

# 欧洲李种子的化学成分研究

徐巧林<sup>1</sup>, 谢海辉<sup>1\*</sup>, 吉川雅之<sup>2</sup>

(1. 中国科学院华南植物园, 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室, 广州 510650; 2. 日本京都药科大学, 京都 607-8412)

**摘要:** 利用溶剂萃取和色谱分离手段, 从蔷薇科植物欧洲李(*Prunus domestica* L.) 种子中得到 6 个化合物。通过光谱分析, 分别鉴定为松柏醛 (1)、东莨菪亭 (2)、(-)-二氢脱氢二松柏醇 (3)、(-)-榕醛 (4)、(E)-3,3'-二甲氧基-4,4'-二羟基芪 (5) 和 5-羟甲基糠醛 (6)。这些化合物均系首次从欧洲李种子中分离得到。

**关键词:** 欧洲李; 种子; 化学成分; 5-羟甲基糠醛

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2012.03.014

## Chemical Constituents from the Seeds of *Prunus domestica* L.

XU Qiao-lin<sup>1</sup>, XIE Hai-hui<sup>1\*</sup>, YOSHIKAWA Masayuki<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Kyoto Pharmaceutical University, Kyoto 607-8412, Japan)

**Abstract:** Six compounds were isolated from the seeds of *Prunus domestica* L. (Rosaceae) by using solvent fractionation and chromatographic separation techniques. On the basis of spectral data, they were identified as coniferyl aldehyde (1), scopoletin (2), (-)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (3), (-)-ficusal (4), (E)-3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxystilbene (5), and 5-hydroxymethylfurfural (6). These compounds were obtained from the seeds of *P. domestica* for the first time.

**Key words:** *Prunus domestica*; Seed; Chemical constituents; 5-Hydroxymethylfurfural

欧洲李 (*Prunus domestica* L.) 为蔷薇科 (Rosaceae) 落叶乔木或灌木, 原产西亚和欧洲, 我国新疆、河北、山东等省区有栽培。果实近球形或椭圆形, 因品种不同而呈蓝色、紫色、红色、黄色、绿色, 色泽诱人, 耐储存, 是深受消费者喜爱的水果<sup>[1-2]</sup>。其果肉和果皮含多种维生素和人体所需氨基酸, 以及黄酮、花色素苷、胡萝卜素、多酚酸等功能物质; 可鲜食, 也可加工成粉末、原浆、果汁、果脯等产品<sup>[3]</sup>。种子含脂肪油, 可作为杏仁油的替代品, 具有杀虫和抗真菌活性<sup>[4]</sup>; 此外, 还含有可用于羟腈类化合物对应选择性制备的羟氰裂解酶<sup>[5]</sup>。目前尚未见种子中非油脂成分的研究报道。为探讨欧洲李种子的利用潜力, 我们对其化学成分进行了研究, 从中分离得到 6 个化合物, 并鉴定了它们

的结构。本文报道这些化合物的提取、分离与结构鉴定。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

欧洲李 (*Prunus domestica* L.) 种子由日本 Suntory Beverage & Food Ltd. 提供, 经京都药科大学生药学教研室吉川雅之教授鉴定。

柱层析用正相硅胶 BW-200 (150 ~ 350 目) 和反相硅胶 Chromatorex ODS DM 1020T (150 ~ 350 目) 为日本 Fuji Silysia Chemical Ltd. 产品; 正相 60F<sub>254</sub> 和反相 RP-18 WF<sub>254S</sub> 薄层色谱 (TLC) 板为德国默克 (Merck) 公司产品, 显色方法为喷洒硫酸铈 (1 g)、浓硫酸 (10 mL) 和蒸馏水 (90 mL) 混合液后烘烤。

收稿日期: 2011-08-16 接受日期: 2011-10-24

基金项目: 中国科学院生命科学领域基础前沿研究专项基金 (KSCX2-EW-J-28) 资助

作者简介: 徐巧林, 2008 级硕博连读生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: castter@scbg.ac.cn

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: xiehaih@scbg.ac.cn

## 1.2 仪器

高效液相分析和制备采用岛津公司 LC-6AD 型液相色谱仪和 RID-10A 示差折光检测器(日本京都)、YMC 公司 YMC-Pack ODS-A 色谱柱(250 mm × 4.6 mm 和 250 mm × 20 mm i.d., 日本京都);旋光测定采用珀金埃尔默公司 Perkin-Elmer 341 旋光仪(美国马萨诸塞州沃尔瑟姆);电子电离质谱(EIMS)测定采用日本电子公司 JMS-GCMATE 质谱仪(日本东京),电离电压 70 eV,直接进样;核磁共振氢谱(500 MHz)和碳谱(125 MHz)测定采用日本电子公司 JNM-LA500 型超导核磁共振仪,以四甲基硅烷(TMS)为内标。

## 1.3 提取和分离

欧洲李种子粉末(3.2 kg)用甲醇热回流提取,减压浓缩,得棕褐色固形物(580 g)。取 575 g 溶于水中,依次用正己烷和乙酸乙酯萃取 3 次,减压浓缩,得乙酸乙酯溶解部位(47.5 g)。取 47.0 g 进行硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇-水(100 : 3 : 1, 50 : 3 : 1, 30 : 3 : 1, 10 : 3 : 1, 7 : 3 : 1, 65 : 35 : 10, V/V/V)下层清液洗脱, TLC 检查后合并为 7 个组份(Frs. 1~7)。Fr. 4 (2.45 g)经反相硅胶柱色谱分离,以甲醇-水(30 : 70, 45 : 55, 60 : 40, 75 : 25, V/V)洗脱, TLC 检查后合并为 6 个亚组分(Frs. 4-1~4-6);Fr. 4-1 (0.35 g)经 HPLC 制备,以甲醇-水(40 : 60, V/V)为流动相,得到化合物 1 (10.1 mg, 0.0003%);Fr. 4-2 (0.41 g)经 HPLC 制备,以甲醇-水(45 : 55, V/V)为流动相,得到化合物 5 (14.1 mg, 0.0004%)。Fr. 5 (9.18 g)经反相硅胶柱色谱分离,以甲醇-水(30 : 70, 45 : 55, 60 : 40, 75 : 25, V/V)洗脱, TLC 检查后合并为 5 个亚组分(Frs. 5-1~5-5);Fr. 5-1 (2.10 g)经 HPLC 制备,以甲醇-水(30 : 70, V/V)为流动相,得到化合物 6 (1290 mg, 0.0411%);Fr. 5-2 (0.36 g)经 HPLC 制备,以甲醇-水(35 : 65, V/V)为流动相,得到化合物 2 (7.0 mg, 0.0002%)。Fr. 6 (5.8 g)经反相硅胶柱色谱分离,以甲醇-水(20 : 80, 35 : 65, 50 : 50, 65 : 35, V/V)洗脱, TLC 检查后合并为 6 个亚组分(Frs. 6-1~6-6);Fr. 6-2 (0.80 g)经 HPLC 制备,以甲醇-水(25 : 75, V/V)为流动相,得到化合物 4 (26.3 mg, 0.0008%);Fr. 6-4 (0.47 g)经 HPLC 制备,以甲醇-水(35 : 65, V/V)为流动相,得到化合物 3 (26.5 mg, 0.0008%)。

## 1.4 结构鉴定

松柏醛(Coniferyl aldehyde, 1) 白色粉末;

EIMS  $m/z$  (%) 178 ( $M^+$ , 100);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.07 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2), 6.96 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5), 7.12 (1H, dd,  $J=1.8, 8.2$  Hz, H-6), 7.40 (1H, d,  $J=15.8$  Hz, H-7), 6.60 (1H, dd,  $J=8.0, 15.8$  Hz, H-8), 9.65 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-9), 3.95 (3H, s,  $OCH_3$ );  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  126.7 (s, C-1), 109.5 (d, C-2), 147.0 (s, C-3), 153.1 (s, C-4), 115.0 (d, C-5), 126.4 (d, C-6), 149.0 (d, C-7), 124.1 (d, C-8), 193.6 (d, C-9), 56.0 (q,  $OCH_3$ )。光谱数据与文献[6]中松柏醛的一致。

东莨菪亭(Scopoletin, 2) 白色粉末; EIMS  $m/z$  (%) 192 ( $M^+$ , 100);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  6.21 (1H, d,  $J=9.4$  Hz, H-3), 7.91 (1H, d,  $J=9.4$  Hz, H-4), 7.21 (1H, s, H-5), 6.77 (1H, s, H-8), 3.82 (3H, s,  $OCH_3$ );  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  160.6 (s, C-2), 112.2 (d, C-3), 144.4 (d, C-4), 110.3 (s, C-4a), 109.4 (d, C-5), 145.3 (s, C-6), 151.3 (s, C-7), 102.7 (d, C-8), 149.5 (s, C-8a), 56.0 (q,  $OCH_3$ )。光谱数据与文献[7]中东莨菪亭的一致。

(-)-二氢脱氢二松柏醇[(-)-Dihydrodehydrodiconiferyl alcohol, 3] 无色油状物;  $[\alpha]_D^{20} -12.3^\circ$  ( $c$  1.25, MeOH); EIMS  $m/z$  (%) 360 ( $M^+$ , 48), 342 (100);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $C_5D_5N$ ):  $\delta$  7.35 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-2), 7.22 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5), 7.27 (1H, dd,  $J=2.2, 8.0$  Hz, H-6), 6.08 (1H, d,  $J=7.0$  Hz, H-7), 3.99 (1H, m, H-8), 4.22 (1H, dd,  $J=6.7, 10.2$  Hz, H-9a), 4.29 (1H, dd,  $J=5.2, 10.2$  Hz, H-9b), 6.94 (1H, br s, H-2'), 7.08 (1H, br s, H-6'), 2.88 (2H, t,  $J=7.8$  Hz,  $H_2-7'$ ), 2.10 (2H, m,  $H_2-8'$ ), 3.94 (2H, t,  $J=6.5$  Hz,  $H_2-9'$ ), 3.63 (3H, s,  $OCH_3-3$ ), 3.84 (3H, s,  $OCH_3-3'$ );  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $C_5D_5N$ ):  $\delta$  133.9 (s, C-1), 110.8 (d, C-2), 148.8 (s, C-3), 148.2 (s, C-4), 116.5 (d, C-5), 119.8 (d, C-6), 88.4 (d, C-7), 55.1 (d, C-8), 64.4 (t, C-9), 130.2 (s, C-1'), 113.7 (d, C-2'), 144.7 (s, C-3'), 147.4 (s, C-4'), 136.2 (s, C-5'), 117.6 (d, C-6'), 32.7 (t, C-7'), 36.1 (t, C-8'), 61.5 (t, C-9'), 55.8 (q,  $OCH_3-3$ ), 56.2 (q,  $OCH_3-3'$ )。光谱数据与文献[8-9]中(-)-二氢脱氢二松柏醇的一致。

(-)-榕醛[(-)-Ficusal, 4] 淡黄色油状物;  $[\alpha]_D^{20} -8.6^\circ$  ( $c$  1.50, MeOH); EIMS  $m/z$  (%) 330 ( $M^+$ , 82), 312 (100);  $^1H$  NMR (500 MHz, acetone-

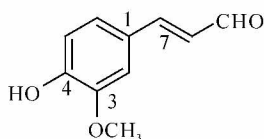
$d_6$ ):  $\delta$  7.06 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-2), 6.83 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5), 6.90 (1H, dd,  $J=1.9, 8.0$  Hz, H-6), 5.71 (1H, d,  $J=6.7$  Hz, H-7), 3.68 (1H, m, H-8), 3.92 ~ 3.96 (2H, m, H<sub>2</sub>-9), 7.43 (1H, d,  $J=1.2$  Hz, H-2'), 7.53 (1H, d,  $J=1.2$  Hz, H-6'), 9.84 (1H, s, CHO), 3.83 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 3.92 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3'); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone- $d_6$ ):  $\delta$  133.4 (s, C-1), 110.7 (d, C-2), 147.7 (s, C-3), 148.5 (s, C-4), 115.8 (d, C-5), 119.8 (d, C-6), 89.9 (d, C-7), 53.9 (d, C-8), 64.2 (t, C-9), 132.4 (s, C-1'), 113.4 (d, C-2'), 145.8 (s, C-3'), 154.9 (s, C-4'), 131.2 (s, C-5'), 121.5 (d, C-6'), 191.0 (d, CHO), 56.3 (q, OCH<sub>3</sub>-3), 56.4 (q, OCH<sub>3</sub>-3'). 光谱数据与文献[10]中榕醛的基本一致, 但比旋光值相反, 说明与化合物3的构型相同。

(*E*)-3,3'-二甲氧基-4,4'-二羟基芪 [(*E*)-3,3'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxystilbene, 5] 白色粉末; EIMS  $m/z$  (%) 272 ( $M^+$ , 100); <sup>1</sup>H NMR

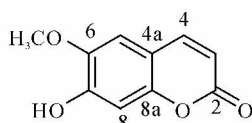
(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.02 (2H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2, 2'), 6.90 (2H, d,  $J=8.3$  Hz, H-5, 5'), 6.99 (2H, dd,  $J=1.8, 8.3$  Hz, H-6, 6'), 6.88 (2H, s, H-7, 7'), 3.94 (6H, s, OCH<sub>3</sub>-3, 3'); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  130.3 (s × 2, C-1, 1'), 108.1 (d × 2, C-2, 2'), 146.7 (s × 2, C-3, 3'), 145.3 (s × 2, C-4, 4'), 114.6 (d × 2, C-5, 5'), 120.1 (d × 2, C-6, 6'), 126.5 (d × 2, C-7, 7'), 56.0 (q × 2, OCH<sub>3</sub>-3, 3')。光谱数据与文献[11]中(*E*)-3,3'-二甲氧基-4,4'-二羟基芪的一致。

### 5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural, 6)

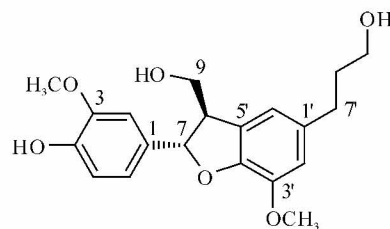
白色粉末; EIMS  $m/z$  (%) 126 ( $M^+$ , 100); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.38 (1H, d,  $J=3.7$  Hz, H-3), 6.58 (1H, d,  $J=3.7$  Hz, H-4), 4.62 (2H, s, H<sub>2</sub>-6), 9.53 (1H, s, CHO); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  153.8 (s, C-2), 124.8 (d, C-3), 110.9 (d, C-4), 163.1 (s, C-5), 57.6 (t, C-6), 179.4 (d, CHO)。光谱数据与文献[12]中5-羟甲基糠醛的一致。



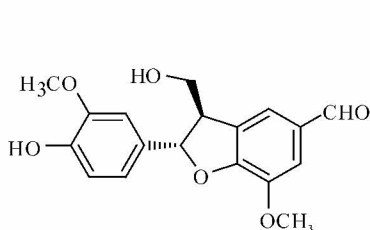
1



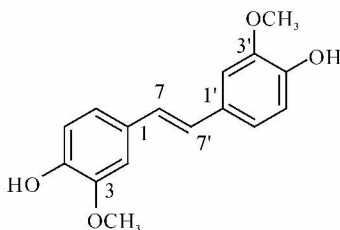
2



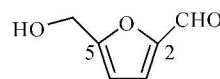
3



4



5



6

## 2 结果和讨论

利用有机溶剂提取、液-液分配、正相和反相硅胶柱色谱和高效液相色谱制备等分离手段, 从欧洲李种子中分离获得6个化合物。通过光谱分析及与文献数据对照, 分别鉴定为松柏醛(1)、东莨菪亭(2)、(-)-二氢脱氢二松柏醇(3)、(-)-榕醛(4)、(*E*)-3,3'-二甲氧基-4,4'-二羟基芪(5)和5-羟甲基糠醛(6), 包括苯丙素(1~4)、二苯乙烯(5)和呋喃(6)等结构类型。这些化合物均为首次从欧洲李种子中分离得到。

5-羟甲基糠醛的分离得率在万分之四以上, 其余的则在十万分之一以下。5-羟甲基糠醛分子中含有活泼醛基和羟甲基, 是一种由可再生的生物质合成的重要的平台化合物, 能够作为高分子材料合成的单体和药物制备的中间体、大环化合物合成的原料、生物燃料的中间体和燃料添加剂等, 具有部分替代矿物资源的潜力<sup>[13]</sup>。5-羟甲基糠醛是葡萄糖等单糖在高温或弱酸条件下脱水产生的醛类化合物, 主要存在于可能发生糖降解反应和美拉德反应的食品和植物中, 如蜂蜜、婴儿乳品、葡萄干等;

在一些药用植物中也时有发现,如熟地黄(*Rehmannia glutinosa*)、山茱萸(*Macrocarpium officinalis*)、手掌参(*Gymnadenia conopsea*)等<sup>[14-15]</sup>。5-羟甲基糠醛具有抗心肌缺血、抗氧化、钙离子拮抗、改善血液流变学、促进甘草次酸在体内的吸收、拮抗线粒体呼吸链复合体IV缺陷和蛋白磷酸酶抑制剂所致的人神经细胞损伤等作用<sup>[16]</sup>。因此,可考虑将欧洲李种子作为5-羟甲基糠醛的天然来源加以利用。

### 参考文献

- [1] Yu D J(渝德浚), Li C L(李朝鑫), Chen S X(陈绍焯). Flora Republicae Popularis Sinica Tomus 38 [M]. Beijing: Science Press, 1986: 38-39.(in Chinese)
- [2] Gao X R(高喜荣), Wang Q R(王齐瑞). European plum and it grows and educates the present condition in the lead of our country [J]. J Henan For Sci Techn(河南林业科技), 2007, 27(4): 22-23.(in Chinese)
- [3] Rop O, Jurikova T, Mlcek J, et al. Antioxidant activity and selected nutritional values of plums (*Prunus domestica* L.) typical of the White Carpathian Mountains [J]. Sci Hort, 2009, 122(4): 545-549.
- [4] Ahmed R, Mahmood A, Rashid F, et al. Insecticidal and antifungal activities of the seed kernel of *Prunus domestica* [J]. J Trop Med Plant, 2008, 8(2): 248-255.
- [5] Solís A, Solís-Oba M, Pérez H I, et al. Hydroxynitrile lyases from *Prunus* seeds in the preparation of cyanohydrins [J]. Biosci Biotechn Biochem, 2011, 75(5): 985-986.
- [6] Xie H G(谢红刚), Zhang H W(张宏武), Zhang J(张江), et al. Chemical constituents from *Imula cappa* [J]. Chin J Nat Med(中国天然药物), 2007, 5(3): 193-196.(in Chinese)
- [7] Tian F R(田富饶), Zhang L(张琳), Tian J K(田景奎), et al. Chemical constituents of *Artemisia anomala* S. Moore [J]. Chin J Med Chem(中国药物化学杂志), 2008, 18(5): 362-365.
- (in Chinese)
- [8] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Ionone and lignan glycosides from *Epimedium diphyllum* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(12): 3483-3485.
- [9] Zhu L P(朱丽萍), Li Y(李媛), Yang J Z(杨敬芝), et al. Studies on chemical constituents of *Sarcandra glabra* [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2008, 33(2): 155-157.(in Chinese)
- [10] Li Y C, Kuo Y H. Four new compounds, ficusal, ficesquilignan A, B, and ficosolide diacetate from the heartwood of *Ficus microcarpa* [J]. Chem Pharm Bull, 2000, 48(12): 1862-1865.
- [11] Hajdú Z, Varga E, Hohmann J, et al. A stilbene from the roots of *Leuzea carthamoides* [J]. J Nat Prod, 1998, 61(10): 1298-1299.
- [12] Ji B Q(冀保全), Feng B M(冯宝民), Shi L Y(史丽颖), et al. Chemical constituents of the roots of *Urtica fissa* E. Pritz [J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志), 2009, 44(18): 1372-1374.(in Chinese)
- [13] Wang N N(王娜妮), Chen S H(陈栓虎). Preparation and application of 5-hydroxymethylfurfural [J]. Chem Reagent(化学试剂), 2009, 31(8): 605-608.(in Chinese)
- [14] Ding X(丁霞), Wang M Y(王明艳), Yu Z L(余宗亮), et al. Studies on separation, appraisal and the biological activity of 5-HMF in *Cornus officinalis* [J]. China J Chin Mat Med(中国中药杂志), 2008, 33(4): 392-396,484.(in Chinese)
- [15] Morikawa T, Xie H, Matsuda H, et al. Bioactive constituents from Chinese natural medicines: XVII. Constituents with radical scavenging effect and new glucosyloxybenzyl 2-isobutylmalates from *Gymnadenia conopsea* [J]. Chem Pharm Bull, 2006, 54(4): 506-513.
- [16] Fu Z Q(傅紫琴), Wang M Y(王明艳), Cai B C(蔡宝昌). Discussion of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) in Chinese native medicine research presentsituation [J]. Chin Arch Trad Chin Med(中华中医药学刊), 2008, 26(3): 508-510.(in Chinese)