

DOI:10.3724/SP.J.1008.2009.01195

## 皱皮木瓜的化学成分研究 II

杨颖博<sup>1,2</sup>, 李霞<sup>1,3</sup>, 杨琦<sup>1,3</sup>, 吴志军<sup>3</sup>, 孙连娜<sup>1\*</sup>

1. 第二军医大学药学院生药学教研室, 上海 200433

2. 吉林农业大学中药材学院, 长春 130118

3. 第二军医大学长征医院药学部, 上海 200003

**[摘要]** **目的:** 研究皱皮木瓜的化学成分。**方法:** 利用多种色谱法对皱皮木瓜的化学成分进行系统研究, 并根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。**结果:** 从皱皮木瓜的乙酸乙酯萃取部位分离鉴定了 9 种化合物, 分别为绿原酸甲酯(I), 5-O-咖啡酰基-奎宁酸丁酯(II), 奎宁酸丁酯(III), 5-羟甲基-2-糠醛(IV), 三十烷酸(V), (-)-表儿茶素(VI), 7,8-二羟基香豆素(VII), 3,4-二羟基苯甲酸乙酯(VIII), 原儿茶酸(IX)。**结论:** 化合物 III~VIII 均为从本属植物中首次分离得到。

**[关键词]** 木瓜属; 皱皮木瓜; 化学成分**[中图分类号]** R 284.1**[文献标志码]** A**[文章编号]** 0258-879X(2009)10-1195-04Studies on chemical constituents of *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai (II)YANG Ying-bo<sup>1,2</sup>, LI Xia<sup>1,3</sup>, YANG Qi<sup>1,3</sup>, WU Zhi-jun<sup>3</sup>, SUN Lian-na<sup>1\*</sup>

1. Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

2. College of Traditional Herbal Medicine, Jilin Agricultural University, Changchun 130118

3. Department of Pharmacy, Changzheng Hospital, Second Military Medical University, Shanghai 200003

**[ABSTRACT]** **Objective:** To investigate the chemical constituents of *Chaenomeles speciosa*. **Methods:** The chemical constituents of *Chaenomeles speciosa* was analyzed by various chromatographic methods. The structures of the compounds were identified based on physicochemical properties and spectral data. **Results:** Nine compounds were obtained from the ethyl acetate fraction of *C. speciosa* and were identified as methyl chlorogenate (I), 5-O-caffeoyl quinic acid butyl ester (II), quinic acid butyl ester (III), 5-hydroxymethyl-furan-2-carbaldehyde (IV), triacontanoic acid (V), (-)-epicatechin (VI), 7,8-dihydroxy-coumarin (VII), protocatechuic acid ethyl ester (VIII), and protocatechuic acid (IX). **Conclusion:** Compounds III-VIII have been obtained from this genus for the first time.

**[KEY WORDS]** *Chaenomeles*; *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai; chemical constituent

[Acad J Sec Mil Med Univ, 2009, 30(10):1195-1198]

皱皮木瓜为蔷薇科木瓜属植物贴梗海棠 *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai 的干燥成熟果实, 主要分布于华东、华中及西南各地。味酸, 性温, 具有舒筋活络、和胃化湿的功效, 主治风湿痹痛、肢体酸重、筋脉拘挛、吐泻转筋、脚气水肿等症, 临床主要用于治疗腰酸腿痛、霍乱、风湿性关节炎、四肢转筋、大吐泻、脚气水肿等疾病<sup>[1-2]</sup>。陈洪超等<sup>[3]</sup>对皱皮木瓜的乙醇提取物进行了化学成分的研究, 从中分离得到了二十九烷-10-醇、 $\beta$ -谷甾醇、齐墩果酸、槲儿茶素、乌苏酸和齐墩果酸混合物、 $\beta$ -胡萝卜苷、莽草

酸和奎尼酸等 8 种化合物。尹凯等<sup>[4]</sup>对皱皮木瓜的乙醇提取物乙酸乙酯萃取部位进行了化学成分的研究, 从中分离鉴定出齐墩果酸、白桦酸、3-O-乙酰槲模酸、绿原酸乙酯、原儿茶酸、没食子酸、曲酸等 7 种化合物。洪永福等<sup>[5]</sup>采用气相色谱-质谱分析与比较了 3 种木瓜的乙醚提取部位的化学成分, 从皱皮木瓜中分离鉴定出 40 种化合物。本实验针对课题组木瓜新药开发研究工作的需要, 对皱皮木瓜的乙醇提取物进行了系统的化学成分研究, 通过硅胶柱色谱、制备薄层色谱、高效液相色谱等多种分离手

**[收稿日期]** 2009-04-15**[接受日期]** 2009-05-31**[基金项目]** 上海市科委中药现代化专项资助项目(06DZ19715-2). Supported by Fund for Modernization of Traditional Chinese Herbs of Shanghai Science and Technology Committee(06DZ19715-2).**[作者简介]** 杨颖博, 硕士生, E-mail: yyb\_chevy@126.com

\* 通讯作者(Corresponding author). Tel: 021-81871308, E-mail: sssnmr@yahoo.com.cn

段,分离得到9种化合物,利用理化性质和波谱学分析方法并与文献数据相比较,鉴定其结构分别为绿原酸甲酯(I)、5-O-咖啡酰基-奎宁酸丁酯(II)、奎宁酸丁酯(III)、5-羟甲基-2-糠醛(IV)、三十烷酸(V)、(-)-表儿茶素(VI)、7,8-二羟基香豆素(VII)、3,4-二羟基苯甲酸乙酯(VIII)、原儿茶酸(IX)。其中化合物III~VIII均为从本属植物中首次分离得到。

## 1 材料和仪器

皱皮木瓜干燥成熟果实于2006年6月购自山东临沂,经第二军医大学药学院张汉明教授鉴定为蔷薇科植物贴梗海棠 *C. speciosa* (Sweet) Nakai 的果实,标本存放于第二军医大学药学院生药学教研室标本室。

熔点测定用日本 Yanaco 显微熔点测定仪(未校正);NMR 测定用 Bruker speckospin AC-600P 核磁共振仪;ESI-MS 测定用安捷伦 6410 LC-MS-MS 质谱仪。柱层析用硅胶 H(200~300 目)和薄层层析用硅胶 GF254 均为青岛海洋化工厂生产;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;ODS RP-C<sub>18</sub> 为 Merck 公司出品;HPTLC 板为烟台市化工研究院产品;试剂均为分析纯。

## 2 方法和结果

**2.1 化学成分的提取和分离、纯化** 取山东临沂产皱皮木瓜 9 kg 粉碎,30%乙醇浸泡渗漉提取,收集渗漉液,减压回收乙醇,得浸膏 1 870 g,浸膏用水溶后,除去沉淀,上清液依次用乙酸乙酯、正丁醇进行萃取,得两种萃取部位分别为 162.5 g、289.6 g,萃取部位经反复硅胶柱色谱、制备薄层色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及 HPLC 等分离手段进行成分分离,得化合物 I (28 mg), II (11 mg), III (14 mg), IV (16 mg), V (41 mg), VI (78 mg), VII (17 mg), VIII (10 mg) 和 IX (63 mg)。

**2.2 化合物的结构鉴定** 化合物 I:咖啡色无定形粉末, m. p. 208~210°C;ESI-MS 显示了准分子离子峰  $m/z$ :369[M+H]<sup>+</sup>,得到相对分子量 368,结合 NMR 数据,推测分子式 C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 6.09(1H, d,  $J$  = 16.2 Hz)、7.37(1H, d,  $J$  = 15.6 Hz) 显示为反式烯氢, 6.77(1H, d,  $J$  = 8.4 Hz)、6.96(1H, m) 和 7.03(1H, d,  $J$  = 1.8 Hz) 显示为苯环上 ABX 型的邻、间位三取代氢信号, 3.16(1H, s)、3.87(1H, m) 和 5.01(1H, m) 显示

3 组单氢信号, 1.790(2H×2, m) 显示 2 组-CH<sub>2</sub>-。<sup>13</sup>C-NMR(600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 76.0(C-1), 35.2(C-2), 70.8(C-3), 70.4(C-4), 70.0(C-5), 38.8(C-6), 174.6(C-7), 51.9(C-8), 166.4(C-1'), 114.8(C-2'), 144.9(C-3'), 126.0(C-4'), 115.2(C-5'), 145.9(C-6'), 148.5(C-7'), 116.1(C-8'), 121.6(C-9')。通过文献检索,化合物 I 的 NMR 数据与文献<sup>[6]</sup>报道的 methyl chlorogenate 基本一致,化合物 I 被鉴定为绿原酸甲酯(图 1)。

化合物 II:淡黄色无定形粉末, m. p. 120~122°C。ESI-MS 显示了准分子离子峰  $m/z$ :411[M+H]<sup>+</sup>,结合 NMR 数据,推测分子式 C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 4.08(2H, m) 显示出连氧仲氢的信号, 1.61(2H, m)、1.35(2H, m) 显示出 2 组直链仲氢信号, 0.90(3H, t,  $J$  = 7.2 Hz) 显示端甲基氢信号。<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 65.19(C-8) 显示为一个连氧仲碳信号, 30.46(C-9)、18.92(C-10) 显示 2 组支链仲碳信号, 12.81(C-11) 显示为端甲基碳信号。化合物 II 的其他化学位移与化合物 I 的<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 及 DEPT 谱图谱基本相似。通过文献检索,化合物 II 的 NMR 数据与文献<sup>[6]</sup>报道的 5-O-cafeoyl quinic acid butyl ester 基本一致,化合物 II 被鉴定为 5-O-咖啡酰基-奎宁酸丁酯(图 1)。

化合物 III:淡黄色粉末(甲醇), m. p. 121~122°C。ESI-MS 显示了准分子离子峰  $m/z$ :247[M-H]<sup>-</sup>,结合 NMR 数据,推测分子式 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.08(2H, m, H-2), 3.74(1H, m, H-3), 3.45(1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-4), 3.74(1H, m, H-5), 2.08(2H, m, H-6), 4.14(2H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H-8), 1.62(2H, m, H-9), 1.35(2H, m, H-10), 0.92(2H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H-11)。<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 76.20(C-1), 37.39(C-2), 70.87(C-3), 76.52(C-4), 70.87(C-5), 37.39(C-6), 174.78(C-7), 66.10(C-8), 30.71(C-9), 19.23(C-10), 13.88(C-11)。通过文献检索,化合物 III 的 NMR 数据与文献<sup>[7]</sup>报道的 quinic acid butyl ester 基本一致,化合物 III 被鉴定为奎宁酸正丁酯(图 1)。

化合物 IV:淡黄色粉末, m. p. 248~249°C。ESI-MS 显示了准分子离子峰  $m/z$ :291[M+H]<sup>+</sup>,结合 NMR 数据,推测分子式 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 177.95(C-1) 提示有羰基的存在, 161.0(C-5), 152.6(C-2), 123.1(C-3), 110.2(C-4)

提示有两个双键,且 161.0 和 152.6 都连有吸电子基团,由于不饱和度为 4,还可能存在环状结构,可以推断出结构为取代的呋喃构型。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 7.21(1H, d,  $J$  = 3.6 Hz)和 6.51(1H, d,

$J$  = 3.6 Hz)确定为呋喃环上的两个邻位氢,4.70(2H, s)为连氧的 OCH<sub>2</sub>-。以上数据和文献<sup>[8]</sup>报道的数据一致,确定为 5-羟甲基-2-糠醛(5-hydroxymethylfurfural, 图 1)。

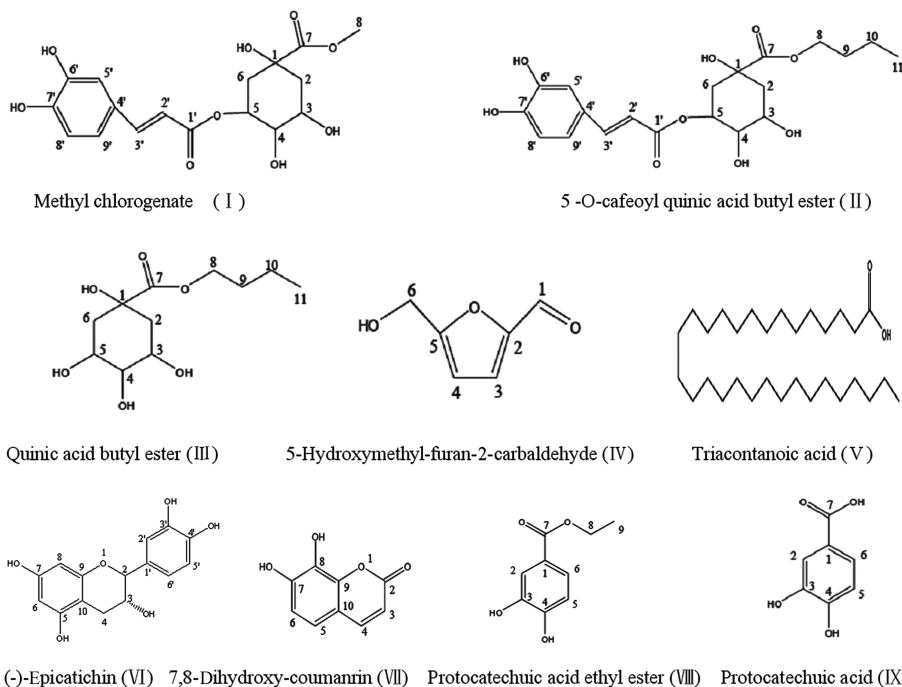


图 1 化合物 I ~ IX 结构式

Fig 1 Chemical structures of compounds I - IX

化合物 V: 白色粉末(石油醚-乙酸乙酯), m. p. 78 ~ 80°C。ESI-MS 显示了准分子离子峰  $m/z$ : 453.2[M+H]<sup>+</sup>、451.5[M-H]<sup>-</sup>, 结合 NMR 数据, 推测分子式 C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 2.357(2H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H-2), 1.645(2H, m,  $J$  = 7.2 Hz, H-3), 1.266(2H × 26, H-4 ~ H-29), 0.891(3H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H-30)。经硅胶薄层析后, 斑点在 254 nm 紫外灯下无荧光, 遇碘蒸气显黄色, 10% 硫酸乙醇溶液喷雾后 105°C 烤板显黑色, 其 R<sub>f</sub> 值与三十烷酸标准品的 R<sub>f</sub> 值一致。通过文献检索, 化合物 V 的 NMR 数据与文献<sup>[9]</sup>报道的 triacontanoic acid 基本一致, 化合物 V 被鉴定为三十烷酸(图 1)。

化合物 VI: 白色粉末(甲醇), m. p. 248 ~ 249°C。ESI-MS 显示了准分子离子峰  $m/z$ : 291[M+H]<sup>+</sup>, 结合 NMR 数据, 推测分子式 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 4.877(1H, H-2), 4.473(1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-3), 2.651(2H, m, H-4), 5.682(1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-6)、5.886(1H, d,  $J$  = 2.4

Hz, H-8), 6.715(1H, m, H-2'), 6.675(1H, m, H-5'), 6.688(1H, m, H-6'); <sup>13</sup>C NMR(150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 157.24(C-5), 156.35(C-7), 156.05(C-8 $\alpha$ ), 144.74(C-3', 4'), 130.54(C-1'), 118.27(C-6'), 114.99(C-5'), 114.46(C-2'), 98.98(C-4 $\alpha$ ), 95.05(C-8), 93.79(C-6), 80.91(C-2), 66.24(C-3), 27.73(C-4)。通过文献检索, 化合物 VI 的 NMR 数据与文献<sup>[10]</sup>报道的(-)-epicaticchin 基本一致, 化合物 VI 被鉴定为(-)-表儿茶素(图 1)。

化合物 VII: 无色针晶(乙醇), m. p. 256 ~ 257°C; ESI-MS 显示了准分子离子峰  $m/z$ : 177[M-H]<sup>-</sup>, 结合 NMR 数据, 推测分子式 C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>OD): 7.89(1H, d,  $J$  = 9.5 Hz), 6.18(1H, d,  $J$  = 9.5 Hz) 显示为 2 个顺式烯氢信号, 7.01(1H, d,  $J$  = 8.5 Hz), 6.80(1H, d,  $J$  = 8.5 Hz), 显示 2 个苯环上的烯氢。<sup>13</sup>C NMR(CD<sub>3</sub>OD): 163.0(C-2) 显示出 1 个羰基季碳, 149.6(C-9), 145.0(C-7), 143.7(C-8), 118.8(C-5), 112.4(C-10), 112.0(C-6) 显示了一组苯环上的碳信号, 其不饱和度为 7, 证明可能是香豆

素类化合物。通过文献检索,化合物Ⅶ的 NMR 数据与文献<sup>[11]</sup>报道的 7,8-dihydroxy-coumanrin 基本一致,化合物Ⅶ被鉴定为 7,8-二羟基香豆素(图 1)。

化合物Ⅷ:无色结晶性粉末,三氯化铁试剂反应呈绿色,提示分子中含有酚羟基。ESI-MS 显示了准分子离子峰  $m/z$  181 $[M-H]^-$ ,结合 NMR 数据,推测分子式  $C_9H_{10}O_4$ 。<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.41 (1H, d,  $J=2$  Hz), 7.40 (1H, dd,  $J=2.8$  Hz), 6.79 (1H, d,  $J=8$  Hz), 4.29 (dd,  $J=7, 14$  Hz, 2H), 1.25 (3H)。<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 168.4 (C=O), 151.6 (C-4), 146.2 (C-3), 123.6 (C-6), 122.9 (C-1), 117.4 (C-5), 115.8 (C-2), 61.7 (-O-CH<sub>2</sub>), 14.64 (CH<sub>3</sub>)。以上数据和文献<sup>[12]</sup>报道的数据一致,因此确定为 3,4-二羟基苯甲酸乙酯(proto-catechuic acid ethyl ester, 图 1)。

化合物Ⅸ:无色针状结晶, m. p. 198~200°C, 三氯化铁试剂反应呈绿色,提示分子中含有酚羟基。ESI-MS 显示了准分子离子峰  $m/z$ : 155.1 $[M+H]^+$ 、169.1 $[M+Na]^+$ 、153.1 $[M-H]^-$ ,结合 NMR 数据,推测分子式  $C_7H_6O_4$ 。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.326 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2), 7.27 (1H, dd,  $J=8.2, 2.0$  Hz, H-6), 6.763 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5);<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 167.29 (CO), 149.99 (C-4), 144.87 (C-3), 121.89 (C-6), 121.67 (C-1), 116.56 (C-2), 115.15 (C-5)。通过文献检索,化合物Ⅸ的 NMR 数据与文献<sup>[13]</sup>报道的 protocatechuic acid 基本一致,化合物Ⅸ被鉴定为原儿茶酸(图 1)。

### 3 讨论

本实验从皱皮木瓜的乙酸乙酯萃取部位进行了化学成分的系统分离,分离鉴定了 9 种化合物。其

中化合物Ⅲ~Ⅷ均为从本属植物中首次分离得到。对所得到的单体化合物的活性测试工作正在进行。

### [参考文献]

- [1] 中华本草编辑委员会. 中华本草[M]. 第四卷. 上海: 科学技术出版社, 1999: 111.
- [2] 吴虹, 魏伟, 吴成义. 木瓜化学成分及药理活性的研究[J]. 安徽中医学院学报, 2004, 23: 62-64.
- [3] 陈洪超, 丁立生, 彭树林, 廖循. 皱皮木瓜化学成分的研究[J]. 中草药, 2005, 36: 30-31.
- [4] 尹凯, 高慧媛, 李行诺, 吴立军. 皱皮木瓜的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23: 760-763.
- [5] 洪永福, 孙连娜, 郭学敏, 郭美丽, 李医明. 三种木瓜的乙醚提取部位的气相色谱-质谱分析[J]. 第二军医大学学报, 2000, 21: 749-752.  
Hong Y F, Sun L N, Guo X M, Guo M L, Li Y M. GC-MS analysis of ether extracts from three species of *Chaenomeles* fruits [J]. Acad J Sec Mil Med Univ, 2000, 21: 749-752.
- [6] Deyama T, Ikama T, Kitagawa S. The constituents of *Eucommia ulmoides* Oliv. V. Isolation of dihydroxydehydrodicoumaryl alcoholisomers and phenolic compounds[J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35: 1785-1789.
- [7] 柴兴云, 窦静, 贺清辉, 李萍. 山银花中酚酸类成分研究[J]. 中国天然药物, 2004, 11: 339-340.
- [8] 杨虹, 俞桂新, 王涛涛, 胡之璧. 半夏的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2007, 42: 99-101.
- [9] 郭澄, 郑清明, 郑汉臣. 元宝草的化学成分研究[J]. 药学服务与研究, 2005, 5: 341-344.
- [10] 丁丽, 王敏, 赵俊, 杜连祥. 荔枝核化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(Suppl): 45-47.
- [11] 田尚衣, 魏春雁, 周道玮, 冯娜, 潘睿. 高效液相色谱法测定瑞香狼毒根、茎、叶、花中 7,8-二羟基香豆素的含量[J]. 分析化学, 2004, 32: 1627-1630.
- [12] 李占林, 李锐, 李宁, 李文, 沙沂. 文冠果果壳的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22: 271-272.
- [13] 邵萌, 杨跃辉, 高慧媛, 吴斌, 王立波, 吴立军. 金荞麦中的酚酸类成分[J]. 中国中药杂志, 2005, 30: 1591-1593.

[本文编辑] 尹茶