

五指毛桃黄酮和香豆素类成分研究



YA Ji

轧 霁¹, 张晓琦^{2,3}, 王 英^{2,3}, 李药兰^{2,3}, 叶文才^{1,2,3*}

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009;

2. 暨南大学 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632;

3. 广东省中药药效物质基础及创新药物研究重点实验室, 广东 广州 510632)

摘 要: 对五指毛桃的化学成分进行了研究。分离得到 11 个化合物, 根据理化性质和波谱数据, 分别鉴定为补骨脂素(I)、伞形花内酯(II)、5,3',4'-三羟基-3,7-二甲氧基黄酮(III)、5,7,2',4'-四羟基黄酮(IV)、5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮(V)、山柰酚(VI)、紫云英苷(VII)、金合欢素 7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(VIII)、木犀草素 7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(IX)、柚皮素(X)及胡萝卜苷(XI)。经检索, 化合物 II~X 为首次从该植物中分离得到, 化合物 III、IV、V、VIII、IX 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 五指毛桃; 化学成分; 黄酮; 香豆素

中图分类号: TQ351.0

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2008)06-0049-04

Studies on Flavonoids and Coumarins in the Roots of *Ficus hirta* Vahl.

YA Ji¹, ZHANG Xiao-qi^{2,3}, WANG Ying^{2,3}, LI Yao-lan^{2,3}, YE Wen-cai^{1,2,3}

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China;

2. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

3. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of TCM and New Drugs Research, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Chemical constituents in the roots of *Ficus hirta* Vahl. were studied. Eleven compounds were isolated and their structures were elucidated as psoralen (I), umbelliferon (II), 5,3',4'-trihydroxy-3,7-dimethoxyflavone (III), norartocarpetin (IV), 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (V), kaempferol (VI), astragalin (VII), acacetin 7-O- β -D-glucopyranoside (VIII), luteolin 7-O- β -D-glucopyranoside (IX), narigenin (X) and daucosterol (XI), respectively. Compounds II-X were isolated from this plant for the first time, compounds III, IV, V, VIII, IX were obtained from the genus *Ficus* for the first time.

Key words: root of *Ficus hirta* Vahl.; chemical constituent; flavonoid; coumarin

五指毛桃又名五爪龙、五指牛奶、南芪, 为桑科榕属植物佛手榕的干燥根。味甘, 性平, 有健脾补肺、利湿舒筋功能, 临床上主要用于治疗脾虚浮肿、食少无力、肝炎、风湿痹痛、肺癆咳嗽等症^[1]。五指毛桃在岭南地区长期作为草药和食疗保健品使用, 民间常作为煲汤的原料, 在瑶医中也作为治疗慢性病和病后体弱的常用药材, 由于其经济价值较高, 在广东河源已有 GAP 种植基地, 但长期以来对五指毛桃化学成分的系統研究较少^[2-3]。本实验中采用柱层析等方法^[4]从其 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯和正丁醇部分中分离得到 11 个化合物, 并进行理化性质和波谱研究。

1 材料和仪器

1.1 材料

实验用材料于 2006 年 11 月采自广东省从化市流溪河林场, 生长于林间及灌木丛中, 2~3 年生, 由

收稿日期: 2007-12-29

基金项目: 广东省自然科学基金创新团队项目(无编号); 国家杰出青年科学基金(30625039)

作者简介: 轧 霁(1981-), 男, 天津人, 博士, 从事天然药物活性成分研究

* 通讯作者: 叶文才, 男, 教授, 博士生导师; E-mail: chywc@yahoo.com.cn。

广东药学院李书渊教授鉴定为佛手榕(*Ficus hirta* Vahl.)的根,即五指毛桃。植物标本现存于暨南大学中药及天然药物研究所,标本号为(2006110601)。

1.2 仪器

X-5 型显微熔点测定仪(未校正);JASCO FT/IR-480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪(KBr 压片);BRUKER AV-400 核磁共振仪(TMS 内标);Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪。

1.3 试剂

柱层析用硅胶(48~75 μm 和 75~150 μm)为青岛海洋化工厂产品;硅胶 GF₂₅₄ 薄层预制板为烟台化学工业研究所产品;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;ODS 柱层析材料为 Merck 公司产品;所用试剂为化学纯或分析纯。

2 方法和结果

2.1 提取和分离

五指毛桃 9.0 kg 粉碎后经体积分数 95 % 乙醇渗漉提取,回收溶剂得浸膏(400 g),通过溶剂萃取分别得到环己烷部分(40 g),乙酸乙酯部分(90 g),正丁醇部分(90 g)和水部分(180 g)。乙酸乙酯部分经反复硅胶柱层析(环己烷-乙酸乙酯,体积比 100:0~0:100)、Sephadex LH-20 凝胶柱层析、重结晶等方法分离得到化合物 I (2 000 mg)、II (15 mg)、VI (5 mg)、X (7 mg)和 XI (100 mg);正丁醇部分经反复硅胶柱层析(氯仿-甲醇,体积比 100:0~0:100)、ODS 柱层析(甲醇-水,体积比 10:90~100:0)、Sephadex LH-20 凝胶柱层析等方法分离得到化合物 III (10 mg)、IV (2 mg)、V (8 mg)、VII (10 mg)、VIII (5 mg)及 IX (100 mg)。

2.2 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末(甲醇), mp 162~163 $^{\circ}\text{C}$, ESI-MS m/z : 209 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.80 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.68 (1H, s, H-5), 7.44 (1H, s, H-8), 7.69 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 160.9 (C-2), 156.3 (C-7), 151.9 (C-9), 146.8 (C-2'), 144.0 (C-4), 124.8 (C-6), 119.8 (C-5), 115.3 (C-10), 114.5 (C-3), 106.3 (C-3'), 99.7 (C-8)。以上数据与文献[5]报道的补骨脂素数据一致,故鉴定化合物 I 为补骨脂素(psoralen)。

化合物 II: 淡黄色粉末(甲醇), mp 213~215 $^{\circ}\text{C}$, ESI-MS m/z : 161 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 10.51 (1H, s, 7-OH), 7.91 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.50 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.77 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3)。 ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 161.2 (C-7), 160.3 (C-2), 155.4 (C-9), 144.4 (C-4), 129.6 (C-5), 113.0 (C-6), 111.3 (C-3), 111.2 (C-10), 102.1 (C-8)。以上数据与文献[5]报道的伞形花内酯数据一致,故鉴定化合物 II 为伞形花内酯(umbelliferon)。

化合物 III: 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 260~262 $^{\circ}\text{C}$, HCl-Mg 反应阳性, ESI-MS m/z : 329 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 12.67 (1H, s, 5-OH), 7.58 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 7.49 (1H, dd, $J = 1.7, 8.4$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.80 (3H, s, 7-OCH₃)。 ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 177.9 (C-4), 165.0 (C-7), 160.9 (C-5), 156.2 (C-9), 155.9 (C-2), 148.8 (C-4'), 145.2 (C-3'), 137.8 (C-3), 120.7 (C-1'), 120.6 (C-6'), 115.7 (C-5'), 115.5 (C-2'), 105.1 (C-10), 97.6 (C-6), 92.1 (C-8), 59.6 (3-OCH₃), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献[6]报道的 5,3',4'-三羟基-3,7-二甲氧基黄酮数据一致,故鉴定化合物 III 为 5,3',4'-三羟基-3,7-二甲氧基黄酮(5,3',4'-trihydroxy-3,7-dimethoxyflavone)。

化合物 IV: 黄色粉末(甲醇), mp 230~232 $^{\circ}\text{C}$, HCl-Mg 反应阳性, ESI-MS m/z : 285 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 12.70 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 10.10 (1H, s, 4'-OH), 7.77 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'), 7.14 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, dd, $J = 8.8, 2.2$ Hz, H-5'), 6.44 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。 ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$,

100 MHz) δ : 184.4 (C-4), 165.9 (C-7), 164.2 (C-4'), 163.3 (C-9), 163.1 (C-2), 160.3 (C-5), 159.5 (C-2'), 131.0 (C-6'), 110.8 (C-1'), 109.1 (C-3), 108.3 (C-5'), 105.2 (C-10), 104.2 (C-3'), 99.9 (C-6), 94.9 (C-8)。以上数据与文献[7]报道的5,7,2',4'-四羟基黄酮(norartocarpetin)。

化合物V: 黄色针晶(氯仿-甲醇), mp 147~148 °C, HCl-Mg 反应阳性, ESI-MS m/z : 329 [M+H]⁺。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.11 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.36 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 3.85 (6H, s, 2 × OCH₃), 3.80 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 178.0 (C-4), 165.1 (C-7), 161.4 (C-4'), 160.9 (C-5), 156.3 (C-9), 155.4 (C-2), 138.1 (C-3), 130.0 (C-2', 6'), 122.0 (C-1'), 114.2 (C-3', 5'), 105.2 (C-10), 97.7 (C-6), 92.3 (C-8), 59.7 (OCH₃), 56.0 (OCH₃), 55.4 (OCH₃)。以上数据与文献[8]报道的5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮数据一致,故鉴定化合物V为5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮(5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone)。

化合物VI: 黄色粉末(甲醇), mp 267~268 °C, HCl-Mg 反应阳性, ESI-MS m/z : 285 [M-H]⁻。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 10.10 (1H, s, 4'-OH), 9.38 (1H, s, 3-OH), 8.03 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)。 ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 175.8 (C-4), 164.0 (C-7), 160.6 (C-9), 159.1 (C-4'), 156.1 (C-5), 146.7 (C-2), 135.6 (C-3), 129.4 (C-2', 6'), 121.6 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 102.9 (C-10), 98.2 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据与文献[5]报道的山柰酚数据一致,故鉴定化合物VI为山柰酚(kaempferol)。

化合物VII: 黄色粉末(甲醇), mp 261~263 °C, HCl-Mg 反应阳性, ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.59 (1H, s, 5-OH), 10.70 (1H, s, 7-OH), 10.10 (1H, s, 4'-OH), 8.02 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.43 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'')。 ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 177.4 (C-4), 164.0 (C-7), 161.1 (C-9), 159.8 (C-4'), 156.3 (C-5), 156.2 (C-2), 133.2 (C-3), 130.7 (C-2', 6'), 120.8 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 103.9 (C-10), 100.9 (C-1''), 98.6 (C-6), 93.5 (C-8), 77.4 (C-3''), 76.4 (C-5''), 74.1 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献[9]报道的紫云英苷数据一致,故鉴定化合物VII为紫云英苷(astragalin)。

化合物VIII: 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 261~263 °C, HCl-Mg 反应阳性, ESI-MS m/z : 445 [M-H]⁻。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.10 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.91 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.01 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-1''), 3.85 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 182.0 (C-4), 163.8 (C-2), 163.0 (C-7), 162.4 (C-4'), 161.1 (C-5), 156.9 (C-9), 128.4 (C-2', 6'), 122.6 (C-1'), 114.6 (C-3', 5'), 105.4 (C-10), 103.7 (C-3), 99.9 (C-1''), 99.6 (C-6), 94.9 (C-8), 77.1 (C-3''), 76.4 (C-5''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''), 55.5 (OCH₃)。以上数据与文献[10]报道的金合欢素7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷数据一致,故鉴定化合物VIII为金合欢素7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(acacetin 7-O- β -D-glucopyranoside)。

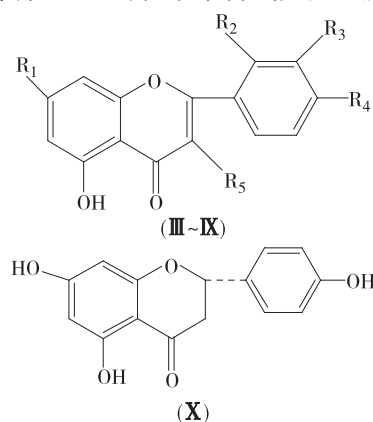
化合物IX: 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 256~258 °C, HCl-Mg 反应阳性, ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 7.39 (1H, dd, J = 8.2, 2.1 Hz, H-6'), 7.37 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.65 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.01 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'')。 ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 182.4 (C-4), 165.1 (C-2), 163.5 (C-7), 161.8 (C-5), 157.5 (C-9), 150.3 (C-4'), 146.2 (C-3'), 122.0 (C-1'), 119.5 (C-6'), 116.4 (C-5'), 113.8 (C-2'), 105.9 (C-10), 103.5 (C-3), 100.5 (C-1''), 100.0 (C-6), 95.2 (C-8), 77.6 (C-3''), 76.9 (C-5''), 73.7 (C-2''), 70.2 (C-4''), 61.2 (C-6'')。以上数据与文献[11]报道的木犀草素7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷数据一致,故鉴定化合物IX为木犀草素7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(luteolin 7-O- β -D-glucopyranoside)。

化合物 **X**: 白色粉末 (甲醇), mp 251~252 °C, HCl-Mg 反应阳性, ESI-MS m/z : 271 $[M-H]^-$ 。
 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.13 (1H, s, 5-OH), 10.75 (1H, s, 7-OH), 9.55 (1H, s, 4'-OH), 7.30 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.88 (2H, m, H-6, 8), 5.33 (1H, dd, $J=12.8, 3.0$ Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, $J=17.0, 12.8$ Hz, H-3a), 2.70 (1H, dd, $J=17.0, 3.0$ Hz, H-3b)。
 ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 197.8 (C-4), 168.4 (C-7), 165.5 (C-5), 164.9 (C-9), 159.0 (C-4'), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 103.4 (C-10), 97.1 (C-6), 96.2 (C-8), 80.5 (C-2), 44.0 (C-3)。以上数据与文献[12]报道的柚皮素数据一致,故鉴定化合物 **X** 为柚皮素 (narigenin)。

化合物 **XI**: 白色粉末, mp 288~290 °C, Libermann-Burchard 反应阳性, IR 光谱、TLC 的 R_f 值及显色行为与胡萝卜苷标准品一致,与胡萝卜苷标准品混合后其熔点不下降,故鉴定化合物 **XI** 为胡萝卜苷 (daucosterol)。

2.3 化合物 III~X 的化学结构

化合物 III~X 的化学结构式如图 1 所示。



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
III	OMe	H	OH	OH	OMe
IV	OH	OH	H	OH	H
V	OMe	H	H	OMe	OMe
VI	OH	H	H	OH	OH
VII	OH	H	H	OH	O—Glc
VIII	O—Glc	H	H	OMe	H
IX	O—Glc	H	OH	OH	H

图 1 化合物 III~X 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds III-X

3 结 论

从五指毛桃中分离得到 11 个化合物,根据理化性质和波谱数据,分别鉴定为补骨脂素(I)、伞形花内酯(II)、5,3',4'-三羟基-3,7-二甲氧基黄酮(III)、5,7,2',4'-四羟基黄酮(IV)、5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮(V)、山柰酚(VI)、紫云英苷(VII)、金合欢素 7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(VIII)、木犀草素 7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(IX)、柚皮素(X)及胡萝卜苷(XI)。经检索,化合物 II~X 为首次从该植物中分离得到,化合物 III、IV、V、VIII、IX 为首次从该属植物中分离得到。

参考文献:

- [1] 广东中药志编辑委员会. 广东中药志:第一卷[M]. 广州:广东科技出版社,1991:163-164.
- [2] 江滨,刘占强,曾元儿,等. 五指毛桃化学成分研究[J]. 中草药,2005,36(8):1141-1142.
- [3] 李春,卜鹏滨,岳党昆,等. 五指牛奶化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,2006,31(2):131-133.
- [4] 陈丛瑾,黄克瀛,李德良,等. 植物中黄酮类化合物的提取方法研究概况[J]. 生物质化学工程,2007,41(3):42-46.
- [5] 于德泉,杨峻山. 分析化学手册:第 7 分册[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,1999:820,844,845.
- [6] 郑兴,余麟,谢志忠,等. 栗柄金粉蕨的黄酮成分[J]. 天然产物研究与开发,2000,12(5):42-45.
- [7] LIN C N, LU C M, HUANG P L. Flavonoids from *Artocarpus heterophyllus*[J]. Phytochemistry, 1995, 39:1447-1451.
- [8] DONG H, GOU Y L, CAO S G, et al. Eicosenones and methylated flavonols from *Amomum koenigii*[J]. Phytochemistry, 1999, 50:899-902.
- [9] 冯卫生,郝志友,郑晓珂,等. 哥兰叶化学成分的研究[J]. 药学报,2007,42(6):625-630.
- [10] 贾凌云,孙启时,黄顺旺. 滁菊中黄酮类化学成分分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志,2003,13(3):159-161.
- [11] 张现涛,汪豪,殷志琦,等. 华东唐松草的化学成分[J]. 中国药科大学学报,2007,38(1):21-24.
- [12] BARAKAT H, SOULEMAN A, HUSSEIN S, et al. Flavonoid galloyl glucosides from the pods of *Acacia farnesiana*[J]. Phytochemistry, 1999, 51:139-142.