

皱皮木瓜化学成分的研究

第二军医大学药学院(上海 200433) 郭学敏* 洪永福 章玲** 刘明珠

摘要 从皱皮木瓜中分得 4 个单体化合物,由其理化性质和波谱数据分别鉴定为 10-廿九烷醇、 β -谷甾醇、齐墩果酸、 β -谷甾醇- β -D-葡萄糖甙。

关键词 皱皮木瓜 10-廿九烷醇 齐墩果酸 β -谷甾醇

皱皮木瓜为蔷薇科木瓜属植物贴梗海棠 *Chaenomeles lagenaria* (Loisel) Koidz 的果实。味酸、温,入肝、脾经,有平肝和胃,去湿舒筋的功效。临床用以治疗吐泻转筋,湿痹,脚气,水肿,痢疾等疾病。对皱皮木瓜进行的化学成分研究表明^[1,2],其中含有苹果酸、酒石酸、柠檬酸、抗坏血酸、齐墩果酸以及黄酮类、鞣质、皂甙等成分。作为对木瓜进行系统研究的一部分,作者报道从皱皮木瓜中分离并已鉴定的 4 个单体化合物。

1 仪器和材料

熔点用日本 Yanaco 显微熔点测定仪测定(未校正);红外光谱用日立 270-50 型红外分析仪测定;质谱用 JMS-D300 型质谱仪测定;旋光度用上海物理光学仪器厂 WZZ-1 型自动指示旋光仪测定;¹H-NMR 和 ¹³C-NMR-DEPT 用 Bruker Spectrospin AC-300P 型核磁共振仪测定。柱层析和薄层层析用硅胶 H、HF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂生产。原料药材购自安徽亳州。

2 提取分离

皱皮木瓜共 1 kg,以 80%乙醇冷浸 3 次,共 45 d。浸出液减压浓缩,浓缩液放置后析出大量沉淀。沉淀充分干燥后,取 24 g 上硅胶 H 柱层析,以苯-乙酸乙酯 95:5~0:1 梯度洗脱,共得 6 个流份(Fr. I~Fr. VI)。Fr. I 再上硅胶柱层析,以石油醚-乙醚(8:

2)洗脱,得化合物 I~III,Fr. II 以 MeOH 重结晶,得 IV;Fr. IV 上硅胶柱层析,苯-EtOAc 9:1~7:3 梯度洗脱,得 V~VII;Fr. VI 浓缩后析出之沉淀,以 MeOH 多次处理,得 VIII。

3 鉴定

I:白色结晶性粉末(石油醚),mp82℃~84℃。元素分析 C₂₉H₆₀O,计算值(%):C 82.08, H 14.15;实测值(%):C 82.13, H 14.62。IR ν (KBr)cm⁻¹:3 325(-OH),2 925,2 850,1 478,1 130,720(脂肪链,n>4)。¹H-NMR(C₅D₅N,ppm) δ :0.86(t,J=3.3 Hz,2 $\times$ CH₃),1.26(42 H,br,CH₂),1.65(10 H,br,CH₂),3.90(1 H,br,C₁₀-H)。¹³C-NMR(C₅D₅N,ppm) δ :14.24(C₁,29),22.91(C₂,28),26.41(C₃,12),25.98(C₄,26),29.97(C₅,15),30.24(C_{6,7},13,14),38.53(C₉,11),70.97(C₁₀)。EI-MS(m/z):406(M⁺-H₂O),297,157,139,125,111,97,85,83,71,69,57,55,43,41。以上理化与波谱数据与文献报道结果一致^[3,4],故此化合物鉴定为 10-廿九烷醇(10-nonacosanol)。

IV:无色片状结晶(MeOH),mp141℃~143℃。Libermann-Burchard 反应阳性,可使 Br₂-冰 HAc 溶液褪色。元素分析 C₂₉H₅₀O,计算值(%):C 83.99, H 12.15;实验值(%):C 83.91, H 12.51。IR ν (KBr)cm⁻¹:3 450(-OH),2 950,2 875,1 470,1 380,1 060,960。

* Address: Guo Xuemin, College of Pharmacy, The Second Military University, Shanghai

** 第二军医大学基础部 523 药物研究室

郭学敏,男,1989 年毕业于第二军医大学药学院,1991~1994 年于第二军医大学药学院获天然药物化学专业硕士学位。此后在该校中药药研究室工作,现为讲师,主要从事中草药活性成分的研究。先后开发的工作有:“猫爪草化学成分的研究”、“皱皮木瓜化学成分的研究”和“接骨木影响骨质代谢活性成分的研究”等。现在中科院上海生命科学研究中攻读分子生物学博士学位。

$[\alpha]_D^{38}(C_1, 0.11, CHCl_3)$ 。EI-MS(m/z): 414 (M^+), 396, 381, 329, 273, 255, 231, 213, 159, 81, 69, 55。在高效薄层层析板上与 β -谷甾醇标准品对照,其 R_f 值一致。综合以上分析结果,此化合物鉴定为 β -谷甾醇(β -sitostrol)。

V: 无色针状结晶(MeOH), mp 290 $^{\circ}C$ ~ 300 $^{\circ}C$ 。Libermann-Burchard 反应阳性。IR(ν (KBr) cm^{-1}): 3 450(-OH), 2 960, 2 875, 1 705(-COOH), 1 584, 1 475, 1 390, 1 370, 930。EI-MS(m/z): 456 (M^+), 440 ($M^+ - CH_3 - H$), 438 ($M^+ - H_2O$), 423 ($M^+ - CH_3 - H_2O$), 410 ($M^+ - HCOOH$), 248 (a), 207 (b), 203(a-COOH), 189(a- CH_2COOH , b- $H - H_2O$), 133(a^3), 105, 81, 69, 55。 1H -NMR(C_5D_5N , ppm) δ : 5.45 ($C_{12}-H$), 5.16 (C_3-OH), 3.47(t, $J=7.8$ Hz, C_3-H), 3.3(dd, $J=4.5, 13.9$ Hz, $C_{12}-H$), 1.30(s, CH_3), 1.20(s, CH_3), 1.04(s, CH_3), 1.02(s, CH_3), 0.97(s, CH_3), 0.91(s, CH_3), 0.86(s, CH_3)。 ^{13}C -NMR-DEPT(C_5D_5N , ppm) δ : 15.5 ($C_{25}-CH_3$), 16.5 ($C_{24}-CH_3$), 17.4 ($C_{26}-CH_3$), 18.8 (C_6-CH_2), 23.7 ($C_{11,16}-CH_2$, $C_{30}-CH_3$), 26.1 ($C_{27}-CH_3$), 28.1 (C_2-CH_3), 28.3 ($C_{15}-CH_2$), 28.8 ($C_{23}-CH_3$), 30.9 ($C_{20}-C$), 33.2 ($C_{7,22}-CH_2$, $C_{29}-CH_3$), 34.2 ($C_{21}-CH_2$), 37.4 ($C_{10}-C$), 38.9 (C_1-CH_2), 39.4 (C_4-C), 39.7 (C_8-C), 42.0 ($C_{18}-CH$), 42.2 ($C_{14}-C$), 46.4 ($C_{19}-CH_2$), 39.4 (C_4-C), 39.7 (C_8-C), 42.0 ($C_{18}-CH$), 42.2 ($C_{14}-C$), 46.5 ($C_{19}-CH_2$), 46.7 ($C_{17}-C$), 48.1 (C_9-CH), 55.8 (C_5-CH), 78.1 (C_3-CH), 122.5 ($C_{12}-CH$), 144.8 ($C_{13}-C$), 180.1 ($C_{28}-COOH$)。以上数据与文献报

道^[5,6]一致,故此化合物鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid)。

VII: 白色粉末(MeOH), mp 291 $^{\circ}C$ ~ 293 $^{\circ}C$ (dec.), IR(ν (KBr) cm^{-1}): 3 600 ~ 3 200, 1 150 ~ 1 000。FAB-MS(m/z): 600 ($M^+ + Na + H$), 616 ($M^+ + K + H$)。酸水解得甙元,为片状结晶(MeOH), mp 141 ~ 143 $^{\circ}C$ 。EI MS(m/z): 414, 396, 381, 329, 273, 255, 231, 213, 159, 81, 69, 55。IR, MS 谱与 V 一致。糖部分经层析鉴定, $R_f = 0.55$ (纸层析, $n-BuOH-C_5H_5N-H_2O$ 10 : 3 : 3)^[7], 0.22 (薄层层析, 0.3 mol/L NaH_2PO_4 溶液铺板, $n-BuOH-C_5H_5N-H_2O$ 8 : 4 : 3)^[8]。与葡萄糖标准品对照 R_f 值一致。VII 鉴定为 β -谷甾醇- β -D-葡萄糖甙(β -sitosterol- β -D-glucoside)。

致谢: 原植物样品由本院生药教研室乔传卓教授鉴定。元素分析、红外光谱、核磁共振谱由本院精密仪器室徐卫明、王勇和杨根金代测。质谱由上海商品进出检验局质谱室代测。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1977. 349
- 2 罗景方. 中草药, 1983, 14(11): 48
- 3 罗士德. 等. 药学报, 1982, 17(9): 699
- 4 Vigar U A, et al. Phytochemistry, 1987, 26(3): 793
- 5 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用. 北京: 人民卫生出版社, 1991. 320
- 6 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. 684
- 7 林启寿. 纸上色谱及其在中草药分析中的应用. 北京: 科学出版社, 1983. 143
- 8 中国科学院药物研究所. 薄层层离及其在中草药分析中的应用. 北京: 科学出版社, 1978. 426

(1996-09-10 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Common Floweringquince (*Chaenomeles lagenaria*)

Guo Xuemin, Hong Yongfu, Zhang Ling, et al

Eight compounds were isolated from the fruit of *Chaenomeles lagenaria* (Loisel) Koidz. . On the basis of chemical reactions and spectral data, four of them were identified as 10-nonacosanol (I), β -sitosterol (IV), oleanolic acid (V) and β -sitosterol- β -D-glucoside.