

# 甜杨桃鲜果的化学成分研究

贾栩超<sup>1,2</sup>, 杨丹<sup>3</sup>, 谢海辉<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院华南植物园, 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; 3. 济宁医学院公共卫生学院, 山东济宁 272067)

**摘要:** 为了解甜杨桃(*Averrhoa carambola* L.)中的化学成分, 采用乙醇提取、乙酸乙酯和正丁醇分别萃取及色谱分离方法, 从其鲜果中分离得到 8 个化合物。通过波谱数据分析鉴定, 它们的结构分别为苄基芸香糖苷 (1)、苯乙基芸香糖苷 (2)、腺苷 (3)、乙基  $\beta$ -D-果糖苷 (4)、正丁基  $\beta$ -D-果糖苷 (5)、姜糖脂 A (6)、姜糖脂 C (7) 和 4-羟甲基-5-羟基-2H-吡喃-2-酮 (8)。上述化合物均为首次从该植物中获得。

**关键词:** 甜杨桃; 鲜果; 芳基糖苷; 姜糖脂;  $\alpha$ -吡喃酮

doi: 10.11926/jtsb.3709

## Chemical Constituents from Fresh Sweet Star Fruit

JIA Xu-chao<sup>1,2</sup>, YANG Dan<sup>3</sup>, XIE Hai-hui<sup>1,2\*</sup>

(1. 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; 3. School of Public Health, Jining Medical University, Jining 272067, Shandong, China)

**Abstract:** In order to understand the chemical constituents of sweet star fruit [*Averrhoa carambola* L. (Oxalidaceae)], eight compounds were isolated from the fresh fruits by means of ethanol extraction, respective fractionation with ethyl acetate and *n*-butanol, and chromatographic separation techniques. On the basis of spectral data, their structures were identified as benzyl rutinoside (1), phenethyl rutinoside (2), adenosine (3), ethyl  $\beta$ -D-fructoside (4), *n*-butyl  $\beta$ -D-fructoside (5), gingerglycolipid A (6), gingerglycolipid C (7), and 4-hydroxy-5-hydroxy-2H-pyran-2-one (8). All the compounds were obtained from this species for the first time.

**Key words:** *Averrhoa carambola*; Fresh sweet star fruit; Aryl glycoside; Gingerglycopipid;  $\alpha$ -Pyrone

杨桃(*Averrhoa carambola* L.), 又名阳桃、洋桃、五敛子、五棱果, 为酢酱草科(Oxalidaceae)阳桃属植物, 原产马来西亚、印度尼西亚, 在广东、海南、广西、福建、台湾、云南等省区广为栽种<sup>[1-2]</sup>。杨桃果实是人们喜爱的水果, 一般分为甜、酸两类。甜杨桃供鲜食, 制成果汁鲜饮或冰果露(Smoothies), 还用于配菜、酿酒。酸杨桃果味酸, 多加工成干果或做菜用, 也可制蜜饯、果脯或果膏。因杨桃果横截面呈星形, 也称之为“星梨”(Star fruit)<sup>[2-3]</sup>。

杨桃鲜果含水量超过 90%, 富含维生素 C, 还有

维生素 A、B1、B2、B5 和 B6,  $\alpha$  和  $\beta$  胡萝卜烯、叶黄素、玉米黄素, 脂肪酸含量低, 且以不饱和脂肪酸为主<sup>[3]</sup>。酸、甜杨桃中的碳水化合物、粗蛋白、粗脂肪、氨基酸含量相近, 但前者的草酸含量高于后者<sup>[2]</sup>。

从杨桃果中分离鉴定的化学成分主要为酚类和萜类, 其他类型很少<sup>[3-4]</sup>。酚类成分有花青素-3-葡萄糖苷、花青素-3,5-二葡萄糖苷<sup>[5]</sup>、(-)-表儿茶素<sup>[6]</sup>、含酚羟基的生物碱 caramboxin<sup>[7]</sup>。萜类成分主要为倍半萜类的脱落酸、顺式脱落酸、顺式脱落酸葡萄糖酯、脱落醇、脱落醇葡萄糖苷、顺式脱落醇葡萄

收稿日期: 2016-12-08

接受日期: 2017-01-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2013CB127106)资助

This work was supported by the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant No. 2013CB127106).

作者简介: 贾栩超, 男, 博士研究生, 生物化学与分子生物学专业, 天然产物化学研究方向。E-mail: jiaxuchao@scbg.ac.cn

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

糖苷<sup>[6,8]</sup>, 大柱烷类的(6S,9R)-vomifoliol、(6S,9R)-roseoside、3,6-二羟基- $\alpha$ -紫罗兰醇-9-O-葡萄糖苷等为香气成分或其前体<sup>[6,9]</sup>。

为了解杨桃果实的保健功能成分, 我们对其化学成分进行了研究。前期从酸杨桃的干燥果实中分离鉴定了 10 个新的二氢查尔酮碳苷 carambolasides A-J、2 个已知黄酮碳苷异牡荆素-2''-O-鼠李糖苷和 carambolaflavone、1 个已知橙酮类氧苷 hovertichoside C<sup>[10-11]</sup>、2 个新的四氢异喹啉生物碱(含酚羟基)、香草酸、阿魏酸、8,9,10-三羟基百里香酚等酚类化合物, 还有 1 个三萜阿江榄仁酸<sup>[12]</sup>。以上黄酮类化合物对 2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)阳离子自由基具有很强的清除活性<sup>[10-11]</sup>, carambolaflavone 可显著降低葡萄糖喂养高血糖大鼠的血糖值<sup>[13]</sup>, 阿魏酸具有抗血栓、降血脂、抗动脉粥样硬化、抗癌、调节免疫等活性<sup>[14]</sup>。此外, 从甜杨桃鲜果中还获得了 2 个芳基糖苷、2 个烷基糖苷、1 个嘌呤糖苷、2 个脂肪酸甘油酯糖苷和 1 个  $\alpha$ -吡喃酮类化合物, 他们均为首次在该植物中报道。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

成熟甜杨桃(*Averrhoa carambola* L.)鲜果于 2012 年 10 月采自广州市海珠区小洲村果园, 味甜。

青岛谱科分离材料公司柱层析硅胶(100~200 目); 烟台江友硅胶开发公司薄层层析 HSGF<sub>254</sub> 硅胶板; 瑞典 GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司葡聚糖凝胶 LH-20; 美国 Amberlite 公司大孔树脂 XAD-7。

### 1.2 仪器和试剂

日本岛津公司 LC-6AD 高效液相色谱仪和 RID-10A 视差检测器; 利穗科技(苏州)公司 EZ Purifier 100 中压纯化系统; 日本东京理化公司 N-1100 旋转蒸发仪, 配以日本 Ulvac Kiko 公司 DTC-22B 真空泵和郑州长城科工贸公司 DSB-5/10 低温冷却液循环泵; 上海沪西分析仪器公司 BSZ-100 自动部分收集器; 美国应用生物系统公司 MDS SCIEX API 2000 LC-MS/MS 质谱(MS)仪, 电喷雾(ESI)电离源; 瑞士布鲁克公司 Ascend-500 核磁共振仪, 以美国 Sigma-Aldrich 公司氘代甲醇(CD<sub>3</sub>OD)为溶剂, 化学位移( $\delta$ , ppm)值以甲醇残留峰 3.31 (氢谱)和 49.0 (碳

谱)为参照。

广州市俱辉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乙酸乙酯、正丁醇、甲醇和三氯甲烷; 上海安谱公司色谱纯甲醇。

### 1.3 提取和分离

甜杨桃鲜果 105 kg, 切片, 用 95% 乙醇浸提 3 次, 每次 2 d, 合并滤液, 减压浓缩, 得糖浆状浸膏 7.73 kg。浸膏用蒸馏水稀释至 11.5 L, 倒入分液漏斗, 加入乙酸乙酯萃取 4 次, 每次 7.5 L, 放置分层, 合并萃取液, 减压浓缩至干, 得乙酸乙酯萃取物 77.4 g。水液用正丁醇萃取 4 次, 每次 7.5 L, 合并萃取液, 减压浓缩至干, 得正丁醇萃取物 590 g。将正丁醇萃取物进行大孔吸附树脂柱层析, 用 2 倍柱体积的蒸馏水洗脱, 再用 4 倍柱体积的 95% 乙醇洗脱, 减压浓缩乙醇洗脱液至干, 得乙醇洗脱物 128.1 g。合并乙酸乙酯萃取物和乙醇洗脱物, 得 205.5 g。取其中 202.5 g 进行硅胶(3.5 kg)柱色谱分离, 用三氯甲烷-甲醇混合液[10 : 0~5 : 5 (V/V, 下同)]洗脱, 收集流份, 薄层色谱检查, 合并为 9 个组分(F1~F9)。F6 经中压液相色谱分离, 用甲醇-水(1 : 9~10 : 0)洗脱, 收集流份, 薄层色谱检查, 合并为 19 个亚组分(F6-1~F6-19)。F6-2 有白色晶体析出, 得化合物 8 (10 mg)。F7 经硅胶柱色谱分离, 用三氯甲烷-甲醇(95 : 5~6 : 4)洗脱, 收集流份, 薄层色谱检查, 合并为 3 个亚组分(F7-1~F7-3)。F7-2 经凝胶柱分离, 甲醇洗脱, 得化合物 5 (7 mg)。F8 经中压液相色谱分离, 甲醇-水(3 : 7~10 : 0)洗脱, 收集流份, 薄层色谱检查, 合并为 13 个亚组分(F8-1~F8-13)。F8-1 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得化合物 4 (24 mg)。F9 经硅胶柱色谱分离, 用三氯甲烷-甲醇(9 : 1~5 : 5)洗脱, 收集流份, 薄层色谱检查, 合并为 8 个组分(F9-1~F9-8)。F9-2 经中压液相色谱分离, 甲醇-水(1 : 9~10 : 0)洗脱, 收集流份, 薄层色谱检查, 合并为 17 个亚组分(F9-2-1~F9-2-17)。F9-2-1 有白色沉淀析出, 得化合物 3 (5 mg)。F9-4 经中压液相色谱分离, 用甲醇-水(3 : 7~10 : 0)洗脱, 收集流份, 薄层色谱检查, 合并为 19 个亚组分(F9-4-1~F9-4-19)。F9-4-9 用凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得化合物 2 (6 mg)。F9-5 经中压液相色谱分离, 甲醇-水(3 : 7~10 : 0)洗脱, 收集流份, 薄层色谱检查, 合并为 15 个亚组分(F9-5-1~F9-5-15)。F9-5-11 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得化合物 1 (2 mg)。

F9-5-12 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得化合物 **6** (4 mg)。F9-5-14 经高效液相色谱制备, 用甲醇-水

(78 : 22)为流动相, 流速 6 mL min<sup>-1</sup>, 得化合物 **7** (保留时间  $t_R=84$  min, 8 mg)。化合物 **1~8** 结构见图 1。

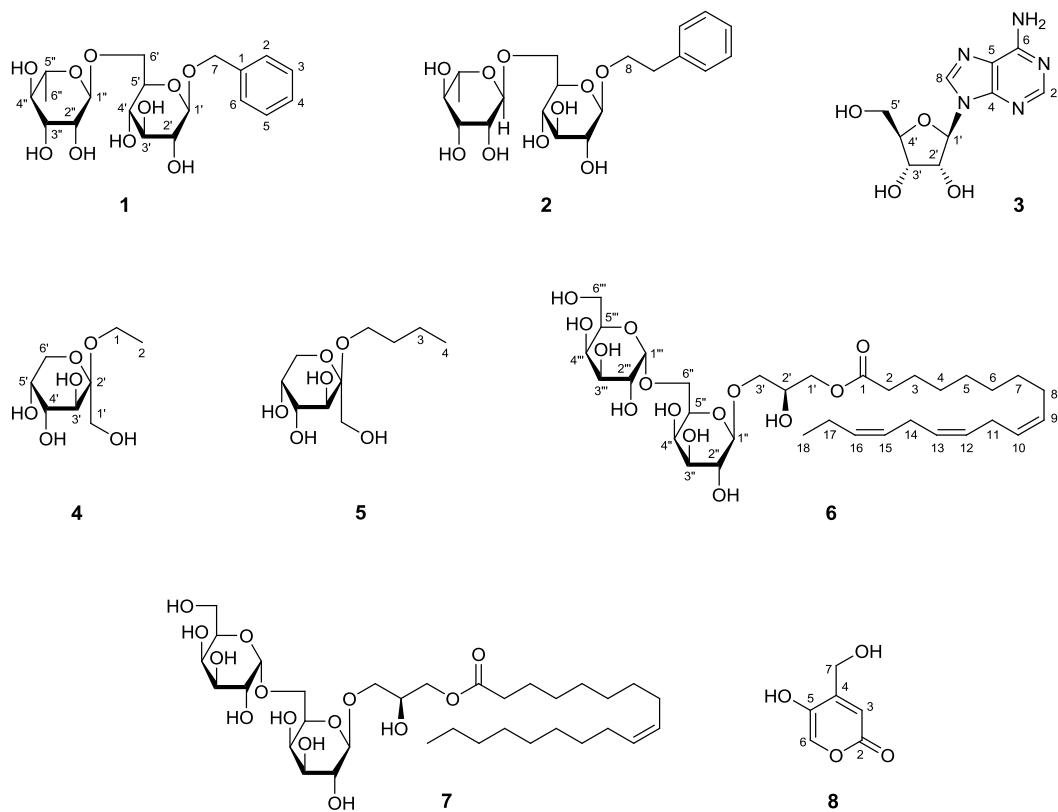


图 1 化合物 **1~8** 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds **1~8**

#### 1.4 结构鉴定

**化合物 1** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 439 [M + Na]<sup>+</sup>, 415 [M - H]<sup>-</sup>, 分子量 416, 分子式  $C_{19}H_{28}O_{10}$ ; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz):  $\delta$  7.42 (2H, dt,  $J = 8.3, 1.4$  Hz, H-2,6), 7.34 (2H, tt,  $J = 8.3, 1.4$  Hz, H-3,5), 7.27 (1H, tt,  $J = 8.3, 1.4$  Hz, H-4), 4.87 (1H, d,  $J = 11.9$  Hz, Ha-7), 4.65 (1H, d,  $J = 11.9$  Hz, Hb-7), 4.33 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 4.79 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-1''), 4.00 (1H, dd,  $J = 11.3, 1.9$  Hz, Ha-6'), 3.64 (1H, dd,  $J = 11.3, 6.2$  Hz, Hb-6'), 1.27 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H<sub>3</sub>-6'); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz):  $\delta$  138.8 (C-1), 129.3 (C-2,3,5,6), 128.8 (C-4), 71.8 (C-7), 103.2 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3''), 71.7 (C-4''), 76.9 (C-5''), 68.1 (C-6''), 102.3 (C-1''), 72.2 (C-2''), 72.4 (C-3''), 74.0 (C-4''), 69.8 (C-5''), 18.1 (C-6'')。

以上数据与文献[15]报道一致, 故鉴定为苄基芸香糖苷。

**化合物 2** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 453 [M +

Na]<sup>+</sup>, 429 [M - H]<sup>-</sup>, 465 [M + Cl]<sup>-</sup>, 分子量 430, 分子式  $C_{20}H_{30}O_{10}$ ; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz):  $\delta$  7.25~7.28 (4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.17 (1H, m, H-4), 2.94 (2H, ddd,  $J = 7.9, 6.8, 3.1$  Hz, H<sub>2</sub>-7), 4.03 (1H, ddd,  $J = 9.8, 7.9, 6.8$  Hz, Ha-8), 3.76 (1H, ddd,  $J = 9.8, 7.9, 6.8$  Hz, Hb-8), 4.29 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 3.98 (1H, dd,  $J = 11.2, 1.9$  Hz, Ha-6'), 3.61 (1H, dd,  $J = 11.2, 6.1$  Hz, Hb-6'), 4.75 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-1''), 1.25 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H<sub>3</sub>-6''); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz):  $\delta$  140.0 (C-1), 129.4 (C-2, 6), 130.0 (C-3, 5), 127.2 (C-4), 37.3 (C-7), 71.8 (C-8), 104.5 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 76.8 (C-5'), 68.1 (C-6'), 102.2 (C-1''), 72.2 (C-2''), 72.4 (C-3''), 74.0 (C-4''), 69.8 (C-5''), 18.1 (C-6'')。

以上数据与文献[16]报道一致, 故鉴定为苯乙基芸香糖苷。

**化合物 3** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 268 [M +

H]<sup>+</sup>, 290 [M + Na]<sup>+</sup>, 302 [M + Cl]<sup>-</sup>, 分子量 267, 分

子式  $C_{10}H_{13}N_5O_4$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  8.18 (1H, s, H-2), 8.31 (1H, s, H-8), 5.96 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-1'), 4.74 (1H, dd,  $J = 6.4, 5.1$  Hz, H-2'), 4.32 (1H, dd,  $J = 5.1, 2.6$  Hz, H-3'), 4.17 (1H, q,  $J = 2.6$  Hz, H-4'), 3.89 (1H, dd,  $J = 12.5, 2.6$  Hz, Ha-5'), 3.75 (1H, dd,  $J = 12.5, 2.6$  Hz, Hb-5');  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  153.5 (C-2), 150.0 (C-4), 121.0 (C-5), 157.6 (C-6), 142.0 (C-8), 91.3 (C-1'), 75.5 (C-2'), 72.7 (C-3'), 88.2 (C-4'), 63.5 (C-5')。以上数据与文献[17]报道一致, 故鉴定为腺苷。

**化合物 4** 白色固体; ESI-MS  $m/z$ : 231 [ $M + Na$ ]<sup>+</sup>, 207 [ $M - H$ ]<sup>-</sup>, 343 [ $M + Cl$ ]<sup>-</sup>, 分子量 208, 分子式  $C_8H_{16}O_6$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  3.60 (1H, dq,  $J = 9.3, 7.0$  Hz, H-1), 3.55 (1H, dq,  $J = 9.3, 7.0$  Hz, H-1), 1.19 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz, H<sub>3</sub>-2), 3.75 (1H, d,  $J = 11.3$  Hz, Ha-1'), 3.70 (1H, d,  $J = 11.3$  Hz, Hb-1'), 3.90 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-3'), 3.78 (1H, dd,  $J = 9.8, 3.5$  Hz, H-4'), 3.84 (1H, m, H-5'), 3.75 (1H, dd,  $J = 12.3, 1.4$  Hz, Ha-6'), 3.66 (1H, dd,  $J = 12.3, 1.9$  Hz, Hb-6');  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  57.3 (C-1), 15.8 (C-2), 63.5 (C-1'), 101.7 (C-2'), 70.5 (C-3'), 71.5 (C-4'), 71.1 (C-5'), 65.2 (C-6')。以上数据与文献[18]报道一致, 故鉴定为乙基  $\beta$ -D-吡喃果糖苷。

**化合物 5** 白色固体; ESI-MS  $m/z$ : 259 [ $M + Na$ ]<sup>+</sup>, 235 [ $M - H$ ]<sup>-</sup>, 271 [ $M + Cl$ ]<sup>-</sup>, 分子量 236, 分子式  $C_{10}H_{20}O_6$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  3.51 (2H, m, H<sub>2</sub>-1), 1.55 (2H, m, H<sub>2</sub>-2), 1.40 (2H, m, H<sub>2</sub>-3), 0.94 (3H, t,  $J = 7.3$  Hz, H<sub>3</sub>-4), 3.75 (1H, d,  $J = 11.3$  Hz, Ha-1'), 3.70 (1H, d,  $J = 11.3$  Hz, Hb-1'), 3.91 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-3'), 3.78 (1H, dd,  $J = 9.8, 3.3$  Hz, H-4'), 3.84 (1H, m, H-5'), 3.76 (1H, dd,  $J = 12.3, 1.2$  Hz, Ha-6'), 3.66 (1H, dd,  $J = 12.3, 1.9$  Hz, Hb-6');  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  61.6 (C-1), 33.3 (C-2), 20.5 (C-3), 14.3 (C-4), 63.5 (C-1'), 101.6 (C-2'), 70.6 (C-3'), 71.5 (C-4'), 71.1 (C-5'), 65.1 (C-6')。以上数据与文献[19]报道一致, 故鉴定为正丁基  $\beta$ -D-吡喃果糖苷。

**化合物 6** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 699 [ $M + Na$ ]<sup>+</sup>, 715 [ $M + K$ ]<sup>+</sup>, 675 [ $M - H$ ]<sup>-</sup>, 分子量 676, 分子式  $C_{33}H_{56}O_{14}$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  2.36 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H<sub>2</sub>-2), 1.37~1.29 (10H, m, H<sub>2</sub>-3, 4, 5, 6, 7), 2.09 (4H, m, H<sub>2</sub>-8, 17), 5.41~5.28 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16), 2.81 (4H, t,  $J = 6.1$  Hz, H<sub>2</sub>-11,

14), 0.98 (3H, t,  $J = 7.5$  Hz, H<sub>3</sub>-18), 3.99 (1H, m, H-2'), 4.25 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1''), 4.14 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-1''');  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  175.5 (C-1), 34.9 (C-2), 21.5 (C-3), 30.7, 30.3, 30.2, 30.2, 28.2, 26.5, 26.4, 26.0 (C-4, 5, 6, 7, 8, 11, 14, 17), 132.7, 131.1, 129.2, 129.2, 128.9, 128.2 (C-9, 10, 12, 13, 15, 16), 14.7 (C-18), 72.1 (C-1'), 69.7 (C-2'), 66.6 (C-3'), 105.3 (C-1''), 72.6 (C-2''), 74.7 (C-3''), 70.1 (C-4''), 74.6 (C-5''), 67.8 (C-6''), 100.5 (C-1''), 70.2 (C-2''), 71.5 (C-3''), 71.1 (C-4''), 72.5 (C-5''), 62.7 (C-6'')”。以上数据与文献[20]报道一致, 故鉴定为姜糖脂 A。

**化合物 7** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 703 [ $M + Na$ ]<sup>+</sup>, 715 [ $M + Cl$ ]<sup>-</sup>, 分子量 680, 分子式  $C_{33}H_{60}O_{14}$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  2.36 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H<sub>2</sub>-2), 1.62 (2H, m, H<sub>2</sub>-3), 1.35~1.28 (20H, m, H<sub>2</sub>-4, 5, 6, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 17), 2.03 (4H, m, H<sub>2</sub>-8, 11), 5.38~5.31 (2H, m, H-9, 10), 0.90 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz, H<sub>3</sub>-18), 3.99 (1H, m, H-2'), 4.15 (2H, dd,  $J = 5.4, 2.9$  Hz, H<sub>2</sub>-3'), 4.25 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1''), 4.17 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-1''');  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  175.5 (C-1), 34.9 (C-2), 23.7 (C-3), 33.1, 30.8, 30.8, 30.6, 30.4, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 28.1, 28.1, 26.0 (C-4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17), 130.9, 130.8 (C-9, 10), 14.5 (C-18), 72.1 (C-1'), 69.7 (C-2'), 66.6 (C-3'), 105.3 (C-1''), 72.6 (C-2''), 74.7 (C-3''), 70.1 (C-4''), 74.6 (C-5''), 67.8 (C-6''), 100.5 (C-1''), 70.2 (C-2''), 71.5 (C-3''), 71.1 (C-4''), 72.5 (C-5''), 62.7 (C-6'')”。以上数据与文献[20]报道一致, 故鉴定为姜糖脂 C。

**化合物 8** 无色晶体; ESI-MS  $m/z$ : 143 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>, 141 [ $M - H$ ]<sup>-</sup>, 177 [ $M + Cl$ ]<sup>-</sup>, 分子量 142, 分子式  $C_6H_6O_4$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  6.50 (1H, s, H-3), 7.96 (1H, s, H-6), 4.41 (2H, s, H<sub>2</sub>-7);  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  176.8 (C-2), 110.7 (C-3), 147.3 (C-4), 170.4 (C-5), 141.0 (C-6), 61.2 (C-7)。以上数据与文献[21]报道一致, 故鉴定为 4-羟甲基-5-羟基-2H-吡喃-2-酮。

## 2 结果和讨论

芊基芸香糖苷 (1), 又名 Hydrangeifolin I, 浓度为  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  时对环氧合酶-2 的抑制率为 54.7%, 预示具有抗炎活性<sup>[22]</sup>。 $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  和  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$

苯乙基芸香糖苷(2)对抗酒石酸酸性磷酸酶(TRAP)的抑制率分别为42.4%和54.9%，预示具有一定的抗骨质疏松活性<sup>[23]</sup>。姜糖脂A(6)和姜糖脂C(7)对人结肠癌HT-29细胞中肿瘤坏死因子α(TNF-α)诱导的白介素-8(IL8)分泌具有抑制作用，在50 μmol L<sup>-1</sup>浓度下，两者的抑制率大于40%，同时未表现出细胞毒性，显示出良好的抗炎活性<sup>[24]</sup>。4-羟甲基-5-羟基-2H-吡喃-2-酮(8)具有一定的DPPH自由基清除活性( $IC_{50}=59.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ )和较强的丁酰胆碱酯酶抑制作用( $IC_{50}=23.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ )，预示它可能具有防治阿尔茨海默氏病和相关痴呆病的作用<sup>[21]</sup>。化合物8还能显著提升转染了G蛋白偶联受体12(GPR12)的中国仓鼠卵巢细胞和人胚肾细胞中cAMP的产生，在载体转染的对照中cAMP的产生则没有明显区别，同时在100 μmol L<sup>-1</sup>下对人早幼粒白血病细胞株HL-60和人非小细胞肺癌细胞株A549未显示出任何毒性，预示它具有治疗神经系统疾病的潜能<sup>[25]</sup>。

简言之，这些酚类和萜类以外的化合物也具有多种生物活性，它们的发现丰富了杨桃果实的化学成分库，为杨桃保健功能的阐明提供了新的依据。

## 参考文献

- [1] LIU Q R. *Averrhoa L.* [M]// *Florae Republicae Popularis Sinicae, Tomus 43(1)*. Beijing: Science Press, 1998: 4–6.  
刘全儒. 阳桃属 [M]// 中国植物志, 第43卷第1分册. 北京: 科学出版社, 1998: 4–6.
- [2] DAI C J, LI P. Nutrition components in the sour and sweet carambola [J]. *Food Nutri China*, 2010, 16(9): 69–72. doi: 10.3969/j.issn.1006-9577.2010.09.020.  
戴聪杰, 李萍. 酸、甜杨桃的营养成分分析 [J]. 中国食物与营养, 2010, 16(9): 69–72. doi: 10.3969/j.issn.1006-9577.2010.09.020.
- [3] LIM T K. Edible Medicinal and Non-medicinal Plants: Volume 1, Fruits [M]. Netherlands: Springer, 2012: 454–464.
- [4] PANG D R, YOU L J, LI T, et al. Phenolic profiles and chemical- or cell-based antioxidant activities of four star fruit (*Averrhoa carambola*) cultivars [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(93): 90646–90653. doi: 10.1039/C6RA15692D.
- [5] GUNASEGARAN R. Flavonoids and anthocyanins of three Oxalidaceae [J]. *Fitoterapia*, 1992, 63: 89–90.
- [6] GUNAWARDENA D C, JAYASINGHE L, FUJIMOTO Y. Phytotoxic constituents of the fruits of *Averrhoa carambola* [J]. *Chem Nat Compd*, 2015, 51(3): 532–533. doi: 10.1007/s10600-015-1332-6.
- [7] GARCIA-CAIRASCO N, MOYESSES-NETO M, VECCHIO F D, et al. Elucidating the neurotoxicity of the star fruit [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(49): 13067–13070. doi: 10.1002/anie.201305382.
- [8] LUTZ A, WINTERHALTER P. Dihydroabscisic alcohol from *Averrhoa carambola* fruit [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(3): 811–812. doi: 10.1016/S0031-9422(00)89824-6.
- [9] WINTERHALTER P, SCHREIER P. The generation of norisoprenoid volatiles in starfruit (*Averrhoa carambola* L.): A review [J]. *Food Rev Int*, 1995, 11(2): 237–254. doi: 10.1080/87559129509541041.
- [10] YANG D, XIE H H, JIA X C, et al. Flavonoid C-glycosides from star fruit and their antioxidant activity [J]. *J Funct Foods*, 2015, 16: 204–210. doi: 10.1016/j.jff.2015.04.048.
- [11] YANG D, JIA X C, XIE H H, et al. Further dihydrochalcone C-glycosides from the fruit of *Averrhoa carambola* [J]. *LWT Food Sci Technol*, 2016, 65: 604–609. doi: 10.1016/j.lwt.2015.08.061.
- [12] YANG D, XIE H H, YANG B, et al. Two tetrahydroisoquinoline alkaloids from the fruit of *Averrhoa carambola* [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 7: 217–220. doi: 10.1016/j.phytol.2013.12.007.
- [13] CAZAROLLI 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.
- [14] LIANG N, SUN S P, LUO Y E, et al. Research progress on ferulic acid [J]. *Heilongjiang J Trad Chin Med*, 2009(3): 39–40.  
梁娜, 孙少平, 罗跃娥, 等. 阿魏酸的研究进展 [J]. 黑龙江中医药, 2009(3): 39–40.
- [15] de TOMMASI N, RASTRELLI L, CUMANDA J, et al. Aryl and triterpenic glycosides from *Margyricarpus setosus* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(1): 163–167. doi: 10.1016/0031-9422(95)00884-5.
- [16] SU D M, TANG W Z, YU S S, et al. Chemical constituents of *Neocalymma integrifoliola* [J]. *China J Chin Mat Med*, 2012, 37(11): 1593–1596. doi: 10.4268/cjcm20121118.  
苏东敏, 唐文照, 庾石山, 等. 棒锤瓜化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(11): 1593–1596. doi: 10.4268/cjcm20121118.
- [17] CHEN Y M, YANG Y H, ZHAO P J, et al. Chemical constituents of endophyte *Neofusicoccum* sp. F483 from *Huperzia serrata* [J]. *Guihaia*, 2015, 35(4): 574–579. doi: 10.11931/guihaia.gxzw201409059.  
陈艳梅, 杨银河, 赵沛基, 等. 蛇足石杉内生真菌 *Neofusicoccum* sp. F483 的化学成份研究 [J]. 广西植物, 2015, 35(4): 574–579. doi: 10.11931/guihaia.gxzw201409059.
- [18] FU G M, YU B Y, ZHU D N. Study on chemical constituents from *Breynia fruticosa* [J]. *J China Pharm Univ*, 2004, 35(2): 114–116. doi: 10.3321/j.issn:1000-5048.2004.02.004.  
浮光苗, 余伯阳, 朱丹妮. 黑面神化学成分的研究 [J]. 中国药科大学

- 学学报, 2004, 35(2): 114–116. doi: 10.3321/j.issn:1000-5048.2004.02.004.
- [19] HAN J L, ZHANG F L, LI Z H, et al. Chemical constituents of *Lobelia chinensis* [J]. China J Chin Mater Med, 2009, 34(17): 2200–2202. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2009.17.016.  
韩景兰, 张凤岭, 李志宏, 等. 半边莲化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(17): 2200–2202. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2009.17.016.
- [20] YOSHIKAWA M, YAMAGUCHI S, KUNIMI K, et al. Stomachic principles in ginger: III. An anti-ulcer principle, 6-gingesulfonic acid, and three monoacyldigalactosylglycerols, gingerglycolipids A, B, and C, from *Zingiberis rhizoma* originating in Taiwan [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(6): 1226–1230. doi: 10.1248/cpb.42.1226.
- [21] PAGNING A L N, TAMOKOU J D, KHAN M L, et al. Antimicrobial, antioxidant and butyrylcholinesterase inhibition activities of extracts and isolated compounds from *Scadoxus pseudocaulus* and semi-synthetic farrerol derivatives [J]. S Afr J Bot, 2016, 102: 166–174. doi: 10.1016/j.sajb.2015.06.009.
- [22] CHAI X Y, SONG Y L, XU Z R, et al. Itosides J–N from *Itoa orientalis* and structure: Anti-COX-2 activity relationship of phenolic glycosides [J]. J Nat Prod, 2008, 71(5): 814–819. doi: 10.1021/np800014s.
- [23] 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.
- [24] van KIEM P, van MINH C, NHIEM N X, et al. Inhibitory effect on TNF- $\alpha$ -induced IL-8 secretion in HT-29 cell line by glyceroglycolipids from the leaves of *Ficus microcarpa* [J]. Arch Pharm Res, 2012, 35(12): 2135–2142. doi: 10.1007/s12272-012-1210-8.
- [25] LIN A Q, LIU X M, FANG Y C, et al. Two new 5-hydroxy-2-pyrone derivatives isolated from a marine-derived fungus *Aspergillus flavus* [J]. J Antibiot, 2008, 61(4): 245–249. doi: 10.1038/ja.2008.36.