

构树叶化学成分的研究

李莹莹¹, 窦德强^{1*}, 熊伟²

- (1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600;
2. 大连中植环境生物科技有限公司, 辽宁 大连 116600)

[摘要] 目的: 对构树叶的化学成分进行分离和鉴定。方法: 用 D101 型大孔吸附树脂、正相硅胶、反相硅胶等柱色谱进行分离、纯化, 利用 NMR 和 ESI-MS 技术确定结构。结果: 分离鉴定了 7 个化合物, 分别为正十八碳酸甲酯(1), 正十九碳酸(2), 邻苯二甲酸二甲酯(3), 木犀草素-6-C-β-D-葡萄糖碳苷(4) 和木犀草素-8-C-β-D-葡萄糖碳苷(5), 大波斯菊苷(6) 和木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷(7)。结论: 化合物 1、2、3 为首次从构树叶中分离得到。

[关键词] 构树; 化学成分; NMR

构树 *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent. 为桑科 (Moraceae) 构树属 (*Broussonetia*) 植物, 分布于我国绝大部分地区, 资源十分丰富。构树的果实、树叶、枝条、茎皮部乳汁和根皮均可入药, 有补肾利尿、健胃、消炎、凉血止血之功效。其中构树叶, 又名楮叶, 具有较好的治癣作用。从 20 世纪 80 年代开始, 构树广受国内外学者的关注, 从中分离出大量的黄酮类和二苯丙烷类化合物^[1-2]。为了充分利用其资源, 作者对该植物叶的化学成分进行了研究, 从乙醇提取物中分离得到 7 个化合物, 本文报道其分离鉴定过程。

1 仪器与试剂

HITACHI 7100 高效液相色谱仪(日立公司); YMC-Pak ODS-A 柱(250 mm × 10 mm, 5 μm)。NMR 用 Bruker-ARX-300 和 500 型核磁共振波谱仪测定; ESI-MS 用美国 Thermo 公司的 Finnigan LCQ ion trap 型质谱仪测定, 柱色谱用硅胶、TLC 所用硅胶 G(青岛海洋化工厂)。ODS(日本 Fuji Syllisia), D101 型大孔吸附树脂(中国天津农药厂)。所用试剂均为分析纯。

实验所用构树叶由大连快活林生物技术有限公司提供, 经辽宁中医药大学中药鉴定教研室康廷国教授鉴定为构树 *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent. 的叶。

2 提取分离

构树叶 4.5 kg, 用 65% 的乙醇回流提取 3 次,

每次乙醇量为 25 L, 每次提取 3 h, 减压回收乙醇至无醇味, 加入水中使提取液悬浮, 等体积石油醚萃取 3 次, 所得水层用 D101 型大孔吸附树脂柱分离, 依次用 65% 和 95% 的乙醇洗脱, 收集洗脱物, 减压回收乙醇并挥干, 得干膏分别为 118 g 和 20 g。95% 乙醇洗脱物, 用硅胶柱色谱分离, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 纯化, 分离得到化合物 1(112mg), 2(136mg), 3(86mg)。取 65% 乙醇洗脱物 100 g, 用硅胶色谱柱分离, 三氯甲烷-甲醇(体积比: 100:0→1:1) 梯度洗脱, 共得到 9 个流分, 流分 6、7 再经分配柱色谱, 反相柱色谱和制备 HPLC 反复分离、纯化, 分别得化合物 4(28 mg)、5(47 mg)、6(58 mg) 和 7(53 mg)。

3 结构鉴定

3.1 化合物 1

白色粉末(三氯甲烷)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.89 (3H, t, J = 6.8 Hz) 为甲基的质子信号, δ 3.67 (3H, s) 为甲氧基的质子信号, δ 2.29 (2H, t, J = 7.5 Hz) 和 1.61 (2H, m, J = 8.2 Hz) 表明连 C = O 的 2 个 -CH₂ 的质子信号, δ 1.29 (28H, m) 表示 -CH₂ 的质子信号。¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 174.3 表示 C = O 的碳信号, δ 51.4 为甲氧基的碳信号, δ 14.1 为甲基碳信号, δ 34.2, 31.9, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 25.0, 22.7 为 -CH₂ 碳信号。ESI-MS *m/z*:

* [通讯作者] 窦德强, E-mail: doudeqiang2003@yahoo.com.cn

283 $[M-CH_3]^+$, 265 $[M-C_2H_5]^+$ 。根据分子量 298 确定化合物 **1** 为正十八碳酸甲酯, 为首次从构树叶中分离得到。

3.2 化合物 2

白色粉末(三氯甲烷), 溴酚蓝反应阳性。分子式: $CH_3(CH_2)_{17}COOH$ 。 ^1H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 0.89 (3H, t, $J = 6.8Hz$) 为甲基的质子信号, δ 2.34 (2H, t, $J = 7.5Hz$) 和 1.63 (2H, m, $J = 8.4Hz$) 表明连 $C = O$ 的 2 个 $-CH_2$ 的质子信号。 δ 1.30 (30H, m) 表示 $-CH_2$ 的质子信号。 $^{13}C-NMR$ (500 MHz, $CDCl_3$): δ 179.9 表示 $C = O$ 的碳信号, δ 14.1 为甲基碳信号, δ 34.1, 32.0, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 24.7, 22.7 为 $-CH_2$ 碳信号。ESI-MS m/z : 282 $[M-OH]^+$, 265 $[M-C_2H_5]^+$, 247 $[M-OH-C_2H_5]^+$ 。根据分子量 298 确定化合物 **2** 为正十九碳酸, 为首次从构树叶中分离得到。

3.3 化合物 3

白色油状(三氯甲烷)。 ^1H-NMR (500MHz, $CDCl_3$): δ 7.72 (1H, dd, $J = 4.5, 2.5Hz$) 和 7.54 (1H, dd, $J = 4.5, 3.0Hz$) 表明苯环的 AA'BB' 系统, 说明为邻苯。 δ 3.9 (6H, s) 为甲氧基的质子信号。 $^{13}C-NMR$ (500 MHz, $CDCl_3$): δ 168.1 表明 $C = O$ 的碳信号, δ 52.6 为甲氧基的碳信号, δ 131.9 为苯环上被 $C = O$ 取代的碳信号, δ 131.1 为苯环上被取代的 C 的邻位碳信号, δ 128.9 为苯环上被取代的 C 的对位碳信号。与文献^[3]报道一致, 确定化合物 **3** 为邻苯二甲酸二甲酯, 为首次从构树叶中分离得到。

3.4 化合物 4

黄色颗粒状结晶(甲醇)。TLC 薄层色谱板上喷雾 1% 三氯化铝乙醇溶液, 置紫外灯下显鲜黄色荧光。 $^{13}C-NMR$ (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ 166.1 (C-2), 103.9 (C-3), 184.0 (C-4), 162.8 (C-5), 104.5 (C-6), 164.9 (C-7), 99.3 (C-8), 158.8 (C-9), 105.1 (C-10), 124.1 (C-1'), 114.2 (C-2''), 147.1 (C-3'), 151.0 (C-4'), 116.8 (C-5'), 120.4 (C-6'), 73.3 (C-1''), 70.7 (C-2''), 78.7 (C-3''), 70.2 (C-4''), 81.9 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[4], 故化合物 **4** 鉴定为木犀草素-6-C- β -D-葡萄糖碳苷。

3.5 化合物 5

黄色颗粒状结晶(甲醇)。TLC 薄层色谱板上喷

雾 1% 三氯化铝乙醇溶液, 置紫外灯下显鲜黄色荧光。 $^{13}C-NMR$ (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ 166.1 (C-2), 103.9 (C-3), 184.0 (C-4), 162.8 (C-5), 95.0 (C-6), 164.9 (C-7), 109.2 (C-8), 158.8 (C-9), 105.1 (C-10), 122.1 (C-1'), 114.2 (C-2'), 147.1 (C-3'), 151.1 (C-4'), 116.8 (C-5'), 120.4 (C-6'), 73.3 (C-1''), 70.7 (C-2''), 78.7 (C-3''), 70.2 (C-4''), 81.9 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[4], 故化合物 **5** 鉴定为木犀草素-8-C- β -D-葡萄糖碳苷。

3.6 化合物 6

黄色颗粒状结晶(甲醇), mp 178 ~ 179 °C。TLC 薄层色谱板上喷雾 1% 三氯化铝乙醇溶液, 置紫外灯下显鲜黄色荧光。 ^1H-NMR (500MHz, $DMSO-d_6$) δ 12.97 (1H, 5-OH), 10.37 (1H, brs, 4'-OH), 6.85 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, $J = 2.5Hz$, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 2.5Hz$, H-8), 7.96 (2H, dd, $J = 8.5, 2.1Hz$, H-2', 6'), 6.94 (2H, dd, $J = 8.5, 2.1Hz$, H-3', 5'), 5.07 (1H, d, $J = 6.0Hz$, H-1'')。 $^{13}C-NMR$ (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ 163.1 (C-2), 103.3 (C-3), 182.2 (C-4), 157.1 (C-5), 99.6 (C-6), 164.3 (C-7), 94.9 (C-8), 161.5 (C-9), 105.4 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 99.9 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[5], 故化合物 **6** 鉴定为大波斯菊苷。

3.7 化合物 7

黄色颗粒状结晶(甲醇), mp 250 ~ 253 °C。TLC 薄层色谱板上喷雾 1% 三氯化铝乙醇溶液, 置紫外灯下显鲜黄色荧光。 ^1H-NMR (500MHz, $DMSO-d_6$) δ 12.97 (1H, 5-OH), 9.7 (1H, br s, 3'-OH), 9.5 (1H, br s, 4'-OH), 6.74 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, $J = 2.5Hz$, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 2.5Hz$, H-8), 6.91 (1H, d, $J = 8.0Hz$, H-5'): 7.41 (1H, d, $J = 2.5Hz$, H-2'): 7.42 (1H, dd, $J = 2.5, 8.0Hz$, H-6'), 5.07 (1H, d, $J = 6.0Hz$, H-1'')。 $^{13}C-NMR$ (500MHz, $DMSO-d_6$) δ : 163.1 (C-2), 103.3 (C-3), 181.9 (C-4), 161.2 (C-5), 99.6 (C-6), 164.4 (C-7), 94.9 (C-8), 157.1 (C-9), 105.4 (C-10), 121.5 (C-1'), 116.3 (C-2'), 145.8 (C-3'), 150.2 (C-4'), 113.8 (C-5'), 119.6 (C-6'), 99.9 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.7

(C-4"), 77.3(C-5"), 60.7(C-6")。以上数据与文献报道一致^[5], 故化合物7鉴定为木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷。

参考文献

- [1] Fukai T, Matsumoto J, Nomura T. Components of *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent. III Structures of two new isoprenylated flavonols, brousoflavonols C and D [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1986, 34(5): 1987-1993.
- [2] Nose M, Fujimoto T, Takeda T, et al. Structural transformation

of lignan compounds in rat gastrointestinal tract [J]. Planta medica, 1993, 58(6): 520-523.

- [3] P E Hansen, A Berg. ¹³C-¹³C coupling constants in dimethyl phthalate and phthalic anhydride. determinations of signs. III [J]. Organic Magnetic Resonance, 1976, 8: 591-597.
- [4] Z. Schreder HC, Menz H., Steffen R., et al. Differential in vitro anti-HIV activity of natural lignans [J]. Naturforsch, 1990, 45: 1215-1222.
- [5] 徐小花, 钱士辉, 卞美广, 等. 构树叶的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(3): 190-192.

Chemical Constituents of Leaves of *Broussonetia papyrifera* (L.)

Li Ying-ying¹, Dou De-qiang¹, Xiong Wei²

(1. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Pharmacy, Dalian 116600, China;

2. Quick Green Bio-Tec Co. Ltd., Dalian 116600, China)

[Abstract] **Objective:** To isolate and identify the constituents from the leaves of *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent. **Methods:** Compounds isolation used D101 macroporous resin, silica gel and ODS column chromatography methods. Structures identification used NMR and ESI-MS techniques. **Results:** Seven constituents, including n-hexadecanoic acid methyl ester, n-nonadecanoic acid, dimethyl phthalate, luteolin-6-C-β-D-glycosides, luteolin-8-C-β-D-glycosides, cosmosiin and luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside were identified. **Conclusion:** It's the first time of n-hexadecanoic acid methyl ester, n-nonadecanoic acid and dimethyl phthalate isolated from leaves of *B. papyrifera*.

[Key words] *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent.; Chemical constituents; NMR

(收稿日期 2011-11-02)



封面介绍——白及

白及 *Bletilla striata* (Thunb.) Reiehb. f. 为兰科植物, 以干燥块茎入药。

【植物形态】 多年生草本, 高15~70 cm。块茎肉质, 肥厚, 富黏性, 三角状扁球形或不规则菱形, 常数个相连。茎直立。叶片3~5, 披针形或宽披针形, 长8~30 cm, 宽1.5~4 cm, 先端渐尖, 基部下延成长鞘状, 全缘。总状花序顶生, 有花3~8朵, 花序轴长4~12 cm; 苞片披针形, 早落; 花紫色或淡红色, 直径3~4 cm; 萼片和花瓣近等长, 狭长圆形, 长2.8~3 cm; 唇瓣倒卵形, 白色或具紫纹; 雄蕊与雌蕊合为蕊柱, 两侧有窄翅, 柱头先端着生1雄蕊, 花粉块4对, 扁而长; 子房下位, 圆柱形, 扭曲。蒴果圆柱形, 两端稍尖, 具6纵肋。花期4~5月, 果期7~9月。

【性味与归经】 苦、甘、涩, 微寒。归肺、肝、胃经。

【功能与主治】 收敛止血, 消肿生肌。用于咯血, 吐血, 外伤出血, 疮疡肿毒, 皮肤皲裂。