

柿皮化学成分的研究

韦建华, 蔡少芳, 甄汉深*, 莫秋梅
(广西中医学院, 南宁 530001)

[摘要] 目的: 研究柿皮 *Diospyros kaki* 的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱方法分离纯化, 通过¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, IR 等波谱方法以及化合物的理化性质进行结构鉴定。结果: 从柿皮中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为棕榈酸(1), β-谷甾醇(2), 乌苏酸(3), 24-丙基-3β-羟基-胆甾-5-烯(4), 齐墩果酸(5), 东莨菪内酯(6), 肉豆蔻酸(7)。结论: 化合物 4, 6, 7 均首次从该植物中分离得到。

[关键词] 柿皮; 化学成分; 24-丙基-3β-羟基-胆甾-5-烯

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-9903(2010)14-0102-03

Chemical Constituents form Exocarp of *Diospyros kaki*

WEI Jian-hua, CAI Shao-fang, ZHEN Han-shen*, MO Qiu-mei
(Guangxi University of Traditional Chinese Medical, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from exocarp of *Diospyros kaki*. **Method:** Compounds were isolated by chromatographic techniques. The structures were identified by physicochemical properties and spectral analyses (¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS and IR). **Result:** Seven compounds were isolated and identified as palmitic acid (1), β-sitosterol (2), ursolic acid (3), 24R-24-propylcholest-5-en-3β-ol (4), oleanolic acid (5), scopoletin (6), myristic acid (7). **Conclusion:** Compounds 4, 6, 7 were obtained from this plant for the first time.

[Key words] *Diospyros kaki*; chemical constituent; (24R)-24-propylcholest-5-en-3β-ol

柿皮为柿科植物柿 *Diospyros kaki* Thunb. 的外果皮, 味甘、涩, 性寒, 具有清热、解毒等功效, 多用治疗高血压、疔疮、无名肿毒等症^[1]。现代药理学研究表明柿皮有较强抗氧化作用, 可降低血液胆固醇, 具有抗动脉粥样硬化作用^[2-4], 但目前国内外关于柿皮的化学成分的研究尚未见文献报道。为了进一步弄清柿皮中具有药效活性的物质基础, 为综合开发利用资源提供科学依据, 本实验对柿皮进行了化学成分

的系统研究, 从中分离鉴定了 7 个化合物, 分别为棕榈酸(1), β-谷甾醇(2), 乌苏酸(3), 24-丙基-3β-羟基-胆甾-5-烯(4), 齐墩果酸(5), 东莨菪内酯(6), 肉豆蔻酸(7)。其中化合物 4, 6, 7 均为从该植物中首次分离得到。

1 材料

YRT-3 型熔点仪(北京科仪电光仪器厂); Agilent8453 紫外-可见分光光度计(美国安捷伦公司); NEXUS470 型(FT-IR)傅立叶红外分光光度计(美国尼高力仪器公司); 瑞士 Bruker Drx-500 MHz; 瑞士 Bruker AV-400 MHz; BP211D 电子分析天平(德国赛多利斯); 柱色谱硅胶(100~200目, 200~300目)和聚酰胺(青岛海洋化工厂); 所用试剂均为分析纯。

实验用柿皮药材采于广西壮族自治区平乐县, 经广西中医学院中药鉴定教研室廖月葵高级实验师

[收稿日期] 20100630(005)

[第一作者] 韦建华, 硕士, 讲师, 主要从事中药、民族药的化学成分和质量标准的研究, Tel: 0771-3137585, E-mail: weijianhua607@tom.com

[通讯作者] *甄汉深, 教授, 博士生导师, 主要从事中药有效成分与质量标准的研究, Tel: 0771-2219867, E-mail: zhen@163.com

鉴定为柿科植物柿 *D. kaki* 的干燥外果皮。标本存放于广西中医学院中药化学教研室。

2 提取分离

称取干燥柿皮粗粉 4.0 kg, 用 95% 乙醇、60% 乙醇依次进行渗漉提取, 收集渗漉液, 减压回收乙醇得浸膏(580 g)。浸膏加水混悬后, 依次用石油醚-氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂得石油醚部位(42 g), 氯仿部位(51 g), 乙酸乙酯部位(19 g), 正丁醇部位(70 g) 和水部位(398 g)。石油醚部位 20 g 经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-乙酸乙酯梯度(石油醚-乙酸乙酯 100:0→100:1→80:1→50:1→30:1→20:1→10:1→8:1→5:1→3:1→2:1→1:1) 乙酸乙酯) 洗脱, 得 4 个粉末状粗结晶 A, B, C, D。A 经硅胶柱色谱分离得到化合物 1(15 mg); B 经石油醚-乙酸乙酯反复重结晶得到化合物 2(18 mg); C, D 粉末各进行硅胶柱色谱分离, 用石油醚-丙酮进行梯度洗脱, 得化合物 3(12 mg) 和化合物 4(48 mg)。

氯仿萃取物 40 g 经硅胶柱色谱分离, 用氯仿-甲醇梯度(氯仿-甲醇 100:0→100:1→50:1→25:1→15:1→10:1→5:1→3:1→2:1→1:1) 甲醇) 洗脱, 得粗粉末 E, F, G, E 粉末经硅胶色谱柱反复分离(石油醚:乙酸乙酯梯度洗脱) 得化合物 5(400 mg), F 经聚酰胺柱色谱分离, 用水-乙醇梯度洗脱(水→10% 乙醇→20% 乙醇→40% 乙醇→60% 乙醇) 得到化合物 6(7 mg), G 粉末经硅胶柱色谱分离(氯仿-丙酮梯度洗脱) 和甲醇反复重结晶得到化合物 7(5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 亮白色鳞片状结晶(氯仿), mp 65 ~ 67 °C。EI-MS(*m/z*): 256 [M]⁺, 241, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 73, 57, 55。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ + CD₃OD) 谱图中信号峰均出现在高场。初步判断该化合物含有烷烃片段。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 180.2 (C-1), 34.1 (C-2), 31.9 (C-3), 29.1 (C-4), 29.1 (C-5), 29.4 (C-6), 29.4 (C-7), 29.5 (C-8), 29.6 (C-9), 29.7 (C-10), 29.7 (C-11), 29.7 (C-12), 29.3 (C-13), 24.7 (C-14)。以上数据与文献[5]基本一致, 故鉴定化合物 1 为棕榈酸(palmitic acid)。

化合物 2: 无色针晶(氯仿), mp 136 ~ 137 °C, 10% 浓硫酸显紫色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性反应。与 β-谷甾醇标准对照品共薄层, R_f 值完全一致, 与 β-谷甾醇对照品混合熔点不下降, 故鉴定化

合物 2 为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 3: 白色针晶(甲醇), Liebermann-Burchard 反应阳性, 10% 浓硫酸乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (500 MHz, C₅DCl₃) δ: 0.87, 0.94, 0.98, 1.04, 1.05, 1.22, 1.28 (3H, s, CH₃ × 7), 3.38 (1H, dd, H-3α), 5.25 (1H, s, H-12)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅DCl₃) δ: 38.9 (C-1), 28.0 (C-2), 78.8 (C-3), 38.7 (C-4), 55.1 (C-5), 18.2 (C-6), 33.6 (C-7), 41.0 (C-8), 47.5 (C-9), 38.6 (C-10), 23.5 (C-11), 125.10 (C-12), 138.5 (C-13), 41.5 (C-14), 28.0 (C-15), 25.8 (C-16), 47.5 (C-17), 52.6 (C-18), 38.9 (C-19), 38.9 (C-20), 29.6 (C-21), 38.6 (C-22), 28.0 (C-23), 16.8 (C-24), 15.5 (C-25), 16.9 (C-26), 23.5 (C-27), 180.9 (C-28), 16.9 (C-29), 21.1 (C-30), 以上数据与文献[6]报道一致, 故鉴定化合物 3 为乌苏酸(ursolic acid)。

化合物 4: 呈白色针状结晶(氯仿), Liebermann-Burchard 反应呈黄→红→紫→青→污绿色。EI-MS (*m/z*) δ: 429, 414, 396, 341, 273, 255, 231, 213, 159, 145, 107, 95, 81, 57。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃ + CD₃OD) δ: 5.35 (1H, m, H-12), 3.1 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-30), 0.83 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26 或 H-27), 0.81 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26 或 H-27), 0.68 (3H, s, H-18)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 37.2 (C-1), 31.8 (C-2), 71.7 (C-3), 42.2 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.8 (C-7), 31.8 (C-8), 50.0 (C-9), 36.4 (C-10), 21.0 (C-11), 39.7 (C-12), 45.7 (C-13), 56.7 (C-14), 24.2 (C-15), 29.6 (C-16), 55.9 (C-17), 19.3 (C-18), 11.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.8 (C-22), 25.9 (C-23), 50.0 (C-24), 29.0 (C-25), 19.3 (C-26), 19.8 (C-27), 31.6 (C-28), 21.0 (C-29), 11.9 (C-30)。以上数据与文献[7]报道一致, 故鉴定化合物 4 为 24-丙基-3β-羟基-胆甾-5-烯(24R-24-propylcholest-5-en-3β-ol)。

化合物 5: 白色粉末结晶(甲醇), mp 308 ~ 310 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (500 MHz, C₅DCl₃) δ: 0.74, 0.75, 0.83, 0.87, 0.88, 0.90, 1.11 (3H, s, CH₃ × 7)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅DCl₃) δ: 38.7 (C-1), 27.6 (C-2), 78.9 (C-3), 39.2 (C-4), 55.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.4 (C-7), 38.4 (C-8),

47.6 (C-9), 37.0 (C-10), 22.9 (C-11), 122.3 (C-12), 143.7 (C-13), 41.1 (C-14), 28.1 (C-15), 23.5 (C-16), 45.9 (C-17), 41.0 (C-18), 45.9 (C-19), 30.5 (C-20), 34.1 (C-21), 33.1 (C-22), 28.9 (C-23), 16.7 (C-24), 15.6 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 179.1 (C-28), 33.1 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献[8]报道一致,故鉴定化合物 5 为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 6: 黄色针状结晶(甲醇), mp 190 ~ 191 °C, 三氯化铁反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, C₃DCl₃) δ: 7.65 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.21 (1H, s, H-5), 6.99 (1H, s, H-8), 6.29 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 3.60 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (125 MHz, C₃DCl₃) δ: 161.5 (C-2), 112.4 (C-3), 144.1 (C-4), 109.5 (C-5), 146.3 (C-6), 153.1 (C-7), 104.2 (C-8), 151.1 (C-9), 111.1 (C-10), 56.3 (-OCH₃)。以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定化合物 6 为东莨菪内酯(scopoletin)。

化合物 7: 无色鳞片状结晶(氯仿), mp 54 ~ 56 °C, 紫外 365 nm 下显蓝色荧光, 溴甲酚绿试验呈阳性。EI-MS *m/z* 228 (M⁺, 10.8), 199, 185, 171, 157, 143, 129, 73。¹H-NMR (500 MHz, C₃DCl₃) δ: 0.87 (3H, t, J = 3.9 Hz, 14-CH₃), 1.64 (2H, m, β-CH₂), 2.34 (2H, t, J = 2.0 Hz, α-CH₂)。 ¹³C-NMR (125 MHz, C₃DCl₃) δ: 178.9 (C-1), 33.80 (C-2), 31.91 (C-3), 29.69 (C-4), 29.58 (C-5), 29.42 (C-6), 29.35 (C-7), 29.04 (C-8), 24.66 (C-9), 22.68

(C-10), 14.12 (C-11)。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定化合物 7 为肉豆蔻酸(myristic acid)。

[参考文献]

- [1] 《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 第 6 册. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 5423.
- [2] 刘月梅, 白卫东, 鲁周民, 等. 我国柿子加工研究进展[J]. 西北林学院学报, 2007, 22(2): 152.
- [3] 张雅利, 郭辉, 田忠民. 柿子的药理作用研究及临床应用[J]. 中成药, 2006, 28(5): 720.
- [4] Shela G, Gustaw W K, Elzbieta B, et al. The influence of persimmon peel and persimmon pulp on the lipid metabolism and activity of rats fed cholesterol [J]. Nutritional Biochemistry, 1998 (9): 223.
- [5] 刘桂艳, 马双成. 深绿山龙眼种子化学成分研究(1) [J]. 中草药, 2005, 36(6): 814.
- [6] 林耕, 许旭东, 刘东, 等. 黄毛櫟木化学成分的研究 I [J]. 中国药学杂志, 2006, 35(5): 298.
- [7] JoseÂ-Luis Giner, Xiaoyong Li. Stereospecific synthesis of 24-propylcholesterol isolated from the texas brown tide [J]. Tetrahedron, 2000, 56: 9575.
- [8] 李延芳, 李明惠, 楼凤昌, 等. 黄花败酱的化学成分研究[J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(2): 101.
- [9] 黄莹, 张德志. 细叶杜香化学成分的研究[J]. 广东药学院学报, 2008, 24(1): 33.
- [10] 黄建设, 李庆欣, 吴军, 等. 粗吻海龙化学成分的研究[J]. 中草药, 2004, 35(5): 485.

[责任编辑 邹晓翠]