

番石榴根中酚酸类化学成分分离鉴定

陈圣加, 黄应正, 卢健, 刘建群, 黄慧莲, 舒积成*
(江西中医药大学, 南昌 330004)

[摘要] 目的: 桃金娘科 Myrrhinaceae 番石榴 *Psidium guajava* 不同部位具有不同药用功效, 其叶和果实化学成分研究深入, 但有关根的化学物质基础报道甚少, 为明确番石榴根的化学成分, 对番石榴根进行了系统地化学成分分离与鉴定。方法: 采用硅胶柱色谱, LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20) 柱色谱, 大孔树脂柱色谱, 反相硅胶柱色谱 (ODS) 及半制备高效液相色谱 (HPLC) 等多种色谱方法对番石榴根醇提浸膏分离纯化, 应用核磁共振 (NMR) 和质谱, 结合理化性质, 鉴定化合物的结构。结果: 从番石榴根中分离出 16 个酚酸类化合物, 分别为 3, 3', 4'-三甲基鞣花酸 (1), 3, 3', 4'-三甲基鞣花酸-4'- β -D-葡萄糖苷 (2), 3-甲基鞣花酸-4'- α -L-鼠李糖苷 (3), 3'- O -methyl-3, 4- O , O -metheneellagic acid-4'- β -D-glucopyranoside (4), 没食子酸 (5), 没食子酸甲酯 (6), 没食子酸乙酯 (7), 3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1- β -D-glucopyranoside (8), 3, 5-二甲氧基-4-羟基-苯甲酸-7- β -D-葡萄糖苷 (9), 1-hydroxy-3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1- O -[6'- O -(4"-carboxy-1", 3", 5"-trihydroxy) phenyl]- β -D-glucopyranoside (10), 香草酸 (11), 原儿茶酸 (12), 开环异落叶松脂素 9- β -D-葡萄糖苷 (13), 根皮素 4'- β -D-葡萄糖苷 (14), cinchonain Ib (15), 表儿茶素 (16)。结论: 化合物 3, 4, 6, 8 ~ 10, 13 ~ 15 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 番石榴; 根; 酚酸; 醇提物

[中图分类号] R284.2; R289; R22 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)02-0169-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20190212

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20181031.1358.026.html>

[网络出版时间] 2018-11-05 22:05

Phenolic Components from Roots of *Psidium guajava*

CHEN Sheng-jia, HUANG Ying-zheng, LU Jian, LIU Jian-qun, HUANG Hui-lian, SHU Ji-cheng*
(Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** The different parts of *Psidium guajava* (Myrrhinaceae) have different bioactivities. There are intensive studies for chemical constituents of its leaves and fruits at present. However, there are a few studies for the roots. Therefore, we systematically investigated the chemical constituents of phenolic acids in roots of *P. guajava*. **Method:** The chemical constituents were isolated and purified by various column chromatography methods and semi-preparative HPLC. The isolated compounds were identified by physicochemical properties and spectral analysis. **Result:** Sixteen phenolic components were isolated from the ethanol extract and identified as 3, 3', 4'-tri- O -methylellagic acid (1), 3, 3', 4'-tri- O -methylellagic acid-4'- β -D-glucopyranoside (2), 3- O -methylellagic acid-4'- α -L-rhamnopyranoside (3), 3'- O -methyl-3, 4- O , O -metheneellagic acid-4'- β -D-glucopyranoside (4), gallic acid (5), methyl gallate (6), ethyl gallate (7), 3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1- β -D-glucopyranoside (8), 3, 5-dimethoxy-4-hydroxy-benzoic acid-7- β -D-glucoside (9), 1-hydroxy-3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1- O -[6'- O -(4"-carboxy-1", 3", 5"-trihydroxy) phenyl]- β -D-glucopyranoside (10), vanillic acid (11), protocatechuic acid (12), secoisolariciresinol 9- β -D-glucopyranoside (13), phloretin 4'- β -D-glucopyranoside (14), cinchonain Ib (15) and epicatechin (16).

[收稿日期] 20180116(010)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81760703, 81760721, 81360630); 江西省自然科学基金项目(20161BAB205219, 20142BCB23023)

[第一作者] 陈圣加, 在读硕士, 从事中药化学研究, Tel: 0791-87119027, E-mail: 609271613@qq.com

[通信作者] * 舒积成, 博士, 教授, 从事中药活性成分及质量标准研究, Tel: 0791-87118658, E-mail: shujc210@163.com

Conclusion: Compounds **3**, **4**, **6**, **8-10**, **13-15** were isolated from this plant for the first time.

[**Key words**] *Psidium guajava*; root; phenolic acid; alcohol extract

番石榴口味甘甜多汁,营养丰富,原产于美洲,在我国海南、广西、广东、福建、台湾等地区广泛种植^[1-2]。番石榴不同部位具有不同药用^[3-6],其根味涩、微苦,性平,具有收敛止泻,止痛敛疮功效,用于泻痢、腕腹疼痛、脱肛、糖尿病,并具有抗生育、抗早孕和中期引产作用,而有关根部位的化学成分报道较少。据此,笔者对番石榴植物根进行了系统的化学成分研究,文献曾报道 7 个乌苏烷型三萜类化合物^[7],此次报道从番石榴根 90% 乙醇提取物中分离得到 16 个酚酸类化合物,分别为 3,3',4'-三甲基鞣花酸(**1**),3,3',4'-三甲基鞣花酸-4'-*O*- β -D-葡萄糖苷(**2**),3-甲基鞣花酸-4'-*O*- α -L-鼠李糖苷(**3**),3'-*O*-methyl-3, 4-*O*, *O*-metheneellagic acid-4'-*O*- β -D-glucopyranoside(**4**),没食子酸(**5**),没食子酸甲酯(**6**),没食子酸乙酯(**7**),3,4,5-trimethoxyphenyl- β -D-glucopyranoside(**8**),3,5-二甲氧基-4-羟基-苯甲酸-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(**9**),1-hydroxy-3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1-*O*-[6'-*O*-(4"-carboxy-1", 3", 5"-trihydroxy)phenyl]- β -D-glucopyranoside(**10**),香草酸(**11**),原儿茶酸(**12**),开环异落叶松脂素-9-*O*- β -D-葡萄糖苷(**13**),根皮素-4'-*O*- β -D-葡萄糖苷(**14**),cinchonain Ib(**15**),表儿茶素(**16**)。其中化合物 **3**, **4**, **6**, **8-10**, **13-15** 为首次从该植物中分离得到。

1 材料

N-1100 型旋转蒸发仪(日本 EYELA);SHB-III 型循环水式多用真空泵,HH-ZK2 型恒温水浴锅,DLSB-5/20 型低温冷却液循环泵(杭州康雨仪器有限公司);DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);ZF-20D 型暗箱式紫外分析仪(上海宝山顾村电光仪器厂)。515 型半制备型 HPLC(美国 Waters);YMC-Pack ODS 半制备 HPLC 色谱柱(S-5 μ m, 12 nm),AVANCE III HD 型 600 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker);Triple TOF 5600 + 型高分辨飞行时间质谱联用仪(美国 AB SCIEX)。柱色谱硅胶(200 ~ 300 目,批号 HG/T2345-2010),GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板,D201 型大孔吸附树脂(青岛海洋化工厂);LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,瑞士 GE-Healthcare Bio-Sciences AB),反向硅胶(ODS)(日本 YMC);乙醇、石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮、甲醇溶剂(工业纯、分析纯,国药集团上海化学试剂公司),甲醇(色

谱纯,德国 Dikmapure),自制双蒸水,氘代试剂(美国 CIL)。

番石榴根于 2014 年 7 月中旬采自广东省珠海市,由江西中医药大学付小梅副教授鉴定为桃金娘科植物番石榴 *Psidium guajava*,标本(201407003)现存于江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室。

2 提取与分离

取自然干燥的番石榴根(10.2 kg)粉碎,经 90% 乙醇加热回流 3 次,每次 1 h,提取液减压回收得流浸膏 980 g,所得流浸膏用适量的水分散,然后依次用石油醚、乙酸乙酯萃取,剩余部分旋干溶剂后,用甲醇溶解。回收溶剂得石油醚部分 86.0 g,乙酸乙酯部分 146.2 g,甲醇部分 596.5 g。

取乙酸乙酯萃取部位(145 g)进行硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(100:0,50:1,25:1,10:1,5:1,1:1,0:100)梯度洗脱得到 Fr. 1 ~ Fr. 9。Fr. 2(3.4 g)经硅胶柱(二氯甲烷-甲醇)分离,得 Fr. 2-1 ~ Fr. 2-45,合并 Fr. 2-17 ~ Fr. 2-25,再经 Sephadex LH-20 柱色谱(二氯甲烷-甲醇)分离,得化合物 **1**(9 mg)和 **11**(13 mg)。Fr. 3(13.5 g)经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇)分离,得 Fr. 3-1 ~ Fr. 3-48。合并 Fr. 3-5 ~ Fr. 3-10,经 Sephadex LH-20 柱色谱(二氯甲烷-甲醇)分离,再经半制备柱色谱[甲醇-水(30:70),3 mL·min⁻¹],得到化合物 **6**(9 mg)和化合物 **7**(11 mg)。合并 Fr. 3-35 ~ Fr. 3-40,再经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离,得化合物 **12**(8 mg)和化合物 **5**(7 mg)。合并 Fr. 3-45 ~ Fr. 3-48,再经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离,得化合物 **2**(12 mg)。Fr. 4(21.9 g)经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇)分离,得 Fr. 4-1 ~ Fr. 4-86。合并 Fr. 4-8 ~ Fr. 4-15,经 Sephadex LH-20 柱色谱(MeOH)分离,得化合物 **8**(9 mg)和化合物 **3**(6 mg)。合并 Fr. 4-42 ~ Fr. 4-49,经 Sephadex LH-20 柱色谱(二氯甲烷-甲醇)分离,再经半制备柱色谱[甲醇-水(28:72),3 mL·min⁻¹],得到化合物 **9**(5 mg)和化合物 **10**(7 mg)。Fr. 5(17.9 g)经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇)分离,得 Fr. 5-1 ~ Fr. 5-52。合并 Fr. 5-1 ~ Fr. 5-38 ~ Fr. 5-43,经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离,得化合物 **4**(12 mg)。Fr. 5(17.9 g)经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇)分离,得 Fr. 5-1 ~ Fr. 5-52。合并 Fr. 5-

8 ~ Fr. 5-13, 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (MeOH) 分离, 得化合物 **15** (5 mg) 和化合物 **16** (6 mg)。合并 Fr. 5-38 ~ 5-Fr. 43, 再经半制备柱色谱 [甲醇-水 (28:72), 3 mL·min⁻¹], 得到化合物 **13** (4 mg) 和化合物 **14** (6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末 (二氯甲烷-甲醇), 易溶于丙酮、乙酸乙酯, 溴酚蓝及氯化铁反应均呈阳性, 紫外灯 365 nm 下显蓝色荧光。ESI-MS 343.1 [M - H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ_H: 7.53 (1H, s, 5-H), 7.65 (1H, s, 5'-H), 4.06 (3H, s, 3-OCH₃), 4.05 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.01 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ_C: 111.3 (C-1), 141.5 (C-2), 140.9 (C-3), 152.6 (C-4), 111.5 (C-5), 111.7 (C-6), 158.4 (C-7), 112.6 (C-1'), 141.5 (C-2'), 140.9 (C-3'), 153.8 (C-4'), 107.5 (5'-CH), 113.4 (C-6'), 158.5 (C-7'), 61.0 (3-OCH₃), 61.3 (3'-OCH₃), 56.7 (4'-OCH₃)。分析 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据, 结合理化性质, 并与文献 [8] 对照, 鉴定化合物 **1** 为 3,3',4'-三甲基鞣花酸 (3,3',4'-tri-*O*-methyllellagic acid)。

化合物 **2** 白色粉末 (二氯甲烷-甲醇), 易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯, 溴酚蓝反应呈阳性, 紫外灯 365 nm 下显蓝色荧光。ESI-MS 505.4 [M - H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ_H: 7.83 (1H, s, H-5'), 7.64 (1H, s, 5-H), 5.09 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 4.09 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.04 (3H, s, 3-OCH₃), 4.00 (3H, s, 4-OCH₃), 3.22 ~ 3.75 (5H, m, H-2''-6''); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ_C: 112.0 (C-1), 140.8 (C-2), 141.2 (C-3), 151.9 (C-4), 112.4 (C-5), 112.7 (C-6), 158.2 (C-7), 61.7 (3'-OCH₃), 61.4 (3-OCH₃), 56.8 (4-OCH₃), 112.8 (C-1'), 141.7 (C-2'), 141.2 (C-3'), 154.3 (C-4'), 107.6 (C-5'), 113.7 (C-6'), 158.4 (C-7'), 101.3 (C-1''), 73.3 (C-2''), 77.3 (C-3''), 69.5 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.6 (C-6'')。分析 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据, 结合理化性质, 并与文献 [9] 对照, 鉴定化合物 **2** 为 3,3',4'-三甲基鞣花酸-4'-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (3,3',4'-tri-*O*-methyllellagic acid-4'-*O*-β-*D*-gluco-pyranoside)。

化合物 **3** 白色粉末 (二氯甲烷-甲醇), 易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯, 溴酚蓝及氯化铁反应均呈阳性, 紫外灯 365 nm 下显蓝色荧光。ESI-MS 461.3 [M - H]⁻; ¹H-NMR (Pyridine-*d*₅, 600 MHz) δ_H: 8.48 (1H, s, H-5'), 8.04 (1H, s, H-5), 6.43 (1H, br s, H-

1''), 4.91 (1H, m, H-2''), 4.77 (1H, dd, *J* = 9.4, 2.9 Hz, H-3''), 4.42 (1H, t, *J* = 9.4 Hz, H-4''), 4.59 (1H, m, H-5''), 1.66 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-6''), 4.18 (3H, s, OCH₃), 2.11 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (Pyridine-*d*₅, 150 MHz) δ_C: 114.7 (C-1), 143.2 (C-2), 141.6 (C-3), 154.6 (C-4), 112.6 (C-5), 115.2 (C-6), 160.1 (C-7), 61.6 (3-OCH₃), 170.8 (7), 115.8 (C-1'), 138.0 (C-2'), 144.7 (C-3'), 148.4 (C-4'), 114.7 (C-5'), 108.1 (C-6'), 159.8 (C-7'), 170.8 (7'), 102.5 (C-1''), 72.2 (C-2''), 71.8 (C-3''), 74.1 (C-4''), 72.9 (C-5''), 19.0 (C-6'')。分析 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据, 结合理化性质, 并与文献 [10] 对照, 鉴定化合物 **3** 为 3-甲基鞣花酸-4'-*O*-α-*L*-鼠李糖苷 (3-*O*-methyllellagic acid-4'-*O*-α-*L*-rhamnopyranoside)。

化合物 **4** 白色粉末 (二氯甲烷-甲醇), 易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯, 溴酚蓝反应与氯化铁反应均呈阳性, 紫外灯 365 nm 下显蓝色荧光, 10% 硫酸乙醇显浅褐色。ESI-MS 489.3 [M - H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ_H: 7.80 (1H, s, H-5'), 7.4 (1H, s, H-5), 6.36 (2H, s, OCH₂O), 5.53 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, glucose-OH), 5.22 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, glucose-OH), 5.15 (1H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1''), 5.11 (1H, d, *J* = 5.3 Hz, glucose-OH), 4.10 (3H, s, OCH₃), 3.16 ~ 3.71 (6H, m, H-2'' ~ 6''); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ_C: 113.4 (C-1), 131.2 (C-2), 138.3 (C-3), 150.5 (C-4), 103.9 (C-5), 111.6 (C-6), 158.0 (C-7), 104.5 (OCH₂O), 61.7 (OCH₃), 115.2 (C-1'), 141.2 (C-2'), 141.8 (C-3'), 152.0 (C-4'), 112.4 (C-5'), 112.3 (C-6'), 157.3 (C-7'), 101.4 (C-1''), 73.3 (C-2''), 77.3 (C-3''), 69.5 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.6 (C-6'')。分析 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据, 结合理化性质, 并与文献 [11-12] 对照, 鉴定化合物 **4** 为 3'-*O*-methyl-3,4-*O*, *O*-methenelellagic acid-4'-*O*-β-*D*-glucopyranoside)。

化合物 **5** 白色晶体 (甲醇), 易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯。ESI-MS 169.2 [M - H]⁻; ¹H-NMR (MeOH-*d*₄, 600 MHz) δ_H: 7.03 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (MeOH-*d*₄, 150 MHz) δ_C: 121.8 (C-1), 110.3 (C-2, 6), 146.3 (C-3, 5), 139.5 (C-4), 170.4 (C-7)。分析 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据, 结合理化性质, 并与文献 [13] 对照, 鉴定化合物 **5** 为没食子酸 (gallic acid)。

化合物 **6** 白色晶体 (甲醇), 易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯, 溴酚蓝与氯化铁反应均呈阳性。ESI-

MS 185.2 [M + H]⁺; ¹H-NMR (MeOH-*d*₄, 600 MHz) δ_H: 7.04 (2H, s, H-2, 6), 3.81 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (MeOH-*d*₄, 150 MHz) δ_C: 121.4 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 146.5 (C-3, 5), 139.8 (C-4), 169.0 (C-7), 52.2 (C-8)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[14]对照,鉴定化合物**6**为没食子酸甲酯(methyl gallate)。

化合物**7** 白色晶体(甲醇),易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯,溴酚蓝反应与氯化铁反应均呈阳性。ESI-MS 199.0 [M + H]⁺; ¹H-NMR (MeOH-*d*₄, 600 MHz) δ_H: 7.04 (2H, s, H-2), 7.04 (2H, s, H-6), 4.27 (2H, q, *J* = 7.2 Hz, H-8), 1.35 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-9); ¹³C-NMR (MeOH-*d*₄, 150 MHz) δ_C: 121.8 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 146.5 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 168.5 (C-7), 61.6 (C-8), 14.6 (C-9)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[15]对照,鉴定化合物**7**为没食子酸乙酯。

化合物**8** 白色晶体(甲醇),易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯。ESI-MS 347.1 [M + H]⁺; ¹H-NMR (MeOH-*d*₄, 600 MHz) δ_H: 6.51 (2H, s, H-2, 6), 4.83 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'), 3.92 (2H, m, H-6'), 3.83 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.70 (3H, s, 4-OCH₃), 3.42 ~ 3.47 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3.32 (1H, m, H-2'); ¹³C-NMR (MeOH-*d*₄, 150 MHz) δ_C: 156.1 (C-1), 96.1 (C-2, 6), 154.8 (C-3, 5), 134.4 (C-4), 103.2 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.7 (C-6'), 61.2 (4-OCH₃), 56.5 (3, 5-OCH₃)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[16]对照,鉴定化合物**8**为3,4,5-trimethoxyphenyl-1-β-D-glucopyranoside。

化合物**9** 无色针状结晶(甲醇),分子式C₁₅H₂₀O₁₀。易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯,溴酚蓝反应及氯化铁反应均呈阳性。ESI-MS 383.3 [M + H]⁺; ¹H-NMR (MeOH-*d*₄, 600 MHz) δ_H: 7.40 (2H, s, H-2, 6), 5.70 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.90 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.88 ~ 3.39 (6H, m, H-2' ~ 6'); ¹³C-NMR (MeOH-*d*₄, 150 MHz) δ_C: 166.7 (C-7), 148.9 (C-3, 5), 142.5 (C-4), 120.6 (C-1), 109.6 (C-2, 6), 96.2 (C-1'), 78.9 (C-3'), 78.1 (C-5'), 74.0 (C-2'), 71.1 (C-4'), 62.3 (C-6'), 56.8 (3, 5-OCH₃)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[17]对照,鉴定化合物**9**为3,5-二甲氧基-4-羟基-苯甲酸-7-O-β-D-葡萄糖苷(3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzoic acid-7-O-β-D-glucoside)。

化合物**10** 白色晶体(甲醇),易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯,溴酚蓝反应及氯化铁反应均呈阳性。ESI-MS 497.1 [M - H]⁻; ¹H-NMR (MeOH-*d*₄, 600 MHz) δ_H: 7.05 (2H, s, H-2'', 6''), 6.39 (2H, s, H-2, 6), 4.82 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.62 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.1 Hz, H-6'a), 4.42 (1H, dd, *J* = 12.0, 6.7 Hz, H-6'b), 3.39 ~ 3.51 (3H, m, H-2', 3', 5'), 3.66 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.66 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (MeOH-*d*₄, 150 MHz) δ_C: 134.6 (C-1), 154.8 (C-3, 5), 96.3 (C-2, 6), 155.9 (C-4), 103.3 (C-1'), 74.9 (C-2'), 77.7 (C-3'), 71.8 (C-4'), 75.8 (C-5'), 65.1 (C-6'), 121.4 (C-1''), 110.1 (C-2'', 6''), 146.6 (C-3'', 5''), 139.9 (C-4''), 168.3 (C-7''), 61.2 (4-OCH₃), 56.5 (3, 5-OCH₃)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[18]对照,鉴定化合物**10**为1-hydroxy-3,4,5-trimethoxyphenyl-1-O-[6'-O-(4''-carboxy-1'', 3'', 5''-trihydroxy) phenyl]-β-D-glucopyranoside。

化合物**11** 白色晶体(甲醇),易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯,溴酚蓝反应及氯化铁反应均呈阳性。ESI-MS 167.1 [M - H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ_H: 7.44 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.41 (1H, dd, *J* = 2.0, 7.6 Hz, H-6), 6.83 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-5), 3.79 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ_C: 121.6 (C-1), 112.7 (C-2), 147.2 (C-3), 151.1 (C-4), 115.0 (C-5), 123.5 (C-6), 167.2 (COOH), 56.3 (3-OCH₃)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[19]对照,鉴定化合物**11**为香草酸(vanillic acid)。

化合物**12** 白色晶体(甲醇),易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯,溴酚蓝反应及氯化铁反应均呈阳性。ESI-MS 153.1 [M - H]⁻; ¹H-NMR (MeOH-*d*₄, 600 MHz) δ_H: 7.43 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.1 Hz, H-6), 7.42 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.80 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5); ¹³C-NMR (MeOH-*d*₄, 150 MHz) δ_C: 123.1 (C-1), 115.7 (C-2), 146.0 (C-3), 151.5 (C-4), 117.7 (C-5), 123.9 (C-6), 170.2 (C=O)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[20]对照,鉴定化合物**12**为原儿茶酸(protocatechuic acid)。

化合物**13** 白色粉末(甲醇),易溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯。¹H-NMR (MeOH-*d*₄, 600 MHz) ESI-MS 523.6 [M - H]⁻; δ_H: 6.57 ~ 6.69 (6H, m, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 4.31 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 3.80 (6H,

3, 3'-OCH₃), 3.20 ~ 3.93 (6H, m, H-2'' ~ 6''); ¹³C-NMR (MeOH-d₄, 150 MHz) δ_c: 134.0 (C-1), 133.99 (C-1'), 113.4 (C-2), 113.5 (C-2'), 148.78 (C-3), 148.83 (C-3'), 145.44 (C-4), 145.45 (C-4'), 115.74 (C-5), 115.74 (C-5'), 122.72 (C-6), 122.79 (C-6'), 35.53 (C-7), 35.57 (C-7'), 44.0 (C-8), 41.6 (C-8'), 62.8 (C-9), 71.7 (C-9'), 104.6 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.0 (C-3''), 70.4 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.8 (C-6''), 56.2 (OCH₃), 56.3 (OCH₃)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[21]对照,鉴定化合物**13**为开环异落叶松脂素 9-O-β-D-葡萄糖苷 (secoisolariciresinol 9-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物**14** 淡黄色粉末(甲醇),易溶于甲醇、二氯甲烷。ESI-MS 437.1 [M + H]⁺; ¹H-NMR (MeOH-d₄, 600 MHz) δ_H: 7.07 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.69 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.19 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-5'), 5.95 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-3'), 5.04 (1H, d, J = 7.8 Hz, glc-H-1), 3.93 (1H, dd, J = 12.0, 2.1 Hz, glc-H-6a), 3.74 (1H, dd, J = 12.0, 5.4 Hz, glc-H-6b), 3.37 ~ 3.52 (4H, m, glc-H-2, 3, 4, 5), 2.88 ~ 2.91 (4H, m, H-α, β); ¹³C-NMR (MeOH-d₄, 150 MHz) δ_c: 201.5 (C = O), 46.9 (C-α), 30.9 (C-β), 106.6 (C-1), 116.1 (C-2, 6), 130.4 (C-3, 5), 156.4 (C-4), 133.9 (C-1'), 166.4 (C-2'), 98.4 (C-3'), 167.6 (C-4'), 95.6 (C-5'), 160.3 (C-6'), 102.1 (glc-1), 74.7 (glc-2), 78.4 (glc-3), 71.1 (glc-4), 78.5 (glc-5), 62.4 (glc-6)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[22]对照,鉴定化合物**14**为根皮素 4'-O-β-D-葡萄糖苷 (phloretin 4'-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物**15** 淡黄色粉末(甲醇),易溶于甲醇、二氯甲烷。ESI-MS 453.1 [M + H]⁺; ¹H-NMR (MeOH-d₄, 600 MHz) δ_H: 6.83 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.67 ~ 6.7.0 (2H, m, H-5', 6'), 6.60 ~ 6.62 (2H, m, H-2'', 5''), 6.53 (1H, dd, J = 8.4, 2.1 Hz, H-6''), 6.21 (1H, s, H-6), 4.44 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-7''), 4.18 (1H, m, H-3), 2.90 ~ 2.98 (2H, m, H-4a, 8'' a), 2.81 ~ 2.86 (2H, m, H-4b, 8'' b); ¹³C-NMR (MeOH-d₄, 150 MHz) δ_c: 170.9 (C-9''), 157.4 (C-5), 153.6 (C-9), 152.1 (C-7), 146.4 (C-3''), 146.0 (C-3'), 145.9 (C-4'), 145.3 (C-4''), 135.4 (C-1''), 131.8 (C-1'), 119.5 (C-6''), 119.4 (C-6'), 116.7 (C-5''), 116.0 (C-5'), 115.4 (C-2'), 115.1

(C-2''), 106.3 (C-8), 105.4 (C-10), 96.5 (C-6), 80.3 (C-2), 67.1 (C-3), 38.4 (C-8''), 35.1 (C-7''), 29.4 (C-4)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[23]对照,鉴定化合物**15**为 cinchonain Ib。

化合物**16** 淡黄色粉末(甲醇),易溶于甲醇、二氯甲烷。ESI-MS 291.3 [M + H]⁺; ¹H-NMR (MeOH-d₄, 600 MHz) δ_H: 6.98 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.76 (1H, dd, J = 8.1, 1.4 Hz, H-6'), 5.95 (1H, d, J = 1.3 Hz, H-8), 5.92 (1H, d, J = 1.3 Hz, H-6), 4.82 (1H, br s, H-2), 4.16 (1H, m, H-3), 2.87 (1H, dd, J = 16.7, 4.6 Hz, H-4), 2.74 (1H, dd, J = 16.7, 3.0 Hz, H-4); ¹³C-NMR (MeOH-d₄, 150 MHz) δ_c: 158.0 (C-5), 157.7 (C-7), 157.4 (C-9), 145.9 (C-3'), 145.8 (C-4'), 132.3 (C-1'), 119.4 (C-6'), 115.9 (C-2'), 115.3 (C-5'), 100.0 (C-10), 96.4 (C-6), 95.8 (C-8), 79.9 (C-2), 67.5 (C-3), 29.3 (C-4)。分析¹H-NMR与¹³C-NMR数据,结合理化性质,并与文献[24]对照,鉴定化合物**16**为表儿茶素 (epicatechin)。

[参考文献]

- [1] 张宏康,林奕楠,许晓鹏,等. 番石榴和番石榴叶加工研究进展[J]. 食品工业科技, 2014, 35(15): 390-394.
- [2] 邵萌,王英,翦雨青,等. 番石榴叶乙醇提取物的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(6): 1024-1029.
- [3] 徐智慧,路华,张宗禹,等. 番石榴根抗生育有效成分的初步研究[J]. 南京药学院学报, 1979(2): 24-32.
- [4] 陈继培. 番石榴——营养药用两相宜[N]. 中国医药报, 2003-06-16.
- [5] 吴艳,曲玮,梁敬钰. 番石榴叶的研究进展[J]. 海峡药学, 2013, 25(12): 14-19.
- [6] 刘纯,每乐,李鑫,等. 番石榴果实药学研究概况[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(17): 7460-7462.
- [7] 彭财英,黄应正,刘建群,等. 番石榴根中一个新的三萜类成分[J]. 药学报, 2017, 52(11): 1731-1736.
- [8] YE G, PENG H, FAN M, et al. Ellagic acid derivatives from the stem bark of *Dipentodon sinicus* [J]. Chem Nat Compd, 2007, 43(2): 125-127.
- [9] 朱华旭,闵知大. 假麦包叶化学成分研究[J]. 中草药, 2004, 35(11): 1220-1222.
- [10] GUO Q M, YANG X W. A new ellagic acid derivative from the fruits of *Eucalyptus globulus* Labill [J]. Die Pharmazie, 2005, 60(9): 708-710.

- [11] 王莉,喻明明,迟宇前,等. 蒿状大戟化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2014,39(20):3969-3973.
- [12] LI X, Elsohly H N, Hufford C D, et al. NMR assignments of ellagic acid derivatives[J]. Magn Reson Chem, 1999, 37(11):856-859.
- [13] 徐辰琛. 小花八角化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(15):124-126.
- [14] 李斌,高洁莹,刘清茹,等. 盐肤木果粕化学成分研究(II)[J]. 中药材,2016,39(4):786-788.
- [15] 王泽宇,王丽娜,邱玲,等. 地榆中酚酸类化学成分分离与鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(8):82-85.
- [16] 宣伟东,陈海生,卞俊. 胆木茎中一个新的吲哚生物碱[J]. 药学学报,2006,41(11):1064-1067.
- [17] 董礼,李磊,廖志华,等. 柴胡红景天化学成分的研究[J]. 西北植物学报,2007,27(12):2564-2567.
- [18] Wibowo A, Ahmat N, Hamzah A S, et al. Identification and biological activity of secondary metabolites from *Dryobalanops beccarii*[J]. Phytochem Lett, 2014, 9(1): 117-122.
- [19] 王健伟,梁敬钰,李丽. 小叶买麻藤的化学成分[J]. 中国天然药物,2006,4(6):432-434.
- [20] 王晔,杨崇仁,张颖君. 草果果实中的酚性成分[J]. 云南植物研究,2009,31(3):284-288.
- [21] 魏伟,范春林,王贵阳,等. 广王不留行的化学成分研究[J]. 中草药,2014,45(5):615-621.
- [22] Kubo I, Matsumoto A. Isolation of an insect-antifeedant, phloretin 4'-O- β -D-glucopyranoside, by rotation locuar counter-current chromatography and determination of its preferred conformation in solution by nuclear magnetic resonance analysis[J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(9): 3817-3820.
- [23] 梁东,刘彦飞,郝志友,等. 珍珠菜中黄酮及 Megastigmane 类化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发,2015,27(7):1171-1175.
- [24] 胡江苗,陈纪军,赵友兴,等. 山竺果壳的化学成分[J]. 云南植物研究,2006,28(3):319-322.

[责任编辑 顾雪竹]