

榆树叶的化学成分研究

刘志彬^{1,2}, 杨超^{2*}¹哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150076; ²哈尔滨工业大学化学系, 哈尔滨 150001

摘要: 采用柱色谱法和薄层色谱法等对榆树叶的化学成分进行分离纯化, 通过波谱分析鉴定了其化学结构。分离得到了 β -谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、5,7-二甲氧基香豆素(3)、东莨菪素(4)、叶绿醇(5)、4 α ,14 α -二甲基-24-烯-环阿屯烷醇(6)、12 α -羟基齐墩果-7-烯(7)。化合物2、3、4、5、6、7为该种植物内首次分离得到。

关键词: 榆树叶; 化学成分; 分离; 鉴定

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

Chemical constituents of *Ulmus pumila* LeavesLIU ZHI-bin^{1,2}, YANG Chao^{2*}¹School of Food Engineering, Haerbin University of Commerce, Haerbin 150076, China;²Department of Chemistry, Haerbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Abstract: The chemical constituents of *Ulmus pumila* leaves were analysed with chromatographic and spectral methods. Seven compounds were isolated from the leaves. Their structures were identified as β -sitosterol(1), daucosterol(2), limettin(3), scopoletin(4), phytol(5), 4 α , 14 α -dimethyl-9 β , 19-cycloergost-24(24')-en-alcohol(6), multiflor-7-en-12 α -ol(7). Compound 2-7 were isolated from the plant for the first time.

Key words: *Ulmus pumila* leaves; chemical constituents; isolation; identification

榆树为榆科榆属植物, 既是用途广泛的药用植物又具有一定的食用价值。其果、叶、树皮都可入药, 性平, 能安神、利尿、治疗神经衰弱、失眠及身体浮肿等病症。具有利尿通淋、清热除湿等功效, 可以助消化, 防便秘, 还可杀虫。对泌尿系统疾病和疮癣等具有一定的治疗作用。

榆皮, 始见于《神农本草经》, “主治大小便不通, 利水道除邪气”。榆荚仁为榆树的种子, 味微辛, 性平, 具有利尿通淋、清热除湿等功效, 可以助消化, 防便秘, 还可以杀虫。主治妇女白带、小儿疳积, 外用可治疮癣^[1]。国内外关于榆树叶化学成分的研究尚未见报道。目前对榆树根皮的化学成分有所了解。利用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、制备薄层色谱以及半制备 HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质和光谱数据进行结构鉴定。榆树树皮或根皮的韧皮部称“榆白皮”, 有利水、通淋、消肿的功效, 治小便不通、淋浊、水肿、痈疽发背、丹毒、疥癣。从榆树根皮

的乙酸乙酯提取物中共分离得到 15 个化合物, 经鉴定分别为内酯、齐墩果酸、植物甾醇、豆甾醇、花生酸、无羁萜、异莨菪亭及多种甾醇类及酸类和鞣质、树胶、脂肪油等化学成分^[2,3]。该种植物细胞的悬浮培养液中加入真菌的孢子后, 可诱导莨菪亭的产生, 榆白皮能够抑制前列腺增生并具有抗炎作用, 并且其水提物具有良好的抗菌活性。

本文对榆树叶化学成分进行研究目的就是为其在新药研究与开发及食品新资源开发领域的应用提供有益的参考。

作者对榆树叶化学成分进行了研究, 共得到了七种化合物, 分别为 β -谷甾醇(β -sitosterol)(1), 胡萝卜苷(daucosterol)(2), 5,7-二甲氧基香豆素(limettin)(3), 东莨菪素(scopoletin)(4)、叶绿醇(phytol)(5), 4 α , 14 α -二甲基-24-烯-环阿屯烷醇(4 α , 14 α -dimethyl-9 β , 19-cycloergost-24(24')-en-alcohol)(6), 12 α -羟基齐墩果-7-烯(multiflor-7-en-12 α -ol)(7)。其中2、3、4、5、6、7均首次从该种植物中分离出来。

收稿日期: 2013-12-23

接受日期: 2014-03-18

基金项目: 哈尔滨商业大学青年教师自然科学基金项目(HCUL2013014)

* 通讯作者 Tel: 86-013836024531; E-mail: liuzhibin199980@163.com

1 仪器与材料

核磁共振仪 Bruker AVANCE III 400M NMR,

Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪, Waters D600 半制备/分析型高效液相色谱仪, Agilent 1200-6520 Q-TOF 高分辨质谱仪, R-205 型旋转蒸发器 上海申胜生物技术有限公司, SHZ-DO(III) 型循环水式真空泵 巩义市英峪予华仪器厂, Buchi B-540 熔点仪等。柱色谱用硅胶(400~500目, 青岛海洋化工厂), 其他试剂均为分析纯。

2 提取与分离

榆树叶 9 kg(采于哈尔滨市), 用甲醇常温浸泡 3 次, 每次 10 天, 过滤, 减压蒸馏, 回收溶剂, 浓缩后的药液依次用石油醚、乙酸乙酯、丙酮、甲醇萃取得浸膏。乙酸乙酯萃取物经反复硅胶柱色谱、薄层色谱及重结晶等手段得到化合物 1~7。

3 结构鉴定

β-谷甾醇(1) 无色针状晶体。mp. 138~140 °C。5% 硫酸-乙醇显色: 紫红色。分子式为 $C_{29}H_{50}O$, HRESI-MS $[M+H]^+$ $m/z = 415.3897$, EI-MS (m/z): 414 (M^+), 396 $[M-H_2O]^+$, 381 $[M-H_2O-CH_3]^+$, 329, 316, 273 $[M-SC]^+$, 255 $[M-SC-H_2O]^+$, 231, 213, 159。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 5.359 (1H, brd, $J = 5.2$ Hz, H-6), 3.535 (1H, m, H-3), 1.010 (3H, s, H-19), 0.914 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.865 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-29), 0.846 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.823 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.681 (3H, s, H-18); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 37.26 (C-1), 31.66 (C-2), 71.80 (C-3), 42.30 (C-4), 140.76 (C-5), 121.71 (C-6), 31.91 (C-7), 31.91 (C-8), 50.14 (C-9), 36.51 (C-10), 21.09 (C-11), 39.78 (C-12), 42.33 (C-13), 56.77 (C-14), 24.31 (C-15), 28.25 (C-16), 56.06 (C-17), 11.90 (C-18), 19.40 (C-19), 36.15 (C-20), 18.79 (C-21), 33.95 (C-22), 26.09 (C-23), 45.84 (C-24), 29.16 (C-25), 19.82 (C-26), 19.04 (C-27), 23.07 (C-28), 11.86 (C-29)。以上数据与标准品数据一致。

胡萝卜苷(2) 白色固体粉末。mp. 261.5~265.8 °C。5% 硫酸乙醇显色紫红色斑点。在紫外灯 254 nm 和 365 nm 紫外灯照射下均无荧光。微溶于甲醇, 溶于氯仿: 甲醇 = 1:1, 且极易溶于 DMSO。HRESI-MS $[M-glucoside]^-$ $m/z = 414.3865$, 可得其分子量为 576, 不饱和度为 6, 分子式为 $C_{35}H_{60}O_6$, $CHCl_3/MeOH = 10:1$, R_f 值与胡萝卜苷标准样品的 R_f 值相同, 熔点相近, 且混合熔点不降低, 并将核磁

谱图与标准胡萝卜苷的核磁谱图进行对照, 完全一致。

5,7-二甲氧基香豆素(3) 白色针状结晶, mp. 147~148 °C。 $C_{11}H_{10}O_4$ EI-MS (m/z): 206.0579 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ : 6.15 (H-3), 7.99 (H-4), 3.90 (3H, OMe), 6.30 (H-6), 3.86 (3H, OMe), 6.43 (H-8)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 156.7 (C-2), 103.7 (C-3), 138.1 (C-4), 160.6 (C-5), 94.6 (C-6), 163.5 (C-7), 92.7 (C-8), 156.7 (C-9), 110.9 (C-10), 以上数据与文献报道数据一致^[4,5]。

东莨菪素(4) 白色针状结晶, mp. 203~204 °C。 $C_{10}H_8O_4$ EI-MS (m/z) 192.0346 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ : 10.00 (1H, s, OH), 7.60 (1H, d, $J = 10$ Hz, H-4), 7.05 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, d, $J = 10$ Hz, H-3), 3.9 (3H, s, OMe), 以上数据与文献报道数据一致^[6]。

叶绿醇(5) 无色透明油状物, $R_f = 0.37$ (正己烷: 乙酸乙酯 = 10:1), 5% 硫酸-乙醇显色: 蓝色。EI-MS m/z : 296 $[M]^+$, 分子式: $C_{20}H_{40}O$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ : 85.434 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, C-2), 4.169 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, C-1), 2.013 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, C-4), 1.692 (3H, s, C-3a), 1.594-0.917 (20H, m), 0.874 (6H, d, $J = 6.6$ Hz), 0.864 (3H, d, $J = 6.6$ Hz), 0.857 (3H, d, $J = 6.6$ Hz); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ : 140.37 (C-3), 123.06 (C-2), 59.45 (C-1), 39.88 (C-4), 39.37 (C-14), 37.43, 37.36, 37.29 (C-8, C-10, C-12), 36.66 (C-6), 32.80, 32.70 (C-11, C-7), 27.99 (C-15), 25.14, 24.80, 24.48 (C-5, C-9, C-13), 22.73, 22.64 (C-15a, C-16), 19.76, 19.73 (C-11a, C-7a), 16.19 (C-3a), 经分析鉴定为叶绿醇。

4 α ,14 α -二甲基-24 烯-环阿屯烷醇(6) 无色针状晶体 MS m/z 427.3941 $[M+H]^+$ 分子式: $C_{30}H_{50}O$ ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, δ): 27.5 (C-1), 30.2 (C-2), 75.1 (C-3), 39.9 (C-4), 39.1 (C-5), 24.5 (C-6), 24.8 (C-7), 47.2 (C-8), 23.2 (C-9), 29.9 (C-10), 26.8 (C-11), 32.9 (C-12), 45.3 (C-13), 49.0 (C-14), 35.4 (C-15), 28.1 (C-16), 52.2 (C-17), 17.9 (C-18), 26.5 (C-19), 36.2 (C-20), 18.4 (C-21), 35.0 (C-22), 31.3 (C-23), 157.0 (C-24), 33.8 (C-25), 22.0 (C-26), 21.9 (C-27), 19.2 (C-28), 15.1 (C-29), 106.0 (C-30), 以上数据与文献报道数据一致^[7]。

12 α -羟基齐墩果-7-烯(7) 无色晶体, mp. 276

~ 278 °C, HRMS, obsd. m/z 426. 3861 $C_{30}H_{50}O$ requires m/z 426. 3865 $[M +]$. EIMS obsd. m/z (%): 426, $[M + , 14]$, 411 (10), 302 (50), 287 (35), 269 (16), 257 (13), 231 (13), 218 (23), 204 (100), 189 (24), 175 (15), 161 (15), 147 (22), 135 (52), 121 (35), 107 (33), 95 (40), 81 (30), 69 (44), 55 (26) 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, δ): 5. 53 (1H, dd, $J = 3. 1, 8. 1$ Hz, H-7), 3. 19 (1H, dd, $J = 4. 7, 11. 2$ Hz, H-12), 1. 63 (2H, d, $J = 5. 9$ Hz, H2-6) 1. 59 (2H, dd, $J = 2. 4, 5. 5$ Hz, H2-11), 1. 92 (1H, dd, $J = 2. 8, 14. 7$ Hz, H-5), 1. 09 (3H, s, H3-27), 0. 99 (1H, d, $J = 3. 3$ Hz, H-9), 0. 97 (3H, s, H3-26), 0. 95 (3H, s, H3-25), 0. 92 (3H, s, H3-28), 0. 90 (6H, s, H3-29 and H3-30), 0. 82 (3H, s, H3-23), 0. 80 (3H, s, H3-24), 0. 75 (1H, d, $J = 2. 2$ Hz, H-18); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, δ): 36. 04 (C-1), 27. 55 (C-2), 40. 74 (C-3), 38. 37 (C-4), 55. 0 (C-5), 25. 35 (C-6), 116. 15 (C-7), 157. 52 (C-8), 48. 63 (C-9), 36. 93 (C-10), 26. 56 (C-11), 77. 82 (C-12), 38. 19 (C-13), 37. 38 (C-14), 33. 10 (C-15), 29. 37 (C-16), 35. 17 (C-17), 48. 10 (C-18), 37. 21 (C-19), 28. 20 (C-20), 32. 79 (C-21), 37. 09 (C-22), 14. 85 (C-23), 15. 12 (C-24), 16. 87 (C-25), 20. 71 (C-26), 18. 21 (C-27), 29. 26 (C-28),

34. 49 (C-29), 32. 48 (C-30), 以上数据与文献报道数据一致^[8]。

参考文献

- 1 Zhou ZH(周自恒). 中国的野菜. Haikou: Nan Hai Publishing Co. 2008. 327.
- 2 Wang D(王东), *et al.* Chemical constituents of *Ulmus pumila* root and skin. *J Shenyang Pharm Univ*, 2006, 12: 764-767.
- 3 Wang D(王东), *et al.* Chemical constituents of *Ulmus pumila* root and skin. *J Shenyang Pharm Univ*, 2005, 21: 426-429.
- 4 Zhao YM(赵毅民). *Coumarin*. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 288.
- 5 Kong LY(孔令义). *Chemistry of Coumarin*. Beijing: Chemical Industry Press, 2008. 105.
- 6 Wu TS(吴天赏), *et al.* Constituents from the leaves of *Phellodendron amurense* var. *wilsonii* and their bioactivity. *J Nat Prod*, 2003, 66: 1207-1211.
- 7 Zhou LH, *et al.* Two new cycloartane triterpenes from the leaves of *Quercus valiabilis* Blume. *Chin Chem Lett* (中国化学快报), 2003, 14: 1265-1267.
- 8 Reddy VLN, Ravikanth V, Reddy AV, *et al.* Three new ingolditerpenes from *Euphorbia nivulia*: evaluation of cytotoxicity. *J Chem Pharm Bull*, 2003, 51: 431-434.