

乌梅的化学成分研究

第二军医大学海医系(上海, 200433)

第二军医大学药理学系

沈红梅

易杨华 乔传卓 苏中武 李承祜

乌梅始载《神农本草经》,列为中品,是由蔷薇科植物梅 *Armeniaca mume* Sieb. 果实经加工而成的,它既是常用的中药,又是可口食品的原料;不仅具有敛肺、涩肠、生津、安蛔等功效,而且还具有抗病毒性肝炎、抗肿瘤、抗疲劳等作用[1]。虽然以梅及其它制品的化学成分研究报道较多,但以乌梅为原料的成分研究报道不多。由于乌梅多以果肉入药,为此,对乌梅果肉进行了较系统的成分分析,从中分离提纯得7个化合物,经光谱分析,并与标准品或文献对照,鉴定其结构分别为:β-谷甾醇(I)、棕榈酸(II)、柠檬酸三甲酯(III)、熊果酸(IV)、3-羟基-3-羧基戊二酸二甲酯(3-hydroxy-3-carboxy-glutaric acid, dimethyl ester, V)、β-胡萝卜甙(VI)、3-羟基-3-甲酯基戊二酸(3-hydroxy-3-methoxy carbonyl glutaric acid, VII)。其中II~VII为首次在乌梅中提得。以前文献均误认为乌梅中所含的三萜成分为齐墩果酸[2],而实验结果证明了乌梅中的主要三萜成分为熊果酸而非齐墩果酸,其不同变(品)种及不同加工品的乌梅中含量约为2.0%~11.2%。又为熊果酸提供了一个新的植物药资源。

1 提取和分离

乌梅10kg,取果肉,干重约2.5kg。用甲醇回流提取,回收甲醇得总浸膏,然后依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯萃取,回收溶剂后得石油醚提取物26g,上硅胶柱层析,经氯仿和不同浓度的氯仿-甲醇梯度洗脱,得化合物I、II;乙醚提取物约100g,经硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱得化合物III、IV、V、VI、VII;乙酸乙酯提取物约300g,经硅胶柱层析,氯仿-甲醇,甲醇梯度洗脱,同样得化合物III、IV、V。

2 结构鉴定

β-谷甾醇($C_{28}H_{48}O$, I):白色片状结晶(甲醇),mp133~134°C, Liebermann-Burchard反应阳性;与对照品薄层层析 R_f 值相同,混合熔点不下降,与已知β-谷甾醇的IR、MS谱一

致[3, 4]。

棕榈酸($C_{16}H_{32}O_2$, II):白色粒状结晶,mp60~61°C,与对照品混合熔点不下降,其IR、MS谱与文献图谱一致[5]。

柠檬酸三甲酯($C_9H_{14}O_7$, III):白色粒状结晶(乙醚),mp71.5~73.2°C;元素分析,按 $C_9H_{14}O_7$ 计算,理论值(%):C46.15, H6.026, 实测值(%):C45.94, H6.023; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3500(OH), 3505, 2990(CH_3 , CH_2), 1750(COOR), 1738(COOR), 1450, 1385(CH_3 , CH_2), 1330, 1220, 1140(C-O-C); MS m/z (%): 235($M^+ + 1$, 100), 203(20), 175(50), 143(75); 1H -NMR(C_6D_6) δ ppm: 2.65(4H, dd, $J = 15.5Hz$, $2 \times CH_2COO$), 3.20(6H, s, $2 \times COOCH_3$), 3.42(3H, s, $COOCH_3$); ^{13}C -NMR(C_6D_6) δ ppm: 43.28($2 \times CH_2$), 51.3($2 \times COOCH_3$), 52.60($COOCH_3$), 73.64($\geq C-O$), 170.09($2 \times COOR$), 173.92(COOR)。与文献报道的IR、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR谱基本一致。[6~8]

熊果酸($C_{30}H_{48}O_8$, IV):白色粉末,mp282~284°C, Liebermann-Burchard反应阳性,IR光谱与对照品完全叠谱,与对照品共TLC R_f 值相同,IR、MS谱也与文献[9]一致,鉴定为熊果酸。

3-羟基-3-羧基戊二酸二甲酯($C_8H_{12}O_7$, V):白色柱状结晶(丙酮),mp93~94.5°C;元素分析,按 $C_8H_{12}O_7 \cdot H_2O$ 计算,理论值(%):C40.34, H5.925, 实际值(%):C40.10, H5.918; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3450(OH), 1745(COOR), 1720(COOH), 1445, 1380(CH_3 , CH_2), 1320, 1300, 1258, 1218(C-O, O-H); MS m/z (%): 221($M^+ + 1$, 100), 189(16), 175(44), 143(56), 101(10), 51(10); 1H -NMR($CDCl_3$ 或 CD_3OD) δ ppm: 2.90(4H, dd, $J = 15.5Hz$, $2 \times CH_2$), 3.69(6H, s, $2 \times CH_3$); ^{13}C -NMR($CDCl_3$ 或

CD_3OD) δppm : 42.34 ($2 \times \text{CH}_2$), 51.01 ($2 \times \text{CH}_3$), 72.32 ($\geq \text{C}-\text{O}$), 170.14 ($2 \times \text{COOR}$), 174.69 (COOH), 上述数据鉴定为3-羟基-3-羧基戊二酸二甲酯。

β -胡萝卜素 ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_6$, **V**): 无色粉末, mp 290~292°C。IR与对照品的红外谱完全重叠, R_f 值一致, 混合熔点不下降, 鉴定为 β -胡萝卜素。

3-羟基-3-甲酯基戊二酸 ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$, **VI**): 白色柱状结晶 (丙酮), mp 172~172.5°C; 元素分析, 按 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$ 计算, 理论值 (%): C 40.78, H 4.890, 实测值 (%): C 40.31, H 4.796; $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3430 (OH), 3260 (OH), 1760 (COOR), 1720 (COOH), 1450, 1360 (CH_3 , CH_2), 1245, 1195, 1150 ($\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$); MS m/z (%): 207 ($\text{M}^+ + 1$, 129), 189 (14), 147 (38), 143 (24), 129 (100), 110 (43), 87 (56); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO CD}_3$) δppm : 2.86 (4H, d d, $J = 15.7\text{Hz}$, $2 \times \text{CH}_2$), 3.71 (3H, s, CH_3), $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO CD}_3$)

δppm : 43.34 ($2 \times \text{CH}_2$), 52.72 (CH_3), 73.99 ($\geq \text{C}-\text{O}$), 171.74 (COOR), 174.44 ($2 \times \text{COOH}$)。上述数据鉴定为3-羟基-3-甲酯基戊二酸。

参 考 文 献

- 1 沈红梅, 等. 中成药, 1993, 15 (7): 35
- 2 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1986, 464
- 3 Sadtler Standard Grating Spectra, 1972, 74913
- 4 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987, 754
- 5 巢志茂, 等. 中国中药杂志, 1991, 16 (2): 97
- 6 Sadtler Standard Grating Spectra, 1972, 14230
- 7 Sadtler NMR Spectra, 1972, 14230
- 8 Sadtler C-13 Spectra, 1979, 6949
- 9 奥山惠美, 等. 生药杂志, 1983, 37 (1): 52

(1993-10-21收稿)

(上接第99页)

参 考 文 献

- 1 周新华. 沈阳药学院学报, 1984, 1 (3): 257
- 2 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1977, 933
- 3 刘念祖. 安徽医学, 1986, 7 (4): 36
- 4 刘崇铭, 等. 沈阳药学院学报, 1988, 5 (2): 110
- 5 刘崇铭, 等. 沈阳药学院学报, 1989, 6 (2): 95
- 6 于家琨, 等. 沈阳药学院学报, 1992, 9 (3): 200
- 7 于家琨, 等. 沈阳药学院学报, 1993, 10 (1): 55
- 8 刘崇铭, 等. 沈阳药学院学报, 1993, 10 (2): 137
- 9 刘崇铭, 等. 沈阳药学院学报, 1989, 6 (3): 176
- 10 刘崇铭, 等. 沈阳药学院学报, 1989, 6 (3): 181
- 11 于佩玉, 等. 沈阳药学院学报, 1987, 4 (2): 140
- 12 刘崇铭, 等. 沈阳药学院学报, 1987, 4 (2): 109
- 13 龚剑平, 等. 第一军医大学学报, 1992, 12 (3): 239
- 14 王红英, 等. 湖北医学院学报, 1990, 11 (2): 117
- 15 彭延古, 等. 中药药理与临床, 1993, 9 (6): 32
- 16 朱东亚, 等. 江苏医药, 1990, 16 (9): 513
- 17 张贵君, 等. 中国中药杂志, 1991, 16 (5): 302
- 18 周新华. 沈阳药学院学报, 1986, 3 (4): 297
- 19 董伟华, 等. 河南医科大学学报, 1991, 26 (2): 101
- 20 李 征, 等. 中医药学报, 1989 (6): 28
- 21 郑树熙. 江西中医药, 1989, 20 (6): 36
- 22 李复发. 中成药, 1990, 12 (11): 47
- 23 冯石松. 中医药学报, 1990 (4): 22
- 24 顾成中. 浙江中医杂志, 1987, 22 (8): 370
- 25 王明杰. 中医杂志, 1991, 32 (9): 56
- 26 王祖清. 中级医刊, 1987, 22 (7): 50
- 27 王保贤, 等. 浙江中医杂志, 1990, 25 (3): 114
- 28 李 侠, 等. 中医药学报, 1988 (4): 26
- 29 张贵君, 等. 中医药学报, 1990 (3): 39
- 30 张觉人. 中医杂志, 1986, 25 (8): 66

(1994-04-27收稿)