

## 蒲葵叶化学成分研究

刘志平<sup>1</sup>, 崔建国<sup>1\*</sup>, 刘红星<sup>1</sup>, 黄初升<sup>1</sup>, 钟振国<sup>2</sup>

(1. 广西师范学院 化学系, 南宁 530001; 2. 广西中医学院, 南宁 530001)

**摘要:** 为研究传统药用植物蒲葵的化学成分, 从蒲葵叶中分离得到5个化合物, 分别鉴定为: 3,5,7-三羟基-4'-甲氧基黄酮醇(I)、5,7,4'-三羟基黄酮-8-C-D-葡萄糖苷(II)、 $\beta$ -谷甾醇(III)、豆甾醇(IV)、二十六烷醇(V)。该5个已知化合物均为首次从蒲葵叶中分离得到。

**关键词:** 蒲葵; 黄酮; 甾醇; 二十六烷醇

**中图分类号:** Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2007)01-0140-03

## Chemical constituents from leaves of *Livistona chinensis*

LIU Zhi-Ping<sup>1</sup>, CUI Jian-Guo<sup>1\*</sup>, LIU Hong-Xing<sup>1</sup>, HUANG Chu-Sheng<sup>1</sup>, ZHONG Zhen-Guo<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China; 2. Guangxi Traditional Chinese Medicine University, Nanning 530001, China)

**Abstract:** To study the chemical constituents of *Livistona chinensis*, five compounds were isolated from its leaves, and identified as Kaemferol-4'-methylether (I), vitexin (II),  $\beta$ -sitosterol (III), stigmasterol (IV) and hexacosyl alcohol (V). These compounds were obtained for the first time from the leaves of *L. chinensis*.

**Key words:** *Livistona chinensis*; flavones; sterols; hexacosyl alcohol

蒲葵(*Livistona chinensis*)是一种棕榈科常绿乔木, 分布在我国华南地区。民间用蒲葵叶治外伤出血、功能性出血等(江苏新医学院, 2001), 目前还未有对蒲葵叶化学成分研究的文献报道。为了开发利用蒲葵这一丰富的植物资源, 我们对蒲葵叶化学成分进行研究, 分离出5个化合物, 经核磁共振、质谱分析并与文献对照, 鉴定为山奈酚-4'-甲醚(I), 牡荆素(II),  $\beta$ -谷甾醇(III), 豆甾醇(IV), 正二十六烷醇(V)。

### 1 仪器与试剂材料

紫外光谱测定采用日本岛津 UV-3000 型紫外光谱仪; 红外光谱测定采用美国 Nicolet FT-360 傅立叶红外光谱仪(KBr 压片); <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 波谱测定采用 Bruker AV-500 核磁共振仪(TMS 作内标); 质谱测定采用 VG-ZAB-HS 质谱仪和 Hewlett-packard. 5988 型 GS-MS 联用仪; 熔点测定采用

收稿日期: 2005-05-08 修回日期: 2005-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助基金(30160095); 广西自然科学基金(0135011); 广西教育厅科学基金 [Supported by the National Natural Science Foundation of China (30160095); Natural Science Foundation of Guangxi (0135011); Science Foundation of Education Department of Guangxi]

作者简介: 刘志平(1979-), 男, 山西中阳人, 硕士研究生, 从事有机天然产物的研究。

\* 通讯联系人(Author for correspondence, E-mail: cuijg@public. nn. gx. cn)

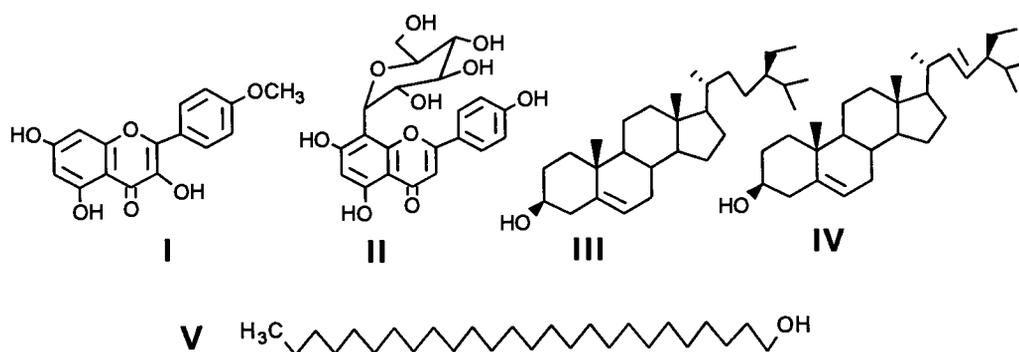
X4 显微熔点测定仪, 温度计未经校正。柱层析硅胶 (200-300 目) 和薄层层析硅胶系青岛化工厂产品; 常用溶剂均为分析纯。

蒲葵叶采集自广西南宁市人民公园。

## 2 提取和分离

6.8 kg 蒲葵叶经晾干粉碎后用 95% 酒精冷浸提取 3 次, 每次 6 d。提取液经真空减压浓缩后得黑色浸膏。该浸膏经甲醇-水 (1:1) 重新溶解后, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 石油醚萃取液得

到黑色浸膏 29 g, 乙酸乙酯萃取液得到棕红色浸膏 24 g, 水饱和的正丁醇萃取液得到棕红色粘稠浸膏 86 g。取石油醚部分浸膏 14 g 进行硅胶柱层析, 收集石油醚-乙酸乙酯 (30:1) 部分, 二次柱层析、丙酮重结晶得化合物 V; 收集石油醚-乙酸乙酯 (16:1) 部分, 减压蒸出溶剂, 所得固体采用制备薄层层析 (石油醚-乙酸乙酯=7:1) 多次分离、进一步重结晶得到单体 III、IV。取乙酸乙酯部分浸膏 16 g 以氯仿-甲醇 (9:1) 洗脱得化合物 I, 加大极性到氯仿-乙醇 (5:1) 并经多次硅胶柱层析及重结晶分离得化合物 II。分离得到的化合物 I~V 的结构分别如下



所示。

## 3 化合物结构鉴定

化合物 I: 黄色针状晶体, mp: 222~223 °C, 盐酸镁粉反应显阳性,  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.49 (s, 1H, 5-OH), 10.15 (s, 1H, 7-OH), 9.55 (s, 1H, 3-OH), 8.10 (d, 2H,  $J=9.0\text{ Hz}$ , 2', 6'-CH), 6.94 (d, 2H,  $J=9.0\text{ Hz}$ , 3', 5'-CH), 6.76 (d, 1H,  $J=2.2\text{ Hz}$ , 8-CH), 6.37 (d, 1H,  $J=2.2\text{ Hz}$ , 6-CH), 3.87 (s, 3H, 4'-OCH<sub>3</sub>), 与欧阳明安等 (2003) 中 3, 5, 7-三羟基-4-甲醚黄酮的  $^1\text{H NMR}$  谱图对比一致, 鉴定为 3, 5, 7-三羟基-4-甲醚黄酮, 即山奈酚-4'-甲醚。 $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 147.23 (2-C), 135.92 (3-C), 175.99 (4-C), 156.03 (5-C), 97.42 (6-C), 164.87 (7-C), 91.99 (8-C), 159.28 (9-C), 104.00 (10-C), 121.53 (1'-C), 129.53 (2', 6'-C), 115.41 (3', 5'-C), 160.33 (4'-C), 55.98 (4'-OC)。

化合物 II: 黄色晶体, mp: 264~266 °C, 盐酸镁粉反应显阳性, 紫外光谱 (甲醇) 中 268 nm、342 nm

处有最大吸收, 加醋酸钠后最大吸收变为 279 nm 和 355 nm, 表明化合物结构可能为黄酮类化合物。氢谱  $\delta$  8.04、6.90 处各为 2H, 呈 d 峰,  $J=8.5\text{ Hz}$  表明 B 环为邻位质子偶合, 4' 位被羟基所取代;  $\delta$  6.79 处的单峰为 3-位质子,  $\delta$  6.28 处的单峰为 6-位质子的吸收, 呈现出单峰说明了 5, 7, 8-位都存在着取代基。 $\delta$  5.02~3.25 处出现一系列与羟基同一碳上氢的吸收, 吸收峰面积表明存在 6 个氢, 与碳谱 83~60 之间 6 个碳的吸收相对应, 同时其吸收位置与 D-葡萄糖类似, 最高碳的化学位移为 82.3 ppm, 表明结构中可能存在碳苷结构。而氢谱分析和碳谱分析中 182.56~98.63 ppm 间 15 个碳的吸收, 表明存在黄酮骨架。因此, 该分子结构应该是一个黄酮碳苷, 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>。与斯建勇等 (1994) 中牡荆素谱图一致, 确定结构为 5, 7, 4'-三羟基黄酮-8-C-D-Glc。IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ , KBr 压片): 3434 ( $\nu\text{O-H}$ ), 1683 ( $\nu\text{C=O}$ ), 1653 ( $\nu\text{C=C}$ ), 1558, 1570, 1508 为苯环的伸缩振动。 $^1\text{H NMR}$  (DMSO)  $\delta$ : 8.04 (d, 2H,  $J=8.5\text{ Hz}$ , 2', 6'-CH), 6.90 (d, 2H,  $J=8.5\text{ Hz}$ , 3', 5'-CH), 6.79 (s, 1H, 3-CH), 6.28 (s, 1H, 6-CH),

5.02~3.25 为糖上质子。<sup>13</sup>C NMR (DMSO) δ: 164.42(2-C), 102.92 (3-C), 182.56(4-C), 156.48 (5-C), 98.63 (6-C), 163.08 (7-C), 104.51 (8-C), 160.87(9-C), 105.10(10-C), 122.10(1'-C), 129.43 (2'-, 6'-C), 116.28(3', 5'-C), 161.61(4'-C), 79.16 (1''-C), 71.33(2''-C), 73.86(3''-C), 71.04(4''-C), 81.32(5''-C), 61.79(6''-C)。

化合物Ⅲ: 白色针状结晶, mp: 137~138 °C, 10%硫酸显红色, 结合氢谱和碳谱分析知道分子中有6个甲基、一个羟基、一个双键, 与标准样谷甾醇同时在多种溶剂系统中展开, R<sub>f</sub>值相同, 测混合熔点不变, 光谱数据与崔益冷等(2004)中β-谷甾醇数据一致, 确定为β-谷甾醇。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.54 (t, 1H, J = 5.3 Hz, 6-CH), 3.56 (m, 1H, 3-CH), 2.31~1.04 为甾核骨架及侧链氢, 1.03 (s, 3H, 19-CH<sub>3</sub>), 0.95 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.88 (d, 3H, J = 6.7 Hz, 28-CH<sub>3</sub>), 0.85 (t, 3H, J = 7.0 Hz), 0.82 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 0.71 (s, 3H, 18-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.28 (1-C), 31.93 (2-C), 71.82 (3-C), 40.46 (4-C), 140.78 (5-C), 121.71 (6-C), 31.93 (7-C), 31.70 (8-C), 50.17 (9-C), 36.53 (10-C), 21.10 (11-C), 39.80 (12-C), 42.34 (13-C), 56.80 (14-C), 24.31 (15-C), 28.25 (16-C), 56.10 (17-C), 11.87 (18-C), 19.81 (19-C), 36.16 (20-C), 18.79 (21-C), 33.98 (22-C), 26.15 (23-C), 45.88 (24-C), 29.21 (25-C), 19.40 (26-C), 19.05 (27-C), 23.10 (28-C), 11.99 (29-C)。

化合物Ⅳ: 白色针状晶体, mp: 168~169 °C, 10%硫酸显红色, 氢谱中存在6个甲基证实为甾体骨架, 碳谱 138.31 ppm 和 129.31 ppm 两个碳提示含有一双键, 初步推测为豆甾醇, 和标准样品豆甾醇对比, R<sub>f</sub>值一致, 混合熔点不下降, 与王俊儒等(1999)中豆甾醇数据对比一致, 确定为豆甾醇。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.37 (t, 1H, J = 2.6 Hz, 6-CH), δ5.17 和 δ5.02 处分别为 dd 峰, J<sub>1</sub> = 8.7 Hz, J<sub>2</sub> = 15.2 Hz, 显然为 22 和 23 双键氢偶合所致。δ3.55 处的 m 峰为 C3 氢受相邻质子偶合为多重峰; δ2.31 到 1.04 处为甾体骨架氢。δ0.72 (s, 3H, 18-CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 3H, 19-CH<sub>3</sub>), 1.04 (d, 3H, J = 6.9 Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.82 (t, 3H, J = 7.5 Hz, 28-CH<sub>3</sub>), 0.87 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 22-CH<sub>3</sub>), 0.82 (d, 3H, J = 7.6 Hz, 29-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.28 (1-C), 31.89

(2-C), 71.82 (3-C), 42.24 (4-C), 140.77 (5-C), 121.71 (6-C), 31.92 (7-C), 31.70 (8-C), 50.19 (9-C), 36.53 (10-C), 21.08 (11-C), 39.70 (12-C), 42.33 (13-C), 56.00 (14-C), 24.37 (15-C), 28.91 (16-C), 56.89 (17-C), 12.06 (18-C), 19.40 (19-C), 40.18 (20-C), 21.22 (21-C), 138.31 (22-C), 129.31 (23-C), 51.25 (24-C), 31.92 (25-C), 21.08 (26-C), 18.99 (27-C), 25.40 (28-C), 12.24 (29-C)。

化合物Ⅴ: 白色片状固体, mp: 79~80 °C。 NMR 谱显示分子中含有一个甲基、一个连氧碳 (63.12 ppm), IR<sub>v</sub>(KBr): 3350 cm<sup>-1</sup> 证实含有一个羟基, 故推测该化合物结构可能为直链脂肪醇。氢谱和碳谱数据与林连波等(2001)中正二十六烷醇一致, 确定该化合物为正二十六烷醇。IR<sub>v</sub>(KBr): 3350, 2910, 2820, 1460, 720 cm<sup>-1</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δppm: 3.67 (t, 1H, J = 5.4 Hz, 1-CH), 1.59 (t, 2H, J = 5.4 Hz, 2-CH<sub>2</sub>), 1.34~1.28 (3~25CH<sub>2</sub>), 0.91 (3H, J = 6.9 Hz, 26-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δppm: 63.12 (1-C), 32.90 (2-C), 31.92 (24-C), 25.10 (3-C), 22.68 (25-C), 14.08 (26-C), 29.69~29.35 (4~23C)。

本研究中核磁由广西师范大学化学与化工学院吴强老师测试, 在此表示感谢。

### 参考文献:

- 江苏新医学院. 2001. 中药大辞典(下册)[M]. 上海科技出版社: 2459
- Cui YL(崔益冷), Mu Q(穆青), Hu CQ(胡昌奇). 2004. Studies on the chemical of *Caragana rosea* (红花锦鸡儿化学成分的研究)[J]. *Chin Pharm* (中国药学杂志), 39(3): 172-174
- Lin LB(林连波), Fu XW(符小文), Guo YY(郭幼莹), et al. 2001. Isolation and identification of non-alkaloid components from *Tinospora hainanensis* (Ⅲ)(海南青牛非生物碱成分的分离与鉴定)(Ⅲ)[J]. *Chin Trad Herb Drugs* (中草药), 32(1): 12-15
- Ouyang MA(欧阳明安), Zhou JN(周剑宁). 2003. Flavonoid glycosides from the leaves of *Davidio involucrate* (珙桐叶中黄酮苷成分)[J]. *Guihaia* (广西植物), 23(6): 568-570
- Si JY(斯建勇), Gao GY(高光跃), Chen DH(陈迪华). 1994. The chemical constituents of the fruits of *Crataegus scabrifolia* (云南山楂果化学成分的研究)[J]. *Nat Pro Res Develop* (天然产物研究与开发), 6(2): 49-53
- Wang JR(王俊儒), Peng SL(彭树林), Wang MK(王明奎), et al. 1999. Chemical constituents of the *Anemone tomentosa* root (大火草根部的化学成分)[J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 41(1): 107-110