132.7 (C-14a), 41.4 (N-CH₃), 101.1 (C2, C3 -OCH₂O-), 100.8 (C9, C10 -OCH₂O-)。以上数据基本与文献报道的原阿片碱 (protopine) 一致^[10,11]。

参考文献

1 Zhang LX (张丽霞), Guan ZB (管志斌). Medicinal Ficus

resources in Xishuangbanna Yunnan Province *Subtrop Plant Sci* (亚热带植物科学), 2004, 33: 60-62

- 2 Xishuangbanna Institute of Medicine of Ethnic Minorities (西双版纳州民族医药研究所). Traditional Medicine Prescriptions of Dai (傣族传统医药方剂). Yunnan Yunnan Science & Technology Press, 1995, 85.
- 3 Sergio RP, Hee-Byung C, Young GS *et al* Constituents of the leaves and twigs of *Ficus hispida* *Planta Med*, 2002, 68: 186-188
- 4 Wright JLC, McInnes AG, Shimizu S *et al* Identification of C-24 alkyl esters of marine sterols by ¹³C Nuclear magnetic resonance spectroscopy *Can J Chem*, 1978, 56: 1898
- 5 Wang QZ (王奇志), Ji ZM (纪祝梅), Liang JY (梁敬钰). Studies on chemical constituents of Barks from *Catapa ovata* G. Don *Strait Pharmaceut J* (海峡药学), 2003, 15: 60-62
- 6 Chen DC (陈德昌). Carbon Spectrum and Its Application in Chinese Herbal Chemistry (碳谱及其在中草药化学中的应用). Beijing People's Medical Publishing House, 1991, 348-349
- 7 Zhang LT (张兰天), Gao-Shi XJ (高石喜久), Zhang YW (张彦文), *et al* Studies on chemical constituents from rhizome of *Anemone flaccida* *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2008, 33: 1696-1699.
- 8 Min ZD (闵知大), Zhong SM (钟守明). Studies on the alkaloids of *Stephania kwangsiensis* H. S. Lo *Acta Pharm Sin* (药学报), 1980, 15: 535.
- 9 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.
- 10 Huang Y (黄云), Xiao YP (肖艳萍), Li J (李娟), *et al* Separation and identification of active components from *Corydalis decumbens* *Hunan J Tradit Chin Med* (湖南中医杂志), 2005, 21: 81-82
- 11 Tang YL (唐艳丽), Yang AM (杨爱梅), Zhang YS (张樱山), *et al* Studies on the alkaloids from the herb of *Corydalis adunca* (L.). *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30: 195-197.