

光皮木瓜叶化学成分

郭庆丰, 陈林, 张伟, 康文艺*
(黄河科技学院, 郑州 450003)

[摘要] 目的:研究光皮木瓜 *Chaenomeles sinensis* 叶的化学成分。方法:通过各种色谱法对光皮木瓜叶的甲醇提取物二氯甲烷部位进行分离纯化,利用质谱和核磁共振等光谱技术鉴定化合物结构。结果:从中分离鉴定了 11 个化合物,分别为 10-廿九烷醇(1),植物醇(2), β -谷甾醇(3), (24*R*)24-ethyl-7 α -hydroperoxy-cholest-5-en-3 β -ol(4),硬脂酸(5),3 β , 27-dihydroxy-urs-12-ene(6),白桦脂酸(7),二十烷醇(8),熊果酸(9),2 α ,3 α ,19 α -三羟基乌索-12-烯-28-酸(10),2 α -羟基白桦脂酸(11)。结论:其中化合物 2,4,6,8 首次从该属中分离得到。

[关键词] 光皮木瓜; 结构鉴定; (24*R*) 24-ethyl-7 α -hydroperoxy-cholest-5-en-3 β -ol; 3 β , 27-dihydroxy-urs-12-ene

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)22-0045-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016220045

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160919.1042.020.html>

[网络出版时间] 2016-09-19 10:42

Chemical Constituents of Leaves of *Chaenomeles sinensis*

GUO Qing-feng, CHEN Lin, ZHANG Wei, KANG Wen-yi*
(Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450003, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical constituents from leaves of *Chaenomeles sinensis*. **Method:** The compounds were isolated from the dichloromethane portion of leaves of *C. sinensis*. The structures were elucidated by spectroscopic methods, such as NMR and EI-MS. **Result:** Eleven compounds were isolated and identified as 10-nonacosanol (1), trans-phytol (2), β -sitosterol (3), (24*R*) 24-ethyl-7 α -hydroperoxy-cholest-5-en-3 β -ol (4), stearic acid (5), 3 β , 27-dihydroxy-urs-12-ene (6), 3-epi-betulinic acid (7), eicosanol (8), ursolic acid (9), 2 α , 3 α , 19 α -trihydroxyursol-12-alkene-28-acid (10) and 2 α -hydroxy-betulinic acid (11). **Conclusion:** Among them, compounds 2, 4, 6 and 8 were isolated from *Chaenomeles* genus for the first time.

[Key words] *Chaenomeles sinensis*; structural evaluation; (24*R*) 24-ethyl-7 α -hydroperoxy-cholest-5-en-3 β -ol; 3 β , 27-dihydroxy-urs-12-ene

光皮木瓜为蔷薇科植物,别名海棠、土木瓜、榎楂及木梨,主要分布于我国陕西、山东、河南、安徽、江苏、浙江、湖北、江西以及广西等地,是一种具有药食两用和美容护肤价值的多用途植物^[1-2]。对光皮木瓜的记载始于《本草经集注》,其果实味酸、涩,性平,具有和胃舒筋,祛风湿,消痰止渴的功效。主

治吐泻转筋、风湿痹痛、咳嗽痰多、泄泻、痢疾、跌打伤痛、脚气水肿等。目前对光皮木瓜的化学成分研究主要有三萜类、有机酸类、黄酮类、甾体类、木脂素类等化合物^[3-4]。现代药理学研究表明,木瓜具有抗肿瘤、保肝、抑菌、强心、利尿、抗衰老、抗病毒和降血糖等多种生物活性^[5-7]。近年来对光皮木瓜的研

[收稿日期] 20151225(013)

[基金项目] 河南省科技厅重点科技攻关项目(152102310171);郑州市科技攻关项目(20150341);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B360011)

[第一作者] 郭庆丰, 硕士, 助教, 从事中药活性成分研究, Tel:0371-87540853, E-mail: guoqf.2008@163.com

[通讯作者] *康文艺, 博士, 教授, 硕士生导师, 从事中药活性成分及新药开发, Tel:0371-87540851, E-mail: kangwenyi@hotmail.com

究多集中于木瓜果实及枝条的药用和食用价值^[8-10],对木瓜叶的研究较少。为了探明光皮木瓜叶的化学成分,科学评价光皮木瓜的药用价值,综合利用木瓜资源,笔者对木瓜叶的化学成分进行了研究,从其甲醇提取物二氯甲烷部位中分离鉴定了 11 个化合物,分别为 10-廿九烷醇(1),植物醇(2), β -谷甾醇(3),(24*R*)24-ethyl-7 α -hydroperoxy-cholest-5-en-3 β -ol(4),硬脂酸(5),3 β , 27-dihydroxy-urs-12-ene(6),白桦脂酸(7),二十烷醇(8),熊果酸(9),2 α ,3 α ,19 α -三羟基乌索-12-烯-28-酸(10),2 α -羟基白桦脂酸(11),其中化合物 2,4,6 和 8 为首次从该属中分离得到。

1 材料

Avanced III 型 400 MHz 核磁共振仪(TMS 或氘代试剂残留峰做内标,瑞士 Bruker 公司);Thermo DSQ II 型气质联用仪,SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);N-1100D-W 型旋转蒸发器(东京理化器械株式会社);DLSB 型低温冷却循环泵(郑州国瑞仪器有限公司);80~100 目,200~300 目,GF254 及硅胶 H(青岛海洋化工厂);LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex,瑞士 GE Healthcare 公司);Silica gel 60(德国 merck 公司)。

光皮木瓜叶于 2011 年 9 月 30 日采集于河南省开封市河南大学校园内。经河南大学药学院李昌勤教授鉴定为蔷薇科植物光皮木瓜 *Chaenomeles sinensis* 的叶,标本见于河南大学中药研究所。

2 提取与分离

将河南光皮木瓜叶 6.7 kg 用甲醇提取 3 次,每次冷浸 3 d,减压回收甲醇,得到 597 g 总浸膏。经过 80~100 目硅胶柱色谱,分别以石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯和甲醇洗脱得到 4 个部分。将二氯甲烷部位提取物 30 g 进行硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(100:1~1:1)梯度洗脱,根据薄层色谱(TLC)检测结果得到 8 个流分(Fr.1~Fr.8),其中 Fr.1 经反复硅胶柱色谱得到化合物 1(20 mg)和 2(11 mg),Fr.2 经石油醚-乙酸乙酯(30:1,20:1,10:1)硅胶及凝胶柱色谱得到化合物 3(17 mg)和 4(8 mg),Fr.3 经凝胶柱色谱得化合物 5(26 mg),Fr.4 经石油醚-丙酮(30:1,20:1,10:1,1:1)硅胶柱色谱洗脱,然后反复硅胶柱色谱及重结晶得到化合物 6(3 mg),7(7 mg),8(2 mg),9(36 mg)。Fr.6 经凝胶柱色谱,得 Fr.6-1 和 Fr.6-2 两部分,其中 Fr.6-2 部分以二氯甲烷-乙酸乙酯(30:1,20:1,10:1)硅胶柱色谱洗脱得化合物 10(16 mg)和 11(15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末, EI-MS m/z 424 (M^+)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.58 (1H, br s, -CHOH), 0.88 (6H, t, J = 6.3 Hz, Me-1, 29), 1.43 (4H, m, H₂-9, 11), 1.25 [48H, m, -(CH₂)₆⁻, -(CH₂)₁₈⁻]。 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 14.1 (C-1, 29), 22.7 (C-2, 28), 25.7 (C-8, 12), 29.4 (C-26), 29.3 (C-4), 29.6~29.7 (C-5~25), 31.9 (C-27), 31.9 (C-3), 37.5 (C-9, 11), 72.0 (C-10)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[11-12],故该化合物鉴定为 10-廿九烷醇。

化合物 2 白色油状, EI-MS m/z 296 (M^+)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.41 (1H, t, J = 7.0 Hz, H-2), 4.15 (2H, d, J = 7.0 Hz, H₂-1), 1.99 (2H, t, J = 6.9 Hz, H₂-4), 1.67 (3H, s, CH₂-20), 1.25 [19H, m, -(CH)₃⁻, -(CH₂)₈⁻], 0.86 (12H, m, CH₃-16, 17, 18, 19)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 59.4 (C-1), 123.1 (C-2), 140.3 (C-3), 39.9 (C-4), 25.1 (C-5), 36.7 (C-6), 32.8 (C-7), 37.4 (C-8), 24.5 (C-9), 37.3 (C-10), 32.7 (C-11), 37.4 (C-12), 24.8 (C-13), 39.4 (C-14), 28.0 (C-15), 22.7, 22.6 (C-16, 17), 19.7 (C-18, 19), 16.2 (C-20)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[13],故该化合物鉴定为植物醇。

化合物 3 白色针晶,其与 β -谷甾醇对照品 TLC 检测 Rf 值对比一致,故该化合物鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 4 白色粉末, EI-MS m/z 446 (M^+)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.64 (1H, m, H-3), 5.72 (¹H, d, J = 3.7 Hz, H-6), 4.16 (¹H, m, H-7), 0.66 (3H, s, CH₃-18), 1.00 (3H, s, CH₃-19), 0.93 (3H, d, J = 6.4 Hz, CH₃-21), 0.85 (3H, d, J = 6.5 Hz, CH₃-26), 0.83 (3H, d, J = 6.5 Hz, CH₃-27), 0.87 (3H, t, J = 7.6 Hz, CH₃-29)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 37.4 (C-1), 31.4 (C-2), 71.4 (C-3), 42.2 (C-4), 148.9 (C-5), 119.9 (C-6), 78.5 (C-7), 36.8 (C-8), 49.1 (C-9), 37.1 (C-10), 20.9 (C-11), 39.0 (C-12), 43.6 (C-13), 42.3 (C-14), 24.4 (C-15), 28.2 (C-16), 55.6 (C-17), 11.3 (C-18), 18.2 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-

22), 26.0 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[14], 故该化合物鉴定为(24*R*) 24-ethyl-7 α -hydroperoxy-cholest-5-en-3 β -ol。

化合物 5 白色粉末, EI-MS m/z 284 (M^+)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.88 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, CH₃-18), 1.26 [28H, m, -(CH₂)₁₄], 1.63 (2H, dt, $J = 14.5$ Hz, $J = 7.2$ Hz, -CH₂CH₂COOH), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, -CH₂COOH)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 14.1 (C-18), 22.7 (C-17), 24.7 (C-3), 29.1 (C-4), 29.2 (C-15), 29.3 ~ 29.7 (C-5 ~ 14), 31.9 (C-16), 33.9 (C-2), 179.4 (C-1)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[15-16], 故该化合物鉴定为硬脂酸。

化合物 6 白色粉末, EI-MS m/z 442 (M^+)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.14 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-12), 0.80 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃-29), 0.93 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃-30), 3.53 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-27), 3.18 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-27), 3.20 (1H, m, H-3), 1.10 (3H, s, CH₃-28), 0.99 (3H, s, CH₃-24), 0.97 (3H, s, CH₃-23), 0.94 (3H, s, CH₃-26), 0.76 (3H, s, CH₃-25)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 38.8 (C-1), 29.8 (C-2), 79.0 (C-3), 39.4 (C-4), 54.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.9 (C-7), 40.0 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 26.0 (C-11), 125.1 (C-12), 138.7 (C-13), 38.0 (C-14), 30.6 (C-15), 23.3 (C-16), 42.1 (C-17), 55.2 (C-18), 39.4 (C-19), 38.8 (C-20), 27.3 (C-21), 35.2 (C-22), 28.1 (C-23), 16.8 (C-24), 15.7 (C-25), 15.6 (C-26), 69.9 (C-27), 17.3 (C-28), 21.3 (C-29), 23.3 (C-30)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[17], 故该化合物鉴定为3 β , 27-dihydroxy-urs-12-ene。

化合物 7 白色针晶, EI-MS m/z 456 (M^+)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.74 (1H, s, H-29a), 4.61 (1H, s, H-29b), 3.18 (1H, m, H-3), 0.76 (3H, s, CH₃-24), 0.83 (3H, s, CH₃-25), 0.94 (3H, s, CH₃-23), 0.97 (3H, s, CH₃-26), 1.27 (3H, s, CH₃-27), 1.69 (3H, s, CH₃-30)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 38.9 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.8 (C-4), 55.4 (C-

5), 18.3 (C-6), 34.4 (C-7), 40.7 (C-8), 50.6 (C-9), 37.2 (C-10), 20.9 (C-11), 25.5 (C-12), 38.4 (C-13), 42.5 (C-14), 30.6 (C-15), 32.2 (C-16), 56.3 (C-17), 46.9 (C-18), 49.3 (C-19), 150.4 (C-20), 29.7 (C-21), 37.0 (C-22), 28.0 (C-23), 15.3 (C-24), 16.0 (C-25), 16.1 (C-26), 14.7 (C-27), 179.7 (C-28), 109.7 (C-29), 19.4 (C-30)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[18-19], 故该化合物鉴定为白桦脂酸。

化合物 8 白色粉末, EI-MS m/z 298 (M^+)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.64 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, -CH₂OH), 0.88 (3H, t, $J = 6.3$ Hz, CH₃-20), 1.54 (2H, m, H₂-2), 1.25 [34H, br s, -(CH₂)₁₇]。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 63.1 (C-1), 32.8 (C-2), 25.7 (C-3), 29.3 ~ 29.7 (C-4 ~ 17), 31.9 (C-18), 22.7 (C-19), 14.1 (C-20)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[20-21], 故该化合物鉴定为二十烷醇。

化合物 9 白色针晶, EI-MS m/z 456 (M^+)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.27 (1H, m, $J = 3.5, 3.5$ Hz, H-12), 3.20 (1H, dd, $J = 8.9, 6.9$ Hz, H-3), 0.76 (3H, s, CH₃-24), 0.87 (3H, s, CH₃-25), 0.90 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, CH₃-29), 0.95 (3H, s, CH₃-23), 0.99 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, CH₃-30), 1.08 (3H, s, CH₃-26), 1.13 (3H, s, CH₃-27)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 38.9 (C-1), 27.0 (C-2), 78.9 (C-3), 38.6 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 33.0 (C-7), 39.5 (C-8), 47.8 (C-9), 37.0 (C-10), 23.3 (C-11), 125.5 (C-12), 138.1 (C-13), 42.0 (C-14), 28.0 (C-15), 24.2 (C-16), 47.5 (C-17), 52.8 (C-18), 39.2 (C-19), 38.7 (C-20), 30.6 (C-21), 36.8 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 23.5 (C-27), 180.5 (C-28), 17.0 (C-29), 21.1 (C-30)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[22], 故该化合物鉴定为熊果酸。

化合物 10 白色针晶, EI-MS m/z 488 (M^+)。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 5.32 (1H, br s, H-12), 3.95 (1H, d, H-3), 2.60 (1H, m, H-2), 3.18 (1H, m, H-2), 2.52 (1H, s, H-18), 0.95 (3H, d, $J = 9.6$ Hz, CH₃-30), 1.37 (3H, s), 1.31 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.01 (3H, s),

0.89 (3H, s), 0.80 (3H, s)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 41.7 (C-1), 65.87 (C-2), 78.7 (C-3), 38.0 (C-4), 47.9 (C-5), 17.9 (C-6), 33.7 (C-7), 39.9 (C-8), 46.8 (C-9), 38.1 (C-10), 23.3 (C-11), 128.0 (C-12), 138.7 (C-13), 41.1 (C-14), 27.8 (C-15), 25.7 (C-16), 47.9 (C-17), 53.7 (C-18), 72.3 (C-19), 41.4 (C-20), 25.2 (C-21), 37.6 (C-22), 28.2 (C-23), 21.0 (C-24), 15.2 (C-25), 16.2 (C-26), 23.5 (C-27), 180.9 (C-28), 25.9 (C-29), 15.5 (C-30)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[9], 故该化合物鉴定为 2α,3α,19α-三羟基乌索-12-烯-28-酸。

化合物 11 白色结晶, EI-MS *m/z* 472 (M⁺)。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 4.72 (1H, s, H-29a), 4.62 (1H, s, H-29b), 3.63 (1H, m, H-2), 3.18 (1H, m, H-2), 3.03 (1H, m, H-19), 2.91 (1H, d, *J*=9.6 Hz, H-3), 1.72 (3H, s, CH₃-30), 1.03 (3H, s), 1.01 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.80 (3H, s)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 48.0 (C-1), 68.4 (C-2), 83.1 (C-3), 39.1 (C-4), 55.5 (C-5), 18.1 (C-6), 34.1 (C-7), 40.6 (C-8), 50.6 (C-9), 38.3 (C-10), 20.8 (C-11), 25.5 (C-12), 38.1 (C-13), 42.3 (C-14), 29.4 (C-15), 32.0 (C-16), 56.1 (C-17), 49.1 (C-18), 47.1 (C-19), 150.6 (C-20), 30.3 (C-21), 36.7 (C-22), 27.7 (C-23), 15.8 (C-24), 15.3 (C-25), 16.5 (C-26), 13.7 (C-27), 178.7 (C-28), 108.7 (C-29), 18.2 (C-30)。以上物理性质和波谱数据与文献对照基本一致^[18], 故该化合物鉴定为 2α-羟基白桦脂酸。

[参考文献]

[1] 李琼, 刘乐全, 徐怀德, 等. 光皮木瓜中有机酸成分研究[J]. 西北农业学报, 2008, 17(1): 207-210.
[2] 徐雪, 张丽霞. 光皮木瓜新梢主要生化成分及其年变化规律的研究[J]. 山东农业科学, 2013, 45(7): 46-49.
[3] 张冬松, 高慧媛, 吴立军. 光皮木瓜的化学成分药理活性及临床研究进展[J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(11): 721-726.
[4] 张丹, 李丹, 朱小峰, 等. 木瓜抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(15): 130-133.

[5] Sancheti S, Sancheti S, Seo S Y. Antidiabetic and antiacetylcholinesterase effects of ethyl acetate fraction of *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne fruits in streptozotocin-induced diabetic rats [J]. *Exp Toxicol Pathol*, 2013, 65(1): 55-60.
[6] 史亚歌, 刘拉平. 光皮木瓜挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 西北农业学报, 2005, 14(3): 163-166.
[7] 纪学芳, 徐怀德, 刘运潮, 等. 光皮木瓜黄酮和多糖降血脂与抗氧化作用研究[J]. 中国食品学报, 2013(9): 1-7.
[8] 周广芳, 赵峰, 孙岩, 等. 光皮木瓜果实中香气成分的 GC-MS 分析[J]. 分析实验室, 2008, 27(8): 25-28.
[9] 高慧媛, 吴斌, 李文, 等. 光皮木瓜的化学成分 II [J]. 中国天然药物, 2004, 2(6): 351-353.
[10] 张婷, 糜漫天, 唐勇, 等. 光皮木瓜多酚类的提取和清除 DPPH 的抗氧化活性[J]. 营养学报, 2007, 29(5): 485-489.
[11] 郭学敏, 洪永福, 章玲, 等. 皱皮木瓜化学成分的研究[J]. 中草药, 1997, 28(10): 584-585.
[12] 孙晓飞, 王淑萍. 月腺大戟化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1999, 24(4): 226-227.
[13] 徐娟华, 卢启洪, 赵昱. 绿藻孔石莼脂类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(15): 1536-1538.
[14] Greca M D, Fiorentino A, Molinaro A, et al. Hydroperoxysterols in *Arum italicum* [J]. *Nat Prod Lett*, 1994, 5(1): 7-14.
[15] 孙连娜, 陈万生, 陶朝阳, 等. 泽兰化学成分的研究 (I) [J]. 第二军医大学学报, 2004, 25(9): 1029-1030.
[16] 张庆英, 吴刚, 刘寿养, 等. 生藤中新甾体皂苷衍生物的结构鉴定[J]. 中草药, 2002, 33(1): 6-8.
[17] Siddiqui B S, Begum S. Two triterpenoids from the leaves of *Plumeria obtusa* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(6): 1111-1115.
[18] 高慧媛, 吴立军, 黑柳正典. 光皮木瓜的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2003, 1(2): 82-84.
[19] 孙佳明, 杨峻山. 破骨风化学成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(7): 489-491.
[20] 刁义平, 束晓云, 唐于平. 槐叶化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(6): 89-92.
[21] 王玲玲, 刘斌, 石任兵. 荷叶的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(3): 416-419.
[22] 杨秀伟, 赵静. 蓝萼香茶菜化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 490-493.

[责任编辑 邹晓翠]