

棕榈花蕾化学成分研究

卢汝梅¹, 张宏建¹, 谭新武², 李兵¹

(1. 广西中医学院, 南宁 530001; 2. 深圳市丹纳科技有限公司, 广东 深圳 518040)

[摘要] 目的: 研究棕榈花蕾的化学成分。方法: 采用大孔吸附树脂色谱、硅胶色谱、凝胶渗透色谱等方法进行分离纯化, 利用理化检验和波谱分析进行化合物结构鉴定。结果: 从棕榈花蕾中分离了 8 个化合物, 鉴定其中 6 个化合物的结构, 分别为异香草酸(isovanillic acid, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、薯蓣皂苷(dioscin, III)、5-咖啡酰氧基莽草酸(5-O-caffeoylshikimic acid, IV)、咖啡酸(caffeic acid, V)、芦丁(rutin, VI)。结论: 化合物 I, II, IV ~ VI 为首次该植物中分离得到。I, IV 为首次从棕榈属植物中分离得到。

[关键词] 棕榈花蕾; 化学成分; 5-咖啡酰氧基莽草酸

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)07-0097-03

Studies on Chemical Constituents from Bud of *Trachycarpus fortunei*

LU Ru-mei¹, ZHANG Hong-jian¹, TAN Xin-wu², LI Bing¹

(1. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China;

2. Shenzhen Dana Technology Co. Ltd., Shenzhen 518040, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from the bud of *Trachycarpus fortunei*. **Method:**

[收稿日期] 20101109(015)

[基金项目] 广西中医学院研究生导师课题(Y2007087)

[第一作者] 卢汝梅, 教授, 医学博士, 从事中药民族药化学成分与质量标准研究, Tel: 13507714262, Fax: 0771-3134025, E-mail: lrm1969@163.com

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第 7 卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 64.
- [2] 丁宝章, 王遂义, 高增义, 等. 河南植物志. 第 1 册[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1981: 545.
- [3] 余德贵. 山胡椒的药理作用[J]. 基层中药杂志, 1996, 10(4): 41.
- [4] 钱学射, 肖正春. 山胡椒的研究与利用[J]. 中国野生植物资源, 1985(2): 2.
- [5] 刘立鼎, 顾静文, 陈京达. 山胡椒叶子化学成分及其应用[J]. 江西科学, 1992, 10(1): 38.
- [6] 张荣玉, 赵德化, 盛宝恒. 山胡椒等三种中药挥发油的药理观察[J]. 第四军医大学学报, 1985, 6(3): 200.
- [7] 刘立鼎, 陈京达, 兰胜桂. 山胡椒果实化学成分研究

- 及应用试验[J]. 植物学报, 1982, 24(3): 252.
- [8] 杨得坡, 王发松, 任三香, 等. 山胡椒果挥发油的化学成分与抗真菌活性[J]. 中药材, 1999, 22(6): 295.
- [9] 马振亚, 柳莉. 山胡椒果实挥发油对流感病毒等病原微生物的影响[J]. 陕西新医药, 1984, 13(3): 58.
- [10] 吴远举, 尤丽华, 刘立鼎, 等. 山胡椒挥发油促进家蚕登簇试验[J]. 陕西农业科学, 1982(3): 41.
- [11] 孙慧玲, 张倩, 李东, 等. 故相微萃取/气相色谱/质谱法分析锦鸡儿茎挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(10): 63.
- [12] 康文艺, 姬志强, 王金梅. 普通风丫蕨叶挥发性成分分析[J]. 中成药, 2009, 31(3): 439.
- [13] 梁晟, 李雅文, 赵晨曦, 等. GC-MS 结合保留指数对中药挥发油的定性[J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 84.

[责任编辑 邹晓翠]

The constituents were isolated and purified by using macroporous resin column chromatography, silica gel column chromatography and Sephadex LH-20 chromatography, their structures were identified by physicochemical properties and spectrum analysis. **Result:** Eight compounds were separated and six of them were isolated and identified as isovanillic acid (I), β -sitosterol (II), dioscin (III), 5-*O*-caffeoylshikimic acid (IV), caffeic acid (V), rutin (VI). **Conclusion:** Compounds I , II , IV , V and VI are firstly obtained from *T. fortune*, compounds I and IV are firstly obtained from the plant of *Trachycarpus*.

[**Key words**] bud of *Trachycarpus fortune*; chemical constituents; 5-*O*-caffeoylshikimic acid

棕榈科植物棕榈 *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H. Wendl. 分布于云南、广西、贵州等地,始载于《本草拾遗》,其根、皮、叶及成熟果实(棕榈笋)均可入药。《本草纲目》记载花蕾性苦、涩、平,用于涩肠、止泻痢肠风、崩漏带下及养血,各种棕榈炭有收敛止血作用^[1]。现代药理研究表明棕榈花蕾水提液、醇提液有兴奋子宫平滑肌、抑制肠平滑肌等调节平滑肌的作用^[2-4]。我们对棕榈花蕾醇提物化学成分进行研究,分离得到 8 个化合物,鉴定其中 6 个化合物,分别是异香草酸(isovanillic acid, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、薯蓣皂苷(dioscin, III)、5-咖啡酰氧基莽草酸(5-*O*-caffeoylshikimic acid, IV)、咖啡酸(caffeic acid, V)、芦丁(rutin, VI)。其中化合物 I, II, IV ~ VI 为首次从该植物中分得, I 和 IV 为首次从棕榈属植物分离得到。

1 材料

XT4-100A 显微熔点测定仪(温度未校正); Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪; Bruker DRX-500 MHz 型, AV-400 MHz 型, ARX-300 型核磁共振光谱仪(TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司)。Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 薄层色谱和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产; 聚酰胺为台州市路桥四甲生化塑料厂生产。

棕榈花蕾采于湖南新宁地区,经广西中医学院刘寿养副教授鉴定为棕榈科植物棕榈 *T. fortunei* 的花蕾。

2 提取与分离

棕榈花蕾阴干,取 9.5 kg 用 95% 乙醇浸泡提取 3 次,每次 5 d,提取液浓缩,得乙醇总提取物。加水混悬后依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得到相应部位的提取物。

取乙酸乙酯部位 30 g 用硅胶色谱柱分离,氯仿-甲醇(100:0 ~ 0:100)梯度洗脱。氯仿-甲醇(50:1)的洗脱部分析出白色粗晶,经过 Sephadex LH-20 色

谱和硅胶薄层制备色谱分离,得到白色针状结晶 I (10 mg)和白色针状结晶 II (30 mg);氯仿-甲醇(5:1)的洗脱部分析出白色粉末,用硅胶薄层制备色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱纯化,得到无色针状结晶 III (15 mg);氯仿-甲醇(4:1)的洗脱部分析出白色粉末,用甲醇-丙酮反复重结晶,得到白色颗粒状结晶 IV (346 mg),母液浓缩后经加压硅胶柱色谱和硅胶薄层制备色谱纯化,得到白色片状结晶 V (37 mg)。

正丁醇部位 60 g 加水溶解,得到水溶部分和水不溶物。水溶部分用大孔树脂柱色谱分离,乙醇-水梯度洗脱;其中 50% 乙醇洗脱部分用聚酰胺柱分离,乙醇-水梯度洗脱,50% 乙醇洗脱流份得到黄色粗粉,黄色粗粉用硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(5:1)洗脱部分得到黄色粉末,经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化,得到黄色粉末 VI (10 mg)。

正丁醇部位水不溶物 8 g,用硅胶色谱柱分离,氯仿-甲醇(5:1)洗脱部分析出簇状结晶,再进行加压硅胶柱色谱分离,得到簇状结晶 VII (20 mg);氯仿-甲醇(3:1)的洗脱部分用加压硅胶柱色谱分离,得到白色粉末 VIII (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I 无色针状结晶, mp 218 ~ 219 °C。EI-MS (m/z): 168 (M^+), 153 ($[M - CH_3]^+$), 151 ($[M - OH]^+$), 123 ($[M - COOH]^+$), 108, 107, 79, 65, 51, 39。分子式为 $C_8H_8O_4$ 。¹H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 8.07 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.29 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 8.16 (1H, dd, $J = 1.9$ Hz, 8.2 Hz, H-6), 3.73 (3H, s, -OCH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, C_5D_5N): 124.9 (C-1), 116.2 (C-2), 148.3 (C-3), 152.7 (C-4), 113.8 (C-5), 124.9 (C-6), 169.1 (-COOH), 55.7 (-OCH₃)。以上数据与异香草酸数据^[5]基本一致,故鉴定为异香草酸(isovanillic acid)。

化合物 II 无色针状结晶, mp 129 ~ 131 °C,

Liebermann-Burchard 反应阳性。与 β -谷甾醇对照品共薄层,在 3 种不同的展开系统中 Rf 值相同,与 β -谷甾醇对照品混合熔点不下降,故鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 III 白色针晶, mp 185 ~ 187 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 酸水解母液检出葡萄糖和鼠李糖。EI-MS (m/z): 414 (昔元 M^+), 397, 282, 139, 115。昔元分子式为 $C_{27}H_{42}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_3D_5N) δ : 5.30 (1H, d, $J = 4.35$ Hz, H-6), 0.81 (3H, s, 10- CH_3), 1.04 (3H, s, 13- CH_3), 1.13 (3H, d, $J = 5.69$ Hz, 20- CH_3), 0.68 (3H, d, $J = 4.83$ Hz, 25- CH_3), 0.63 (3H, d, $J = 6.25$ Hz, rha₁- CH_3), 1.77 (3H, d, $J = 6.51$ Hz, rha₂- CH_3), 4.94 (1H, d, glu-H-1), 5.88 (1H, s, rha₁-H-1), 6.42 (1H, s, rha₂-H-1)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, C_3D_5N) δ : 37.2 (C-1), 30.2 (C-2), 78.1 (C-3), 39.0 (C-4), 140.8 (C-5), 121.8 (C-6), 32.3 (C-7), 31.7 (C-8), 50.3 (C-9), 37.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.9 (C-12), 40.5 (C-13), 56.7 (C-14), 32.3 (C-15), 81.1 (C-16), 62.8 (C-17), 16.3 (C-18), 19.4 (C-19), 42.0 (C-20), 15.0 (C-21), 109.7 (C-22), 31.7 (C-23), 29.3 (C-24), 30.6 (C-25), 66.9 (C-26), 17.3 (C-27); 100.3 (glu-1), 78.1 (glu-2), 77.0 (glu-3), 78.0 (glu-4), 77.8 (glu-5), 61.2 (glu-6); 102.0 (rha₁-1), 72.5 (rha₁-2), 72.6 (rha₁-3), 74.2 (rha₁-4), 69.5 (rha₁-5), 18.5 (rha₁-6); 102.9 (rha₂-1), 72.6 (rha₂-2), 72.8 (rha₂-3), 74.0 (rha₂-4), 70.4 (rha₂-5), 18.7 (rha₂-6); 以上数据与薯蓣皂苷数据^[6-7]基本一致,故鉴定为薯蓣皂苷 (dioscin)。

化合物 IV 白色颗粒状结晶。三氯化铁反应阳性, 溴甲酚绿反应阳性。ESI-MS (positive and negative) 分别给出 359.0 ($[M + Na]^+$), 695.0 ($[2M + Na]^+$) 和 335.0 ($[M - H]^-$), 可知相对分子质量为 336, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 确定分子式为 $C_{16}H_{16}O_8$ 。 1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 6.85 (1H, m, H-2), 4.40 (1H, m, H-3), 3.91 (1H, dd, H-4), 5.24 (1H, m, H-5), 2.85 (1H, dd, $J = 18.5$ Hz, H-6a), 2.31 (1H, dd, $J = 18.5$ Hz, H-6b), 7.04 (1H, d, H-2), 6.77 (1H, d, H-5), 6.95 (1H, dd, H-6), 7.56 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.27 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD):

130.8 (C-1), 139.4 (C-2), 71.7 (C-3), 70.5 (C-4), 67.8 (C-5), 29.7 (C-6), 170.2 (C-7), 128.3 (C-1'), 117.0 (C-2'), 147.3 (C-3'), 150.1 (C-4'), 115.7 (C-5'), 123.5 (C-6'), 147.8 (C-7'), 115.6 (C-8'), 169.1 (C-9')。以上数据与 5-咖啡酰氧基莽草酸数据^[8]一致,故鉴定为 5-咖啡酰氧基莽草酸 (5-*O*-caffeoylshikimic acid)。

化合物 V 白色片状结晶, mp 78 ~ 81 °C, 三氯化铁反应阳性, 溴甲酚绿反应阳性。与咖啡酸对照品共薄层,在 3 种不同的展开系统中 Rf 值相同,与咖啡酸对照品混熔点不下降,故鉴定为咖啡酸 (caffeic acid)。

化合物 VI 黄色粉末, mp 173 ~ 174 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 水解母液检出葡萄糖和鼠李糖。与芦丁对照品共薄层,在多种不同的展开系统中 Rf 值相同,与芦丁对照品混熔点不下降,故鉴定为芦丁 (rutin)。

[参考文献]

- [1] 李时珍. 本草纲目 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1982: 2048.
- [2] 王清, 辛勤, 李军, 等. 棕榈花蕾提取液对大鼠回肠平滑肌收缩活动的影响 [J]. 济宁医学院学报, 2005, 28 (4): 5.
- [3] 刘善庭, 王清, 李健美, 等. 3 种棕榈花蕾提取液对大鼠离体子宫平滑肌作用的比较研究 [J]. 中国中医药科技, 2003, 10 (4): 228.
- [4] 齐汝霞, 王清, 张鹏, 等. 棕榈花蕾水提液对兔离体肠平滑肌作用的影响 [J]. 中国民族民间医药杂志, 2006 (79): 115.
- [5] 张庆英, 赵玉英, 刘雪辉, 等. 生藤化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25 (2): 101.
- [6] 康利平, 马百平, 王张洁, 等. 穿山龙中甾体皂苷的分离鉴定 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40 (20): 1539.
- [7] Agrawal P K, Jain D C, Gupta P K, et al. Review article number 11. Carbon-13 NMR spectroscopy of steroidal sapogenins and steroidal saponins [J]. Phytochemistry, 1985, 24 (11): 2479.
- [8] Markus Veit, Cornelia Weidner, Dirter Strack, et al. The distribution of caffeic acid conjugates in the Equisetaceae and some ferns [J]. Phytochemistry, 1992, 31 (10): 3483.

[责任编辑 邹晓翠]