

杜仲叶的化学成分研究

董 芬^{1,2}, 范田运^{1,2}, 张建新², 黄 滔², 黄烈军^{2*}, 郝小江^{2*}¹贵州大学生命科学学院, 贵阳 550025; ²贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002

摘要:通过硅胶、Sephadex LH-20 和高效液相半制备色谱反复柱层析、纯化, 从杜仲叶中分离得到 14 个化合物, 利用理化性质和波谱分析分别鉴定为山萘酚(1)、槲皮素(2)、陆地锦苷(3)、紫云英苷(4)、(+)-1-hydroxypinoresinol (5)、(+)-1-hydroxy-6-epipinoresinol (6)、pinoresinol-4-O-glucoside (7)、thunberginol C (8)、(+)-medioresinol 4'-O-β-D-glucopyranoside (9)、7-hydroxycoumarin (10)、绿原酸甲酯(11)、十八碳二烯酸(12)、丁二酸(13)、β-谷甾醇(14)。化合物 6、8、10、12 和 13 为首次从该属植物中分离得到。

关键词:杜仲叶; 化学成分; 结构鉴定; 黄酮类

中图分类号: R914

文献标识码: A

Chemical Constituents of the Leaves of *Eucommia ulmoides*DONG Fen^{1,2}, FAN Tian-yun^{1,2}, ZHANG Jian-xin², HUANG Tao², HUANG Lie-jun^{2*}, HAO Xiao-jiang^{2*}¹College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China;²The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: Fourteen compounds were isolated from the leaves of *Eucommia ulmoides* Oliv. by several methods, including silica gel, reversed phase RP-18 column chromatographies, Sephadex LH-20, and HPLC. Their structures were identified by NMR and EI-MS spectra, as kaempferol (1), quercetin (2), hirsutin (3), astragaloside (4), (+)-1-hydroxypinoresinol (5), (+)-1-hydroxy-6-epipinoresinol (6), pinoresinol-4-O-glucoside (7), thunberginol C (8), (+)-medioresinol 4'-O-β-D-glucopyranoside (9), 7-hydroxycoumarin (10), methylchlorogenate (11), linoleic acid (12), butanedioic acid (13), β-sitosterol (14). Compounds 6, 8, 10, 12 and 13 were isolated from *E. ulmoides* for the first time.

Key words: *Eucommia ulmoides* Leaves; chemical constituents; structure elucidation; flavones

杜仲(*Eucommia ulmoides* Oliv.)为杜仲科杜仲属植物, 又名木棉、丝连皮、思仲、思仙等, 是我国特有的落叶乔木植物, 其干燥树皮为我国名贵滋补药材^[1]。杜仲入药已有 2000 多年的历史, 《神农本草经》和《本草纲目》均将其列为药之上品, 具补中益气、坚筋骨、强志、安胎、久服轻身耐劳之功效。《本草汇言》中记载:“凡下焦之虚, 非杜仲不补; 下焦之湿, 非杜仲不利。”多年来, 国内外许多学者对杜仲的化学成分和药理作用进行了大量研究, 发现杜仲具有调节血压、降低血糖、调节血脂、抗菌、抗病毒、抑制肿瘤细胞生长等药理作用, 具有延缓衰老、美白养颜、滋阴补肾、强壮筋骨等功效^[2-4]。其主要活性成分包括木脂素类、环烯醚萜类、苯丙素类、多糖类、黄酮类和萜类等^[5]。传统入药部位是树皮, 但近年来的研究表明, 杜仲传统非药用部位如杜仲叶、杜仲

雄花和翅果等, 含有药用部位结构相同或相似的生物活性成分, 如杜仲叶浸膏对麻醉猫具有非常明显的降压作用^[6], 杜仲叶的氯仿提取物对免疫的抑制活性^[7], 以及杜仲叶提取物因其补肾、强筋骨、抗衰老、安胎、调血脂、抗氧化等方面研究具有较好活性而受到关注, 已在医药和保健品方面都有应用^[1]。本课题组对杜仲叶化学成分进行了系统的研究, 分离得到 14 个化合物, 其中化合物 6、8、10、12 和 13 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

¹H, ¹³C NMR 和 2D NMR 图谱用 INOVA-400 核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标。EI-MS 质谱用安捷伦-5973 型质谱仪测定, ESI-MS 以美国 Thermo Finnigan 公司的 Waters 2695 LCQ-MS 联用仪测定。柱层析硅胶(40~80 目、200~300 目、300~400 目)、薄层层析硅胶 H(60 型)、薄层层析使用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工有限公司产品; 柱色谱用反

相硅胶 RP-18 和薄层层析反相硅胶 RP-18, RP-8 为 Merck 公司产品; MCI (75 ~ 150 μm) 柱层析材料为 Mitsubishi Chemical 公司(日本东京)产品; 大孔吸附树脂 D101 为南开大学树脂厂产品; 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 Amersham Biosciences 公司(瑞典)产品; 所用的有机溶剂(石油醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮和甲醇等)均为工业级, 使用前重蒸处理; 核磁共振用氘代试剂均为中科院武汉波谱公司产品; HPLC 所用试剂均为色谱纯; 其它试剂均为分析纯。显色方法为 254 和 365 nm 荧光、10% 浓硫酸的乙醇溶液, 5% 磷钼酸乙醇溶液以及碘蒸气显色。

实验用药材于 2012 年 7 月采自贵州省贵阳市三江农场, 并由贵阳中医学院付志明教授鉴定为杜仲科杜仲属植物杜仲 *Eucommia ulmoides* Oliv. 的干燥叶。

2 提取与分离

取干燥的杜仲叶样品 10 kg, 粉碎后用 10 倍量 65% 的乙醇溶液加热回流提取 3 次(提取时间依次为 5, 4, 3 h)后过滤, 合并滤液, 减压回收乙醇, 加入适量蒸馏水混悬, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 减压回收溶剂, 得石油醚萃取物 650 g, 乙酸乙酯萃取物 1043 g, 正丁醇萃取物 220 g。

乙酸乙酯萃取物用硅胶(40 ~ 80 目)拌样。将拌好的样品采用硅胶(200 ~ 300 目)柱层析分离, 先用石油醚: 乙酸乙酯(1:0 ~ 0:1), 然后用乙酸乙酯: 甲醇(1:0 ~ 0:1)进行梯度洗脱。合并相似部分, 共分为 6 段, 标记为 Fr. 1 (13.2 g)、Fr. 2 (20.5 g)、Fr. 3 (62.3 g)、Fr. 4 (53.3 g)、Fr. 5 (502.5 g) 和 Fr. 6 (273.4 g)。Fr. 3 经多次正相硅胶柱色谱、凝胶柱色谱以及制备液相分离制备得到化合物 **10** (23 mg)、**11** (426 mg)、**14** (42 mg); Fr. 4 经 MCI、正相、反相硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱分离制备得到化合物 **1** (67 mg)、**2** (56 mg)、**8** (6 mg)、**12** (7 mg)、**13** (23 mg); Fr. 5 经大孔树脂、正相、反相硅胶、凝胶等柱色谱以及 HPLC 法等手段分离制备得化合物 **3** (1.6 g)、**4** (11 mg)、**5** (27 mg)、**6** (25 mg); 正丁醇部位经 D101 大孔树脂及 ODS 柱色谱分离得到化合物 **7** (8 mg)、**9** (6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色粉末, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, 易溶于丙酮; ESI-MS (positive) m/z 309 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; ^1H NMR

(CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 8.15 (2H, dd, $J = 6.8, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, dd, $J = 7.2, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.54 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 146.9 (C-2), 136.6 (C-3), 176.5 (C-4), 160.1 (C-5), 99.1 (C-6), 164.9 (C-7), 94.4 (C-8), 157.7 (C-9), 104.1 (C-10), 123.2 (C-1'), 130.4 (C-2'), 116.3 (C-3'), 160.1 (C-4'), 116.3 (C-5'), 130.4 (C-6')。以上波谱数据与文献^[8]报道基本一致, 鉴定化合物 **1** 为 kaempferol。

化合物 **2** 黄色粉末, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, 易溶于丙酮; ESI-MS (positive) m/z 303 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 325 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 7.66 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 6.7, 1.8$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 146.8 (C-2), 135.8 (C-3), 175.8 (C-4), 156.1 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.3 (C-8), 160.7 (C-9), 103.0 (C-10), 121.9 (C-1'), 115.0 (C-2'), 145.0 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.6 (C-5'), 119.9 (C-6')。以上波谱数据与文献^[8]报道基本一致, 鉴定化合物 **2** 为 quercetin。

化合物 **3** 黄色粉末, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, 易溶于丙酮; ESI-MS (positive) m/z 465 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 487 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 7.97 (1H, s, H-2'), 7.58 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.95 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.51 (1H, s, H-8), 6.28 (1H, s, H-6), 5.28 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1', β -构型); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 156.4 (C-2), 133.3 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 99.0 (C-6), 164.4 (C-7), 93.6 (C-8), 156.2 (C-9), 103.9 (C-10), 121.7 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.2 (C-6'), Glu 100.8 (C-1''), 74.1 (C-2''), 77.7 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.9 (C-6'')。以上波谱数据与文献^[9]报道基本一致, 鉴定化合物 **3** 为 hirsutin。

化合物 **4** 黄色粉末, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, 易溶于二甲亚砜; ESI-MS (positive) m/z 449 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 471 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 8.00 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, s,

H-6), 5.44 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'', β -构型); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 156.5 (C-2), 133.1 (C-3), 177.3 (C-4), 161.1 (C-5), 99.0 (C-6), 165.5 (C-7), 93.8 (C-8), 156.1 (C-9), 103.5 (C-10), 120.7 (C-1'), 130.8 (C-2'), 115.2 (C-3'), 160.3 (C-4'), 115.2 (C-5'), 130.8 (C-6'), Glu 100.9 (C-1''), 74.2 (C-2''), 77.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.4 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上波谱数据与文献^[9]报道基本一致, 鉴定化合物 **4** 为 astragalinal。

化合物 **5** 无定型粉末, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$, 易溶于丙酮; ESI-MS (positive) m/z 397 [M + Na]⁺; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 6.74-7.10 (6H, m, arom. H), 4.81 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-6), 4.65 (1H, s, H-2), 4.40-4.48 (1H, m, H-4b), 3.84-4.06 (3H, m, H-4a, 8), 3.82 (6H, s, $2 \times \text{OCH}_3$), 2.87-3.06 (1H, m, H-5); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 91.1 (C-1), 87.1 (C-2), 70.3 (C-4), 60.8 (C-5), 85.4 (C-6), 74.7 (C-8), 128.0 (C-1'), 112.3 (C-2'), 146.9 (C-3'), 145.9 (C-4'), 114.6 (C-5'), 120.2 (C-6'), 132.4 (C-1''), 110.7 (C-2''), 147.5 (C-3''), 145.9 (C-4''), 115.2 (C-5''), 118.9 (C-6''), 56.1 ($2 \times \text{OCH}_3$)。以上波谱数据与文献^[10]报道基本一致, 鉴定化合物 **5** 为 (+)-1-hydroxypinoresinol。

化合物 **6** 无定型粉末, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$, 易溶于丙酮; ESI-MS (positive) m/z 397 [M + Na]⁺; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 6.74-7.08 (6H, m, arom. H), 5.13 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6), 4.38 (1H, s, H-2), 4.21 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-4b), 3.86 (1H, s, H-8b), 3.84 (6H, s, $2 \times \text{OCH}_3$), 3.75 (1H, s, H-8a), 3.60 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-4a), 2.85-2.95 (1H, m, H-5); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 91.6 (C-1), 81.9 (C-2), 68.6 (C-4), 58.5 (C-5), 90.1 (C-6), 76.8 (C-8), 129.2 (C-1'), 112.2 (C-2'), 147.8 (C-3'), 147.0 (C-4'), 115.1 (C-5'), 121.1 (C-6'), 131.0 (C-1''), 110.0 (C-2''), 148.1 (C-3''), 146.3 (C-4''), 115.5 (C-5''), 118.9 (C-6''), 56.1 ($2 \times \text{OCH}_3$)。以上波谱数据与文献^[11]报道基本一致, 鉴定化合物 **6** 为 (+)-1-hydroxy-6-epipinoresinol。

化合物 **7** 无定型粉末, $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$, 易溶于甲醇; ESI-MS (positive) m/z 543 [M + Na]⁺; ^1H

NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.14 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.02 (1H, s, H-2), 6.94 (1H, s, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 4.87 (1H, s, H-1''), 4.76 (1H, s, H-7), 4.65 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-7'), 4.23 (2H, m, H-9 β , H-9' β), 3.86 (3H, s, OCH_3), 3.85 (3H, s, OCH_3), 3.82 (2H, m, H-9 α , H-9' α), 3.71-3.22 (Sugar H), 3.12 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 137.5 (C-1), 111.6 (C-2), 147.3 (C-3), 150.9 (C-4), 117.9 (C-5), 119.8 (C-6), 87.1 (C-7), 55.3 (C-8), 72.7 (C-9), 133.7 (C-1'), 110.9 (C-2'), 147.5 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.0 (C-6'), 87.5 (C-7'), 55.5 (C-8'), 72.7 (C-9'), 102.8 (C-1''), 74.9 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.5 (C-6''), 56.7 (OCH_3), 56.4 (OCH_3)。以上波谱数据与文献^[12]报道基本一致, 鉴定化合物 **7** 为 pinoresinol-4-*O*-glucoside。

化合物 **8** 无色针状, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$, 易溶于丙酮; ESI-MS (positive) m/z 273 [M + H]⁺, 295 [M + Na]⁺; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 7.37 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.30 (1H, s, H-5), 6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-7), 5.55 (1H, dd, $J = 12.0, 3.2$ Hz, H-3), 3.28 (1H, dd, $J = 16.4, 12.0$ Hz, H-4a), 3.05 (1H, dd, $J = 12.0, 3.2$ Hz, H-4b); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 170.7 (C-1), 81.1 (C-3), 35.3 (C-4), 143.3 (C-4a), 107.4 (C-5), 165.3 (C-6), 101.9 (C-7), 165.3 (C-8), 101.8 (C-8a), 130.5 (C-1'), 128.8 (C-2'), 116.1 (C-3'), 158.6 (C-4'), 116.1 (C-5'), 128.8 (C-6')。以上波谱数据与文献^[13]报道基本一致, 鉴定化合物 **8** 为 thunberginol C。

化合物 **9** 白色粉末, $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$, 易溶于甲醇; ESI-MS (positive) m/z 551 [M + H]⁺, 573 [M + Na]⁺; ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 6.61-6.82 (5H, m, arom. H), 3.85 (9H, s, $3 \times \text{OCH}_3$), 3.55 ~ 3.81 (4H, m, H-4, 8); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 55.3 (C-1), 87.6 (C-2), 72.7 (C-4), 55.5 (C-5), 87.4 (C-6), 72.9 (C-8), 135.5 (C-1'), 105.3 (C-2'), 154.4 (C-3'), 139.6 (C-4'), 154.4 (C-5'), 104.8 (C-6'), 133.7 (C-1''), 110.9 (C-2''), 149.3 (C-3''), 149.1 (C-4''), 116.1 (C-5''), 120.0

(C-6''), Glu 104.4 (C-1'), 75.7 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.5 (C-6'), 56.8 (OCH₃), 56.4 (OCH₃), 55.8 (OCH₃)。以上波谱数据与文献^[14]报道基本一致, 鉴定化合物 **9** 为 (+)-medioresinol 4'-O-β-D-glucopyranoside。

化合物 **10** 白色粉末, C₉H₆O₃, 易溶于丙酮; ESI-MS (positive) *m/z* 185 [M + Na]⁺; ¹H NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 7.87 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.52 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.85 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 6.17 (1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-3); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 161.0 (C-2), 112.8 (C-3), 144.7 (C-4), 130.4 (C-5), 113.7 (C-6), 161.9 (C-7), 103.2 (C-8), 156.9 (C-9), 112.8 (C-10)。以上波谱数据与文献^[15]报道基本一致, 鉴定化合物 **10** 为 7-hydroxycoumarin。

化合物 **11** 白色粉末, C₁₇H₂₀O₉, 易溶于丙酮; ESI-MS (positive) *m/z* 369 [M + H]⁺, 391 [M + Na]⁺; ¹H NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 7.54 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-3'), 7.16 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-5'), 7.04 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-9'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-8'), 6.25 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-2'), 5.33 (1H, m, H-3), 4.17 (1H, m, H-5), 3.75 (1H, t, *J* = 8.4, 2.8 Hz, H-4), 3.73 (3H, s, OCH₃), 2.05-2.30 (2H, m, H-2), 5.33 (1H, m, H-3); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 75.9 (C-1), 37.9 (C-2), 72.9 (C-3), 71.5 (C-4), 71.5 (C-5), 37.9 (C-6), 174.5 (C-7), 52.6 (OCH₃), 166.9 (C-1'), 115.1 (C-2'), 145.9 (C-3'), 127.5 (C-4'), 115.7 (C-5'), 146.4 (C-6'), 148.9 (C-7'), 116.4 (C-8'), 122.6 (C-9')。以上波谱数据与文献^[16]报道基本一致, 鉴定化合物 **11** 为 methylchlorogenate。

化合物 **12** 无色油状, C₁₈H₃₂O₂, 易溶于氯仿; ESI-MS (positive) *m/z* 303 [M + Na]⁺; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 5.36-5.33 (4H, m, -CH = CH-), 2.77 (2H, m, *J* = 6.4 Hz, H-11), 2.35 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-2), 2.05 (2H, m, *J* = 6.4 Hz, H-14), 2.04 (2H, m, *J* = 7.2 Hz, H-8), 1.64 (2H, m, *J* = 7.2 Hz, H-3), 1.38-1.30 (6H, m, 3 × CH₂, H-15-17), 1.30-1.22 (8H, m, 4 × CH₂, H-4-7), 0.89 (3H, m, *J* = 6.8 Hz, H-18); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 180.1 (C-1), 34.0 (C-2), 24.6 (C-3),

29.2 (C-4, 5), 29.5 (C-6), 29.3 (C-7), 27.1 (C-8), 129.7 (C-9), 129.9 (C-10), 25.6 (C-11), 130.2 (C-12), 127.8 (C-13), 27.2 (C-14), 31.9 (C-15), 31.9 (C-16), 31.9 (C-17), 14.0 (C-18)。以上波谱数据与文献^[17]报道基本一致, 鉴定化合物 **12** 为 leinoleic acid。

化合物 **13** 白色粉末, C₄H₆O₄, 易溶于甲醇; ESI-MS (positive) *m/z* 141 [M + Na]⁺; ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 2.50 (4H, s, H-2, 3); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 176.3 (C-1, 4), 29.7 (C-2, 3)。以上波谱数据与文献^[18]报道基本一致, 鉴定化合物 **13** 为 butanedioic acid。

化合物 **14** 白色针状结晶(氯仿), C₂₉H₅₀O, 易溶于氯仿; ESI-MS (positive) *m/z* 437 [M + Na]⁺; 10% 硫酸乙醇溶液显紫色, 5% 磷钼酸乙醇溶液显蓝色。将化合物与 β-谷甾醇标准品在三个溶剂系统下进行共薄层检查, 结果显示两者具有相同的显色行为及 R_f 值一致, 可以确定化合物 **14** 为 β-sitosterol。

参考文献

- Ye WF(叶文峰). *Eucommia ulmoides* Oliver leaf chemical composition, pharmacological activity and application of research. *J Fore Prod Chem Ind*(林产化工通讯), 2004, 38(5):40-44.
- Xin XM(辛晓明), Feng L(冯蕾), Wang H(王浩), et al. Advances in studies on *Eucommia ulmoides* chemical constituents and pharmacological activity. *Med Recap*(医学综述), 2007, 13:1507-1509.
- Luo XB, Ma M, Chen B, et al. Analysis of nine bioactive compounds in *Eucommia ulmoides* Oliv. and their preparation by HPLC-photodiode array detection and mass spectrometry. *J Liq Chromatogr R T*, 2004, 27:63-81.
- Matsuda E, Yoshizawa Y, Yokosawa Y, et al. Effects of *Eucommia ulmoides* Oliver leaf extract on 3T3-L1 differentiation into adipocytes. *J Nat Med*, 2006, 60:126-129.
- Wang YQ(王亚琴), Zhang KJ(张康健). Advances in studies on secondary metabolites of *Eucommia ulmoides*. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2004, 35:836.
- Huang WG(黄武光), Zeng QZ(曾庆卓), Pan ZX(潘正兴), et al. Study on the main pharmacodynamics and acute toxicity of eucommia leaves electuary. *Guizhou Med J*(贵州医药), 2000, 24:325-326.
- Hu JL(胡佳玲). Advances in studies on *Eucommia ulmoides*. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 1999, 30:394.