

杨桃叶的化学成分研究

杨月^{1,2}, 谢海辉^{1,2*}

(1. 中国科学院华南植物园, 中国科学院华南农业植物分子分析与遗传改良重点实验室, 广东省应用植物学重点实验室, 广州 510650; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为阐明酢浆草科植物杨桃(*Averrhoa carambola*)的化学成分, 运用有机溶剂提取、萃取及多种色谱分离技术, 从其叶中分离得到 11 个化合物。经光谱分析, 分别鉴定为苯基 β -D-葡萄糖苷 (1)、3,4,5-三甲氧基苯基 β -D-葡萄糖苷 (2)、苄基 β -D-葡萄糖苷 (3)、2-苯乙基芸香糖苷 (4)、1-O-(3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酰)- β -D-葡萄糖 (5)、5-羟基麦芽酚 (6)、麦芽酚苷 (7)、麦芽酚 3-O-[6-O-(3-羟基-3-甲基-5-丁基戊二酰)]- β -D-葡萄糖苷 (8)、乙基 β -D-呋喃果糖苷 (9)、丁基 β -D-呋喃果糖苷 (10) 和鲨烯 (11)。化合物 8 是 1 个新的人工产物, 除化合物 2 和 3 外均为首次从杨桃属植物中得到。部分化合物与杨桃叶的抗炎、抗氧化和抗肿瘤作用相关。

关键词: 杨桃; 化学成分; 芳基糖苷; 麦芽酚糖苷; 烷基糖苷

doi: 10.11926/jtsb.4246

Chemical Constituents from the Leaves of *Averrhoa carambola*

YANG Yue^{1,2}, XIE Hai-hui^{1,2*}

(1. Key Laboratory of South China Agricultural Plant Molecular Analysis and Genetic Improvement, Guangdong Provincial Key Laboratory of Applied Botany, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To clarify the chemical constituents in the leaves of *Averrhoa carambola* (Oxalidaceae), eleven compounds were isolated by means of organic solvent extraction and fractionation as well as diverse chromatographic separation techniques. On the basis of spectroscopic data, their structures were identified as phenyl β -D-glucoside (1), 3,4,5-trimethoxyphenyl β -D-glucoside (2), benzyl β -D-glucoside (3), 2-phenethyl rutinoside (4), 1-O-(3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzoyl)- β -D-glucose (5), 5-hydroxymaltol (6), maltol β -D-glucoside (7), maltol 3-O-[6-O-(3-hydroxy-3-methyl-5-butylglutaroyl)]- β -D-glucoside (8), ethyl β -D-fructofuranoside (9), butyl β -D-fructofuranoside (10), and squalene (11), respectively. Compound 8 was a new artifact, and the others excluding 2 and 3 were obtained from the genus *Averrhoa* for the first time. Some compounds were related to the anti-inflammatory, antioxidant, and anti-tumor effects of the leaves.

Key words: *Averrhoa carambola*; Chemical constituent; Aryl glycoside; Maltol glucoside; Alkyl glycoside

杨桃(*Averrhoa carambola*)为酢浆草科(Oxalidaceae)杨桃属植物, 原产马来西亚和印度尼西亚, 我国广东、海南、广西、福建、台湾、云南有栽培, 其果实是一种常见水果^[1]。据《中华本草》记载, 杨

收稿日期: 2020-05-13 接受日期: 2020-06-11

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划) (2013CB127106); 广东省应用型科技研发专项(2016B020239004)资助

This work was supported by the National Program on Key Basic Research (973 Program) (Grant No. 2013CB127106), and the Special Project for Applied Science and Technology Research and Development in Guangdong (Grant No. 2016B020239004).

作者简介: 杨月, 女, 博士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: 1048191092@qq.com

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: xiehaih@scbg.ac.cn

桃果实、花、叶和根均可入药,其中叶味涩、苦,性寒;有祛风利湿,清热解毒,止痛功效,主治风热感冒,小便不利,产后浮肿,痈疽肿毒,漆疮,跌打肿痛^[2]。研究表明,杨桃叶有体内抗高血脂^[3]、抗氧化^[3]、降血糖^[4]、降血压^[5]和抗炎^[6]等药理作用,从中分离得到的芹菜素 6-C- β -D-岩藻糖苷和芹菜素 6-C-(2-O- α -L-鼠李糖基)- β -D-岩藻糖苷能显著降低高血糖大鼠的血糖水平和提高大鼠比目鱼肌和肝糖原含量,表现出降血糖活性^[7]。此外,从杨桃叶中还报道了异牡荆素、2''-O-L-鼠李糖基异牡荆素和 β -谷甾醇^[8-9]。杨桃叶具有多种药理作用,且化学成分的报道少,故我们对其成分进行了研究。前期报道了 12 个二氢查耳酮岩藻糖碳苷类、5 个黄烷-3-醇类和 2 个邻羟基苯甲酸酯类化合物的结构及其抗氧化、 α -葡萄糖苷酶和胰脂肪酶抑制活性^[10-11]。本文报道 5 个芳基糖苷类、3 个麦芽酚类、2 个烷基糖苷类和 1 个三萜类化合物。

1 材料和方法

1.1 材料

试验材料于 2018 年 8 月采自广州市海珠区小洲村某果园(23°37'55" N, 113°33'7" E),经中国科学院华南植物园叶华谷研究员鉴定为酢浆草科植物杨桃(*Averrhoa carambola*)的叶,样品凭证(AcL1808)存放于植物化学实验室。

青岛谱科分离材料公司柱层析硅胶(100~200 目);瑞典 Amersham Biosciences 公司葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20;烟台江友硅胶开发试验厂薄层硅胶层析板(HSGF₂₅₄)。

1.2 仪器和试剂

日本岛津公司 LC-20A 高效液相色谱仪和 SPD-M20A PDA 检测器;北京创新通恒科技有限公司 LC3000 中压液相色谱和 UV3000 UV-VIS 检测器;日本东京理化公司 N-1100 旋转蒸发仪;美国应用生物系统公司 MDS SCIEX API 2000 LC-MS/MS 质谱仪测电喷雾质谱(ESI-MS);瑞士布鲁克公司 Bruker DRX-500 MHz 超导核磁共振谱仪;青岛腾龙微波科技有限公司氘代甲醇(CD₃OD)和氘代氯仿(CDCl₃),化学位移值(δ , ppm)以溶剂峰为

参照。

广州东巨化工公司食品级乙醇(提取用);天津富宇精细化工公司分析纯氯仿、甲醇、石油醚、正丁醇和丙酮;上海安谱公司色谱纯甲醇。

1.3 提取和分离

杨桃鲜叶晾干后粉碎。取粉末 15.45 kg,分别用 60 和 45 L 的 90%乙醇浸提 2 次,再用 50%乙醇(45 L)浸提 1 次,每次 2 d。合并提取液,减压浓缩至 15.6 L,倒入分液漏斗,用氯仿萃取 3 次,每次 10.4 L,合并萃取液,减压浓缩至干,得氯仿萃取物 820 g。水液用正丁醇萃取 4 次,每次 10.4 L,合并萃取液,减压浓缩至干,得正丁醇萃取物 1 050 g。

取氯仿萃取物 815 g,用适量氯仿-甲醇溶解,加 790 g 硅胶拌匀,减压浓缩至干,研磨,过 40 目筛。将 3 250 g 硅胶用石油醚搅拌,装入层析柱(内径 11.8 cm)中,敲实,加入样品,硅胶层(含样品)高 101 cm,体积 11.0 L。以石油醚-丙酮(10:0~2:8, V/V,下同)洗脱,收集流份,每份 1 L,经薄层色谱分析,合并为组分 C1~C13。C1 (8.0 g)经硅胶柱层析,以石油醚-丙酮(1:0~7:3)洗脱,得化合物 11 (9.0 mg)。取正丁醇萃取物 1 045 g,用适量甲醇溶解,加 1 340 g 硅胶拌匀,减压浓缩至干,研磨,过 40 目筛。将 2 800 g 硅胶用氯仿搅拌,装入层析柱(内径 11.8 cm)中,加入样品,硅胶层高 105 cm,体积 11.5 L。以氯仿-甲醇(98:2~50:50)洗脱,收集流份,每份 1 L,经薄层色谱分析,合并为组分 F1~F10。F3 (6.0 g)经硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(1:0~0:1)洗脱,合并为亚组分 F3-1~F3-7。F3-6 经葡聚糖凝胶柱色谱分离,甲醇洗脱,合并为 F3-6-1~F3-6-5。F3-6-4 经 HPLC 纯化,以甲醇-水(15:85)为流动相,流速 7 mL/min,得化合物 6 (保留时间 t_R =30 min, 1.6 mg)。F4 (18.0 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(2:8~10:0)洗脱,合并为亚组分 F4-1~F4-15。F4-5 经葡聚糖凝胶柱色谱分离,甲醇洗脱,合并为 F4-5-1~F4-5-4。F4-5-1 经 HPLC 纯化,以甲醇-水(43:57)为流动相,流速 7 mL/min,得化合物 8 (t_R =104 min, 4.0 mg)。F6 (20.7 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(2:8~10:0)洗脱,合并为亚组分 F6-1~F6-21。F6-1 经葡聚糖凝胶柱色谱分离,甲醇洗脱,合并为 F6-1-1~F6-1-5。F6-1-1 经 HPLC 纯化,以

甲醇-水(5:95)为流动相, 流速 7 mL/min, 得化合物 **7** ($t_R=32$ min, 9.0 mg)和 **9** ($t_R=13$ min, 20.2 mg)。F6-4 经葡聚糖凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 合并为 F6-4-1~F6-4-4。F6-4-1 经 HPLC 纯化, 以甲醇-水(1:9)为流动相, 流速 7 mL/min, 得化合物 **10** ($t_R=51$ min, 7.0 mg)。F6-4-2 经 HPLC 纯化, 以甲醇-水(1:9)为流动相, 流速 7 mL/min, 得化合物 **5** ($t_R=24$ min, 5.2 mg)。F6-5 经葡聚糖凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 合并为 F6-5-1~F6-5-5。F6-5-2 经 HPLC 纯化, 以甲醇-水(15:85)为流动相, 流速 7 mL/min, 得化合物 **2** ($t_R=27$ min, 11.7 mg)。F6-5-3 经 HPLC

纯化, 以甲醇-水(2:8)为流动相, 流速 7 mL/min, 得化合物 **1** ($t_R=32$ min, 1.2 mg)。F6-6 经葡聚糖凝胶柱色谱分离, 以甲醇洗脱, 合并为 F6-6-1~F6-6-4。F6-6-3 经 HPLC 纯化, 以甲醇-水(2:8)为流动相, 流速 7 mL/min, 得化合物 **3** ($t_R=51$ min, 20.0 mg)。F8 (115.5 g)经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇(1:0~0:1)洗脱, 合并为亚组分 F8-1~F8-8。F8-7 经中压液相色谱分离, 甲醇-水(2:8~10:0)洗脱, 合并为 F8-7-1~F8-7-13。F8-7-5 经葡聚糖凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 主成份经 HPLC 纯化, 以甲醇-水(27:73)为流动相, 流速 7 mL/min, 得化合物 **4** ($t_R=95$ min, 42.0 mg)(图 1)。

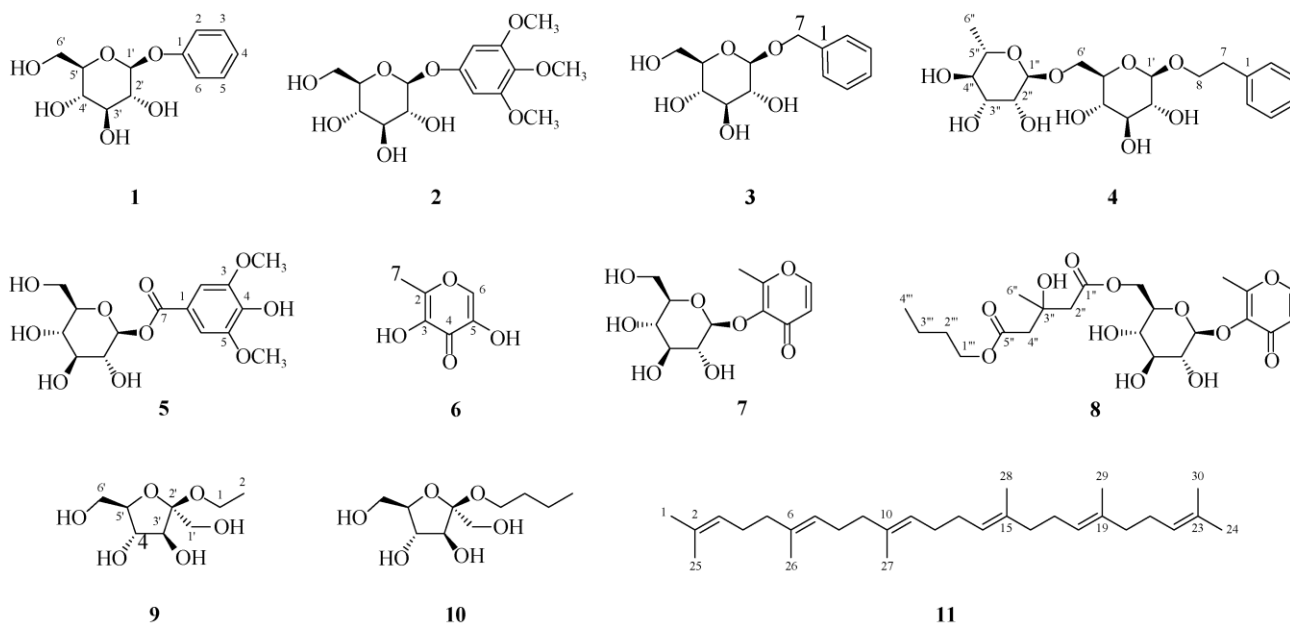


图1 化合物 **1**~**11** 的结构

Fig. 1 Structures of compounds **1**–**11**

1.4 结构鉴定

化合物 1 白色粉末; ESI-MS m/z : 279 [$M + Na$]⁺, 255 [$M - H$]⁻, 分子式 $C_{12}H_{16}O_6$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.28 (2H, tt, $J = 7.4, 1.1$ Hz, H-3,5), 7.09 (2H, dt, $J = 7.4, 1.1$ Hz, H-2,6), 7.00 (1H, tt, $J = 7.4, 1.1$ Hz, H-4), 4.90 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, $J = 12.0, 2.2$ Hz, H-6'), 3.70 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz, H-6'); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 159.2 (C-1), 117.7 (C-2, 6), 130.4 (C-3, 5), 123.3 (C-4), 102.3 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.5 (C-6'). 上述数据与文献[12]报道的

一致, 故鉴定为苯基 β -D-葡萄糖苷。

化合物 2 白色粉末; ESI-MS m/z : 345 [$M - H$]⁻, 381 [$M + Cl$]⁻, 分子式 $C_{15}H_{22}O_9$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 6.49 (2H, s, H-2,6), 4.81 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 3.92 (1H, dd, $J = 12.2, 2.1$ Hz, H-6'), 3.81 (6H, s, 3,5-OCH₃), 3.70 (3H, s, 4-OCH₃), 3.66 (1H, dd, $J = 12.2, 6.5$ Hz, H-6'); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 156.0 (C-1), 96.1 (C-2,6), 154.8 (C-3,5), 134.4 (C-4), 56.5 (3,5-OCH₃), 61.2 (4-OCH₃), 103.2 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.7 (C-6'). 上述数据与文献[13]报道的一致, 故鉴

定为 3,4,5-三甲氧基苯基 β -D-葡萄糖苷。

化合物 3 白色粉末; ESI-MS m/z : 293 $[M + Na]^+$, 269 $[M - H]^-$, 305 $[M + Cl]^-$, 分子式 $C_{13}H_{18}O_6$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.42 (2H, br d, $J = 7.1$ Hz, H-2,6), 7.32 (2H, br t, $J = 7.1$ Hz, H-3,5), 7.27 (1H, br t, $J = 7.1$ Hz, H-4), 4.93 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-7), 4.67 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-7), 4.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, $J = 12.0, 2.1$ Hz, H-6'), 3.69 (1H, d, $J = 12.0, 5.6$ Hz, H-6'); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 139.1 (C-1), 129.3 (C-2, 6), 129.2 (C-3, 5), 128.7 (C-4), 71.7 (C-7), 103.3 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.8 (C-6')。上述数据与文献[14]报道的一致, 故鉴定为苜蓿基 β -D-葡萄糖苷。

化合物 4 白色粉末; ESI-MS m/z : 453 $[M + Na]^+$, 429 $[M - H]^-$, 465 $[M + Cl]^-$, 分子式 $C_{20}H_{30}O_{10}$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.26 (4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.17 (1H, m, H-4), 4.76 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 4.29 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.03 (1H, ddd, $J = 9.8, 7.9, 6.7$ Hz, H-8), 3.98 (1H, dd, $J = 11.2, 1.9$ Hz, H-6'), 3.76 (1H, ddd, $J = 9.8, 7.9, 6.7$ Hz, H-8), 3.62 (1H, d, $J = 11.2, 6.1$ Hz, H-6'), 2.94 (2H, ddd, $J = 7.9, 6.7, 3.2$ Hz, H-2-7), 1.26 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-3-6''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 139.9 (C-1), 130.0 (C-2,6), 129.3 (C-3,5), 127.2 (C-4), 37.2 (C-7), 71.8 (C-8), 104.4 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.6 (C-4'), 76.8 (C-5'), 68.1 (C-6'), 102.2 (C-1''), 72.1 (C-2''), 72.3 (C-3''), 74.0 (C-4''), 69.8 (C-5''), 18.0 (C-6'')。上述数据与文献[15]报道的一致, 故鉴定为 2-苯乙基芸香糖苷。

化合物 5 白色粉末; ESI-MS m/z : 383 $[M + Na]^+$, 359 $[M - H]^-$, 分子式 $C_{15}H_{20}O_{10}$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.40 (2H, s, H-2, 6), 5.70 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.90 (6H, s, 3,5-OCH₃), 3.86 (1H, dd, $J = 12.2, 2.0$ Hz, H-6'), 3.71 (1H, dd, $J = 12.2, 4.8$ Hz, H-6'); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 120.6 (C-1), 108.6 (C-2, 6), 148.9 (C-3, 5), 142.5 (C-4), 166.7 (C-7), 96.2 (C-1'), 74.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.1 (C-4'), 78.9 (C-5'), 62.3 (C-6')。上述数据与文献[16]报道的一致, 故鉴定为 1-O-(3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酰基)- β -D-葡萄糖苷。

化合物 6 白色粉末; ESI-MS m/z : 143 $[M +$

$H]^+$, 165 $[M + Na]^+$, 分子式 $C_6H_6O_4$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.85 (1H, s, H-6), 2.32 (3H, s, H₃-7); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 140.4 (C-2), 151.8 (C-3), 170.3 (C-4), 142.9 (C-5), 145.8 (C-6), 14.5 (C-7)。上述数据与文献[17]报道的一致, 故鉴定为 5-羟基麦芽酚。

化合物 7 白色粉末; ESI-MS m/z : 287 $[M - H]^-$, 323 $[M + Cl]^-$, 分子式 $C_{12}H_{16}O_8$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 8.01 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-6), 6.45 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-5), 4.81 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 3.83 (1H, dd, $J = 12.0, 2.3$ Hz, H-6'), 3.67 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz, H-6'), 2.47 (3H, s, H₃-7); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 164.6 (C-2), 143.6 (C-3), 177.2 (C-4), 117.3 (C-5), 157.1 (C-6), 15.8 (C-7), 105.4 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.1 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.5 (C-6')。上述数据与文献[18]报道的一致, 故鉴定为麦芽酚苷。

化合物 8 白色粉末; ESI-MS m/z : 511 $[M + Na]^+$, 527 $[M + K]^+$, 523 $[M + Cl]^-$, 分子式 $C_{22}H_{32}O_{12}$; 核磁共振氢谱和碳谱显示出 1 个麦芽酚苷(7)、1 个 3-羟基-3-甲基谷氨酰基(C-1'', 3'', 5''和 CH₂-2'', 4'')^[19]和 1 个正丁醇基(CH₂-1'''~3'''和 CH₃-4''')^[20]的信号(表 1)。与麦芽酚苷(7)的碳谱数据比较, 葡萄糖基 6 位碳(C-6')的 δ 值向低场位移了 1.8 ppm, 表明 3-羟基-3-甲基谷氨酰基连接在 C-6', 形成化合物 licoagroside B^[19]。此外, 比较化合物 8 与 licoagroside B^[20]的碳谱数据发现, 两者的明显差别在 C-5''和 C-4'', 分别为 -2.0 和 +0.3 ppm, 其它碳 δ 值的差别不超过 0.1 ppm, 故推断正丁醇基连接在 C-5'', 即麦芽酚 3-O-[6-O-(3-羟基-3-甲基-5-丁基戊二酰基)]- β -D-葡萄糖苷, 是 licoagroside B 与正丁醇在加热浓缩时脱水形成的酯化物。

化合物 9 白色粉末; ESI-MS m/z : 231 $[M + Na]^+$, 207 $[M - H]^-$, 分子式 $C_8H_{16}O_6$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 4.10 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3'), 3.95 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-4'), 3.66 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-6'), 3.56 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-6'), 1.15 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H₃-2); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 57.8 (C-1), 16.0 (C-2), 64.9 (C-1'), 105.3 (C-2'), 78.4 (C-3'), 77.3 (C-4'), 83.4 (C-5'), 61.9 (C-6')。上述数据与文献[21]报道的一致, 故鉴定为乙基 β -D-呋喃果糖苷。

化合物 10 白色粉末; ESI-MS m/z : 259 $[M + Na]^+$, 235 $[M - H]^-$, 分子式 $C_{10}H_{20}O_6$; 1H NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 4.11 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3'), 3.92 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4'), 3.66 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-6'), 3.53 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-6'), 1.53 (2H, m, H₂-

2), 1.38 (2H, m, H₂-3), 0.93 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H₃-4); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 62.2 (C-1), 33.5 (C-2), 20.4 (C-3), 14.3 (C-4), 65.0 (C-1'), 105.2 (C-2'), 78.4 (C-3'), 77.3 (C-4'), 83.4 (C-5'), 61.9 (C-6')。上述数据与文献[22]报道的一致, 故鉴定为丁基 β -D-呋喃果糖苷。

表 1 化合物 8 的核磁共振氢谱和碳谱数据(CD_3OD)

Table 1 1H and ^{13}C NMR data of compound 8 in CD_3OD

C/H	δ_H (mult., J in Hz)	δ_C	C/H	δ_H (mult., J in Hz)	δ_C
2		164.5	1''		172.2
3		143.3	2''	2.71 (d, 14.7)	46.4
4		177.0		2.64 (d, 14.7)	
5	6.45 (d, 5.6)	117.4	3''		70.7
6	8.01 (d, 5.6)	157.2	4''	2.66 (d, 14.9)	46.2
7	2.41 (3H, s)	15.8		2.63 (d, 14.9)	
1'	4.84 (d, 7.7)	105.0	5''		172.8
2'	3.39 (m)	75.3	6''	1.34 (3H, s)	27.9
3'	3.43 (m)	77.8	1'''	4.09 (2H, t, 6.6)	65.4
4'	3.35 (m)	71.2	2'''	2.27 (2H, m)	31.8
5'	3.46 (m)	75.9	3'''	1.62 (2H, m)	20.2
6'	4.45 (dd, 11.9, 2.1)	64.3	4'''	0.95 (3H, t, 7.4)	14.0
	4.21 (dd, 11.9, 5.9)				

化合物 11 黄色粉末; ESI-MS m/z : 409 $[M - H]^-$, 分子式 $C_{30}H_{50}$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 5.12 (6H, m, H-3, 7, 11, 14, 18, 22), 2.10~1.96 (16H, m, H₂-4, 5, 8, 9, 16, 17, 20, 21), 1.68 (6H, s, H₃-1, 24), 1.61 (18H, s, H₃-25~30); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 25.8 (C-1, 24), 131.2 (C-2, 23), 124.4 (C-3, 22), 26.8 (C-4, 21), 39.7 (C-5, 9, 16, 20), 134.9 (C-6, 19), 124.3 (C-7, 11, 14, 18), 26.7 (C-8, 17), 135.1 (C-10, 15), 28.3 (C-12, 13), 16.1 (C-26~29), 17.8 (C-25, 30)。上述数据与文献[23]报道的一致, 故鉴定为鲨烯。

2 结果和讨论

从杨桃叶的乙醇提取物中分离鉴定了苯基 β -D-葡萄糖苷 (1)、3,4,5-三甲氧基苯基 β -D-葡萄糖苷 (2)、苜蓿基 β -D-葡萄糖苷 (3)、2-苄基芸香糖苷 (4)、1-O-(3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酰基)- β -D-葡萄糖 (5)、5-羟基麦芽酚 (6)、麦芽酚苷 (7)、麦芽酚 3-O-[6-O-(3-羟基-3-甲基-5-丁基戊二酰基)]- β -D-葡萄糖苷 (8)、乙基 β -D-呋喃果糖苷 (9)和丁基 β -D-呋喃果糖苷 (10), 其中化合物 8 为新的人工产物, 除化合

物 2 和 3 外, 其余化合物均为首次从杨桃属植物中分离得到。

据报道, 苯基 β -D-葡萄糖苷 (1)可抑制小鼠腹膜巨噬细胞中 NO 的产生($IC_{50} = 37.9 \mu mol/L$), 显示抗炎活性^[24]。在细胞转录的表观遗传调控中, 组蛋白的乙酰化和去乙酰化具有重要作用, 其中去乙酰化受组蛋白脱乙酰酶(HDAC)的控制。3,4,5-三甲氧基苯基- β -D-葡萄糖苷 (2)在 $100 \mu mol/L$ 浓度下对 HDAC 的抑制率为(59.4 ± 0.6)%, 表现出中等抑制活性^[25]。2-苄基芸香糖苷 (4)对 2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐诱导产生的过氧自由基具有清除活性, 并能抑制酒石酸酸性磷酸酶, 显示抗氧化和抗骨质疏松活性^[26]。5-羟基麦芽酚(6)对小鼠肺腺癌细胞 LA795 的增殖显示出弱抑制活性^[27]。麦芽酚苷 (7)可降低细胞间黏附分子-1、血管细胞黏附分子-1 和 E-选择素基因的转录水平, 阻断肿瘤坏死因子 α 诱导的移位和核转录因子 κB 的激活, 从而抑制细胞黏附分子的表达, 阻断嗜中性粒细胞黏附在人内皮细胞单层上, 起到抗炎作用^[28]。由此可见, 上述化合物参与杨桃叶的抗炎、抗氧化、抗肿瘤等药理作用。

参考文献

- [1] LIU Q R. *Florae Republicae Popularis Sinicae*, Tomus 43(1) [M]. Beijing: Science Press, 1998: 4–6.
- 刘全儒. 中国植物志, 第 43 卷第 1 分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 4–6.
- [2] State Administration of Traditional Chinese Medicine. *Chinese Materia Medica*, Tomus 12 [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1999: 713–715.
- 国家中医药管理局. 中华本草, 第 12 卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 713–715.
- [3] ALADAILEH S H, SAGHIR S A M, MURUGESU K, et al. Antihyperlipidemic and antioxidant effects of *Averrhoa carambola* extract in high-fat diet-fed rats [J]. *Biomedicines*, 2019, 7(3): 72. doi: 10.3390/biomedicines7030072.
- [4] LIU F Z, SONG X M, WANG X L, et al. Hypoglycemic effect of total flavones from carambola leaf [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2013, 19(11): 279–281. doi: 10.11653/syjf2013110279.
- 刘方洲, 宋献美, 王晓丽, 等. 杨桃叶总黄酮的降血糖作用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19 (11): 279–281. doi: 10.11653/syjf2013110279.
- [5] SONCINI R, SANTIAGO M B, ORLAND L, et al. Hypotensive effect of aqueous extract of *Averrhoa carambola* L. (Oxalidaceae) in rats: An *in vivo* and *in vitro* approach [J]. *J Ethnopharmacol*, 2011, 133(2): 353–357. doi: 10.1016/j.jep.2010.10.001.
- [6] CABRINI D A, MORESCO H H, IMAZU P, et al. Analysis of the potential topical anti-inflammatory activity of *Averrhoa carambola* L. in mice [J]. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2011, 2011: 908059. doi: 10.1093/ecam/neq026.
- [7] CAZAROLL L H, KAPPEL V D, PEREIRA D F, et al. Anti-hyperglycemic action of apigenin-6-C- β -fucopyranoside from *Averrhoa carambola* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(7): 1176–1183. doi: 10.1016/j.fitote.2012.07.003.
- [8] MORESCO H H, QUEIROZ G S, PIZZOLATTI M G, et al. Chemical constituents and evaluation of the toxic and antioxidant activities of *Averrhoa carambola* leaves [J]. *Rev Bras Farmacogn*, 2012, 22(2): 319–324. doi: 10.1590/S0102-695X2011005000217.
- [9] ARAHO D, MIYAKOSHI M, CHOU W H, et al. A new flavone C-glycoside from the leaves of *Averrhoa carambola* [J]. *Nat Med*, 2005, 59(3): 113–116. doi: 10.1016/j.apsusc.2004.03.089.
- [10] YANG Y, XIE H H, JIANG Y M, et al. Flavan-3-ols and 2-diglycosyloxybenzoates from the leaves of *Averrhoa carambola* [J]. *Fitoterapia*, 2020, 140: 104442. doi: 10.1016/j.fitote.2019.104442.
- [11] YANG Y, JIA X C, XIE H H, et al. Dihydrochalcone C-glycosides from *Averrhoa carambola* leaves [J]. *Phytochemistry*, 2020, 174: 112364. doi: 10.1016/j.phytochem.2020.112364.
- [12] PU X Y, GAO L B, WANG W, et al. Chemical constituents from *Hemiphragma heterophyllum* and their α -glucosidase inhibitory activities [J]. *J Yunnan Minzu Univ (Nat Sci)*, 2019, 28(5): 423–427.
- 普晓云, 高利斌, 王伟, 等. 鞭打绣球的化学成分及其 α -葡萄糖苷酶抑制活性的研究 [J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2019, 28(5): 423–427.
- [13] ACHENBACH H, BENIRSCHKE G. Joannesialactone and other compounds from *Joannesia princeps* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 149–157. doi: 10.1016/S0031-9422(96)00777-7.
- [14] YANG D, XIE H H. Aromatics and flavonoids from strawberry cv. Falandi [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2017, 25(6): 617–624. doi: 10.11926/jtsb.3758.
- 杨丹, 谢海辉. 法兰地草莓的芳香类和黄酮类成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2017, 25(6): 617–624. doi: 10.11926/jtsb.3758.
- [15] JIA X C, YANG D, XIE H H. Chemical constituents from fresh sweet star fruit [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2017, 25(3): 309–314. doi: 10.11926/jtsb.3709.
- 贾翔超, 杨丹, 谢海辉. 甜杨桃鲜果的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2017, 25(3): 309–314. doi: 10.11926/jtsb.3709.
- [16] ZHANG W D, CHEN W S, KONG D Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Erigeron breviscapus* [J]. *Chin Pharm J*, 2000, 35(8): 10–12.
- 张卫东, 陈万生, 孔德云, 等. 灯盏细辛化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2000, 35(8): 10–12.
- [17] PU S C, GUO Y Q, GAO W Y. Studies on the chemical constituents of *Hydrocotyle sibthorpioides* [J]. *Chin Trad Herb Drugs*, 2010, 41(9): 1440–1442.
- 蒲首丞, 郭远强, 高文元. 天胡荽化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(9): 1440–1442.
- [18] CHU H B, HE W J, ZHANG Y M, et al. Flavonoids and nor-sesquiterpenes of *Pedicularis densispica* [J]. *China J Chin Mat Med*, 2011, 36(19): 2672–2675. doi: 10.4268/cjcm20111914.
- 褚洪标, 贺文军, 张玉梅, 等. 密穗马先蒿中黄酮和降倍半萜成分 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(19): 2672–2675. doi: 10.4268/cjcm20111914.
- [19] LI W, ASADA Y, YOSHIKAWA T. Flavonoid constituents from *Glycyrrhiza glabra* hairy root cultures [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(5): 447–456. doi: 10.1016/S0031-9422(00)00337-X.
- [20] XIANG M X, HE Y J, HE F, et al. Chemical composition of *n*-butanol fraction from *Polygonum amplexicaule* var. *sinense* [J]. *J Chin Med Mat*, 2015, 38(9): 1872–1874. doi: 10.13863/j.issn1001-4454.2015.09.018.
- 向梅先, 胡亚京, 何峰, 等. 血三七正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(9): 1872–1874. doi: 10.13863/j.issn1001-4454.2015.

- 09.018.
- [21] SUN G T, HU X J. Chemical constituents in *Capparis masaikai* Lévl Kernels [J]. J Kunming Univ Sci Technol (Nat Sci), 2017, 42(5): 85–89. doi: 10.16112/j.cnki.53-1223/n.2017.05.013.
- 孙国太, 胡旭佳. 马槟榔种仁的化学成分研究 [J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(5): 85–89. doi: 10.16112/j.cnki.53-1223/n.2017.05.013.
- [22] YANG M H, YANG X Q, ZHANG F M, et al. Chemical constituents from *Woodwardia unigemmate* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2009, 40(10): 1546–1549.
- 杨明慧, 杨雪琼, 张凤梅, 等. 单芽狗脊蕨的化学成分 [J]. 中草药, 2009, 40(10): 1546–1549.
- [23] ZHOU X L, QIN C H, MEI Y, et al. Chemical constituents in leaf of *Rhododendron anthopogon* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2010, 41(2): 206–208.
- 周先礼, 秦长红, 梅莹, 等. 髯花杜鹃叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 206–208.
- [24] NI L, HUANG W, SHI Y, et al. Chemical constituents from the bark of *Bauhinia purpurea* and their NO inhibitory activities [J]. Nat Prod Res, 2018, 23: 1–6. doi: 10.1080/14786419.2018.1543672.
- [25] KUMBOONMA P, SAENGLER S, SENAWONG T, et al. Histone deacetylase inhibitors and antioxidants from the root of *Gluta usitata* [J]. Nat Prod Commun, 2019, 14(12): 1–7. doi: 10.1177/1934578X19895370.
- [26] van THANH N, THAO N P, DAT L D, et al. Two new naphthalene glucosides and other bioactive compounds from the carnivorous plant *Nepenthes mirabilis* [J]. Arch Pharm Res, 2015, 38(10): 1774–1782. doi: 10.1007/s12272-015-0576-9.
- [27] PU S C. Study on anti-tumor constituents from *Hydrocotyle sibthorpioides* [J]. J Anhui Agric Sci, 2014, 42(11): 3238–3239. doi: 10.13989/j.cnki.0517-6611.2014.11.098.
- 蒲首丞. 天胡荽抗肿瘤活性成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2014, 42(11): 3238–3239. doi: 10.13989/j.cnki.0517-6611.2014.11.098.
- [28] BALWANI S, NANDI D, JAISANKAR P, et al. 2-Methyl-pyran-4-one-3-O- β -D-glucopyranoside isolated from leaves of *Punica granatum* inhibits the TNF α -induced cell adhesion molecules expression by blocking nuclear transcription factor- κ B (NF- κ B) [J]. Biochimie, 2011, 93(5): 921–930. doi: 10.1016/j.biochi.2011.01.010.