

桃金娘果实的化学成分研究

于欢¹, 胡雪纯¹, 张冬丽¹, 李敏¹, 许嵘^{2*}, 唐生安^{1*}

1. 天津医科大学药学院, 天津市临床药物关键技术重点实验室, 天津 300070

2. 泉州医学高等专科学校药学院, 福建 泉州 362011

摘要: 目的 研究桃金娘 *Rhodomyrtus tomentosa* 果实的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备高效液相色谱法进行分离纯化, 采用 NMR 和 MS 等波谱学方法鉴定单体化合物的结构。结果 从桃金娘果实 95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为桃金娘酚 A (1)、piceatannol 4'-O-(6"-O-galloyl)- β -D-glucopyranoside (2)、白皮杉醇 (3)、piceatannol glucoside (4)、scirpusin B (5)、杨梅素 (6)、杨梅苷 (7)、杨梅素-3-O- α -L-呋喃阿拉伯糖苷 (8)、没食子酸 (9)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 2、5 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 桃金娘; 桃金娘酚 A; 白皮杉醇; scirpusin B; 杨梅素; 没食子酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)05-1252-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.05.004

Chemical constituents in fruits of *Rhodomyrtus tomentosa*

YU Huan¹, HU Xue-chun¹, ZHANG Dong-li¹, LI Min¹, XU Rong², TANG Sheng-an¹

1. Tianjin Key Laboratory on Technologies Enabling Development of Clinical Therapeutics and Diagnostics (Theranostics), School of Pharmacy, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China

2. School of Pharmacy, Quanzhou Medical College, Quanzhou 362011, China

Abstract: **Objective** To study on the chemical constituents from the fruit of Taojinniang (*Rhodomyrtus tomentosa*). **Methods** The chemical constituents were separated and purified by Sephadex LH-20, silica gel, semi-prepared HPLC, and other chromatography techniques. Their structures were elucidated by their physicochemical properties and NMR data. **Results** Nine compounds (1—9) were isolated, and were identified as tomentosene A (1), piceatannol 4'-O-(6"-O-galloyl)- β -D-glucopyranoside (2), piceatannol (3), piceatannol glucoside (4), scirpusin B (5), myricetin (6), myricitrin (7), myricetin-3-O- α -L-furanoarabinoside (8), and gallic acid (9). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, Compounds 2 and 5 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk; tomentosene A; piceatannol; scirpusin B; myricetin; gallic acid

桃金娘 *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk 是桃金娘科 (Myrtaceae) 桃金娘属 *Rhodomyrtus* (DC.) Reich 的常绿灌木, 别名豆稔、山稔、稔子树、岗稔等, 广泛分布于南亚、东南亚地区, 在我国广东、广西以及云南等地均有分布^[1-2]。桃金娘的利用价值极高, 其根、叶、果均可入药, 有收敛止泻、祛瘀止血、安胎之功效^[3], 其果实常作为一种滋补药来增强免疫力, 且具有极强的抗氧化活性^[4]。研究表

明桃金娘主要化学成分有间苯三酚类^[5]、黄酮类、鞣酸类、多糖类以及三萜类^[6]等, 这些化合物大多具有较好的生物活性, 如抗肿瘤^[7]、抗炎^[8]、抗菌^[9]、抗氧化^[10]以及保肝^[11]等。

近年来对于桃金娘的研究主要集中在叶、根等部位, 对果实的研究相对较少。为了进一步明确桃金娘的主要活性成分, 以及便于桃金娘的进一步研究和开发利用, 本实验采用硅胶柱色谱、Sephadex

收稿日期: 2021-10-16

基金项目: 天津市教委科研计划项目 (2019ZD031); 泉州市科技计划项目 (2018N111S)

作者简介: 于欢 (1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。

*通信作者: 许嵘 (1978—), 男, 副教授, 主要从事表观遗传药物研究。Tel: (0595)22136018 E-mail: xurongabc0806@163.com

唐生安 (1977—), 男, 副教授, 研究方向为天然药物化学。Tel: (022)83336658 E-mail: tangshengan@tmu.edu.cn

LH-20 凝胶柱色谱及半制备高效液相色谱等色谱分离方法分离纯化得到单体化合物, 采用核磁共振波谱和质谱等波谱学方法鉴定单体化合物的结构。从桃金娘果实中分离得到 9 个化合物(图 1), 分别鉴定为桃金娘酚 A (tomentosene A, **1**)、piceatannol 4'-O-(6"-O-galloyl)- β -D-glucopyranoside (**2**)、白皮

杉醇 (piceatannol, **3**)、piceatannol glucoside (**4**)、scirpusin B (**5**)、杨梅素 (myricetin, **6**)、杨梅苷 (myricitrin, **7**)、杨梅素-3-O- α -L-呋喃阿拉伯糖苷 (myricetin-3-O- α -L-furanoarabinoside, **8**)、没食子酸 (gallic acid, **9**)。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **2**、**5** 首次从该植物中分离得到。

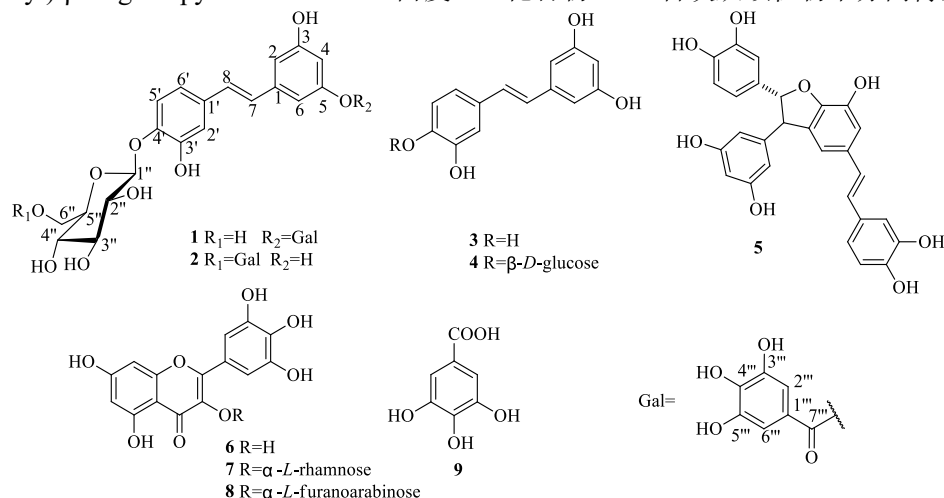


图 1 化合物 1~9 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—9

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III-400M 型核磁共振仪(德国布鲁克公司); Varian 7.0 T ESI-MS (Varian Inc., CA, USA); LC3000 型高效液相色谱仪; YMC-Pack ODS-A 制备型 HPLC 色谱柱(250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m, 12 nm); 旋转蒸发器 RE-52AA 系列(上海亚荣生化仪器厂); TDL-80-2B 离心机(上海安亭科学仪器厂); Sephadex LH-20 由 GE 公司生产, 柱色谱硅胶(100~200、200~300、300~400 目)和薄层板色谱硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工有限公司产品; 实验所用试剂均为分析纯有机试剂, 为天津市津东天正精细化学试剂厂产品; 氘代试剂均为美国 Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 生产。

桃金娘购于河北安国药材批发市场, 产地为广西, 由天津医科大学唐生安副教授鉴定为桃金娘 *R. tomentosa* (Ait.) Hassk 的干燥成熟果实, 标本编号为 T20171011, 现存放于天津医科大学药学院天然药化实验室。

2 提取与分离

将桃金娘果实(干质量 500 g)粉碎, 95%乙醇浸渍, 每次浸渍 3 d, 共浸渍 3 次, 浸渍液合并浓缩, 得总浸膏(74.2 g)。总浸膏用水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到石油醚萃取

物(7.0 g)、醋酸乙酯萃取物(7.0 g)、正丁醇萃取物(16.0 g)。

醋酸乙酯萃取物(7.0 g)用反相硅胶(ODS)柱进行色谱分离, 甲醇-水(80:20)洗脱, 得到 7 个组分 Fr. 1~7。Fr. 2(4.5 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离得到 13 个组分 Fr. 2.1~2.13。Fr. 2.6(570.6 mg)经重结晶后得化合物 **9**(238.2 mg); Fr. 2.8(490.8 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、反相半制备型 HPLC 色谱[甲醇-水-冰醋酸(4:6:0.003)]分离纯化, 得到化合物 **4**(22.8 mg)、**7**(7.0 mg)、**8**(5.8 mg); Fr. 2.9(313.8 mg)经反相半制备型 HPLC 色谱分离, 以甲醇-水-冰醋酸(1:1:0.003)洗脱, 得到化合物 **3**(28.9 mg)。

Fr. 2.11(174.5 mg)经反相半制备型 HPLC 色谱分离, 以甲醇-水-冰醋酸(1:1:0.003)洗脱, 得到 7 个组分 Fr. 2.11.1~2.11.7。通过重结晶从 Fr. 2.11.4 中获得化合物 **6**(38.8 mg)。将 Fr. 2.11.1 用反相半制备 HPLC 进行色谱分离[甲醇-水-冰醋酸(4:6:0.003)]得到 10 个组分 Fr. 2.11.1.1~2.11.1.10。Fr. 2.11.1.8 鉴定为化合物 **5**(4.8 mg)。将 Fr. 2.11.1.7 通过反相 HPLC[甲醇-水-冰醋酸(38:62:0.003)]纯化, 得到化合物 **1**(2.6 mg)、**2**(3.2 mg)。

3 酸水解实验

依据相关文献报道进行新化合物的酸水解实验^[12]。将化合物 **1** (2.6 mg) 溶解于 5 mL 浓度为 2 mol/L 的盐酸溶液中, 95 °C 下加热 2 h, 然后用 5 mL 氯仿萃取 3 次。水层溶液用氮吹仪浓缩干燥, 后用 2 mL 无水吡啶溶解, 再加入 2.5 mg *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐。混合物溶液在 60 °C 下加热 2 h 后加入醋酸酐, 然后在 90 °C 下继续加热 0.5 h, 溶液随后用氮吹仪吹干得供试品。供试品用安捷伦 HP-5MS 毛细管电泳仪进行分析。进样温度为 100 °C, 以 10 °C/min 的速度升温至 150 °C, 再以 15 °C/min 的速度升温至 280 °C。以氦气为载气, 体积流量为 1.0 mL/min, 入口温度为 260 °C, 电离源温度为 230 °C。

4 结构鉴定

化合物 **1**: 黄棕色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} -40.82^\circ$ (c 0.19, MeOH); UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 249 (4.29), 301 (4.16), 332 (3.91); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3394, 1605, 1496, 1287。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z 557.128 5 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (计算值 557.129 5), 结合 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 以及 2D-NMR 数据推测分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$, 不饱和度为 15。 ^1H -NMR 谱 (表 1) 给出 2 个烯质子信号 δ_{H} 6.94 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-8), 6.84 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-7), 3 组苯环质子信号 δ_{H} 7.09 (2H, s, H-2''', 6'''); 7.06 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, dd, $J = 2.0, 8.8$ Hz, H-6'); 6.76 (1H, brs, H-2), 6.72 (1H,

brs, H-6), 6.39 (1H, m, H-4)], 7 个糖的质子信号 δ_{H} 4.69 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.32~3.81 (4H, m, H-2''~5''), 3.81 (1H, brd, $J = 12.0$ Hz, H-6''a), 3.62 (1H, dd, $J = 4.4, 12.0$ Hz, H-6''b)]。 ^{13}C -NMR 和 DEPT 谱显示出 27 个碳信号 [1 个羰基碳信号 (δ_{C} 167.0)、2 个烯碳信号 (δ_{C} 127.9, 130.2)、3 组苯环碳信号 (δ_{C} 159.7, 153.8, 148.5, 146.8, 146.7, 146.7; 141.2, 140.6, 134.3, 120.6, 120.1, 118.6; 114.7, 112.0, 111.6, 110.6, 110.6, 109.2)、6 个糖基碳信号 (δ_{C} 104.1, 78.3, 77.5, 74.8, 71.2, 62.4)]。上述的氢谱和碳谱数据以及文献报道的数据表明化合物 **1** 应该为反式二苯乙烯糖苷类成分^[13]。

分析 ^1H - ^1H COSY 谱 (图 2), 发现 4 组自旋偶合系统, 分别为 H-2/H-4/H-6、H-7/H-8、H-5'/H-6'/H-2'/H-1''/H-2''/H-3''/H-4''/H-5''/H-6''; 分析 HMBC 谱, 发现存在 H-7/C-1, C-2, C-6、H-8/C-2'/H-2'/C-3'、H-5'/C-3', C-4'、H-2''', H-6'''/C-1''', C-3''', C-4''', C-5''', C-7'''等 5 组远程 H-C 相关信号。综合上述 2D NMR 信号确定了化合物 **1** 二苯乙烯部分的结构; 化合物 **1** 的酸水解实验结果发现, 其单糖乙酰化衍生物的保留时间 ($t_{\text{R}} = 13.028$ min), 与标准品 *D*-葡萄糖的乙酰化物的保留时间 ($t_{\text{R}} = 13.056$ min) 基本一致, 结合分析 2D NMR 谱的相关信号确定了 **1** 的糖基为 β -*D*-葡萄糖; HMBC 谱 (图 2) 中, 糖的端基质子 (δ_{H} 4.69) 与 δ_{C} 146.8 (C-4') 远程相关, 表明葡萄糖与 C-4' 连接。分析 NOE 差谱 (图 3) 发现

表 1 化合物 **1** 的 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) 数据

Table 1 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) and ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) spectral data of compound **1**

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		141.2, C	1''	4.69 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	104.1, CH
2	6.76 (1H, brs)	111.6, CH	2''	3.40 (1H, m)	74.8, CH
3		159.7, C	3''	3.38 (1H, m)	77.5, CH
4	6.39 (1H, m)	109.2, CH	4''	3.32 (1H, m)	71.2, CH
5		153.8, C	5''	3.34 (1H, m)	78.3, CH
6	6.72 (1H, brs)	112.0, CH	6''	3.81 (1H, brd, $J = 12.0$ Hz)	62.4, CH_2
7	6.84 (1H, d, $J = 16.4$ Hz)	127.9, CH		3.62 (1H, dd, $J = 4.4, 12.0$ Hz)	
8	6.94 (1H, d, $J = 16.4$ Hz)	130.2, CH	1'''		120.6, C
1'		134.3, C	2'''	7.09 (1H, s)	110.6, CH
2'	6.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	114.7, CH	6'''	7.09 (1H, s)	110.6, CH
3'		148.5, C	3'''		146.7, C
4'		146.8, C	5'''		146.7, C
5'	7.06 (1H, d, $J = 8.8$ Hz)	118.6, CH	4'''		140.6, C
6'	6.88 (1H, dd, $J = 2.0, 8.8$ Hz)	120.1, CH	7'''		167.0, C

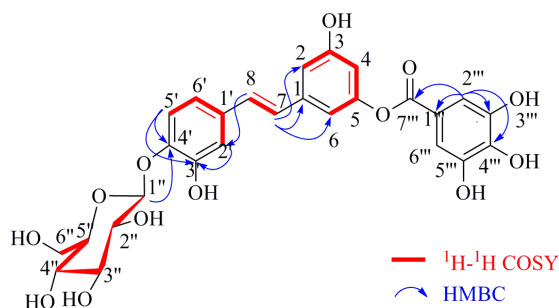


图 2 化合物 1 主要的 HMBC 及 ^1H - ^1H COSY 相关
Fig. 2 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compound 1

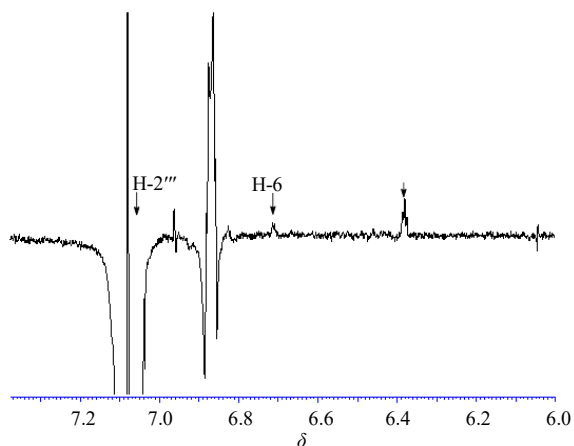


图 3 化合物 1 中 H-2''' 的 NOE 差谱

Fig. 3 NOE difference spectrum of H-2''' in compound 1

H-2''' (δ_{H} 7.09) 同 H-4、H-6 具有 NOE 效应，据此确定了没食子酰基连接在 C-5 位。综上所述，化合物 1 为新化合物，命名为桃金娘酚 A。

化合物 2：黄棕色粉末。ESI-MS m/z : 559 $[\text{M} + \text{H}]^+$ ，分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.07 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.38 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.68 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-7), 6.76 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-8), 6.87 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 4.67 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.43 (1H, m, H-2''), 3.36 (1H, m, H-3''), 3.34 (1H, m, H-4''), 3.68 (1H, m, H-5''), 4.53 (1H, dd, $J = 2.0, 10.0$ Hz, H-6''a), 4.35 (1H, dd, $J = 7.6, 10.0$ Hz, H-6''b), 7.05 (2H, s, H-2''', 6'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 141.0 (C-1), 106.0 (C-2), 159.7 (C-3), 102.9 (C-4), 159.7 (C-5), 106.0 (C-6), 128.9 (C-7), 129.0 (C-8), 134.5 (C-1'), 114.6 (C-2'), 148.0 (C-3'), 146.3 (C-4'), 118.4 (C-5'),

119.8 (C-6'), 103.9 (C-1''), 74.9 (C-2''), 77.5 (C-3''), 72.0 (C-4''), 75.9 (C-5''), 64.9 (C-6''), 121.4 (C-1'''), 110.3 (C-2'''), 146.6 (C-3'''), 140.0 (C-4'''), 146.6 (C-5'''), 110.3 (C-6'''), 168.2 (C-7''')。上述波谱数据与文献对照基本一致^[13-14]，故鉴定化合物 2 为 piceatannol 4'-O-(6''-O-galloyl)- β -D-glucopyranoside。

化合物 3：浅棕黄色片状结晶（甲醇）。mp 232.0~233.5 $^{\circ}\text{C}$ ，ESI-MS m/z : 245 $[\text{M} + \text{H}]^+$ ，分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.46 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 6), 6.18 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-4), 6.74 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H-7), 6.93 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H-8), 7.00 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 6.86 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 141.3 (C-1), 105.8 (C-2), 159.6 (C-3), 102.6 (C-4), 159.6 (C-5), 105.8 (C-6), 129.7 (C-7), 127.0 (C-8), 131.1 (C-1'), 116.5 (C-2'), 146.5 (C-3'), 146.4 (C-4'), 113.8 (C-5'), 120.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15]，故鉴定化合物 3 为白皮杉醇。

化合物 4：黄褐色固体。ESI-MS m/z : 405 $[\text{M} - \text{H}]^-$ ，分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.48 (2H, br, H-2, 6), 6.19 (1H, br s, H-4), 6.87 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.95 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 7.05 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.19 (1H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 4.80 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.34~3.58 (4H, m, H-2''~5''), 3.91 (1H, brd, $J = 12.0$ Hz, H-6''a), 3.73 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, H-6''b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 139.5 (C-1), 104.6 (C-2), 158.3 (C-3), 102.7 (C-4), 158.3 (C-5), 104.6 (C-6), 127.5 (C-7), 127.6 (C-8), 133.2 (C-1'), 113.1 (C-2'), 145.1 (C-3'), 147.0 (C-4'), 117.2 (C-5'), 118.5 (C-6'), 101.6 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.9 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.2 (C-5''), 61.0 (C-6'')。上述数据与文献的波谱数据基本一致^[16-17]，故鉴定化合物 4 为 piceatannol glucoside。

化合物 5：淡黄棕色粉末。ESI-MS m/z : 485 $[\text{M} - \text{H}]^-$ ，分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.51 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2), 6.59 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-4), 6.46 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-7), 6.68 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-8), 6.65 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.62 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.54 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 5.18 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7'), 4.23

(1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-8'), 6.15 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.52 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.48 (1H, dd, $J = 2.2, 8.5$ Hz, H-6''), 6.04 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''', H-6'''), 6.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 136.0 (C-1), 103.3 (C-2), 158.7 (C-3), 95.8 (C-4), 161.8 (C-5), 118.8 (C-6), 122.7 (C-7), 129.9 (C-8), 131.0 (C-1'), 112.7 (C-2'), 146.6 (C-3'), 146.5 (C-4'), 115.4 (C-5'), 118.5 (C-6'), 94.9 (C-7'), 56.1 (C-8'), 135.0 (C-1''), 114.1 (C-2''), 146.4 (C-3''), 146.3 (C-4''), 116.3 (C-5''), 120.0 (C-6''), 146.7 (C-1'''), 106.4 (C-2'''), 158.9 (C-3'''), 102.3 (C-4'''), 158.9 (C-5'''), 106.4 (C-6'''). 以上数据与文献对照基本一致^[18-19], 故鉴定化合物 5 为 scirpusin B。

化合物 6: 褐色粉末。ESI-MS m/z : 317 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.27 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.07 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 7.24 (2H, s, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 148.0 (C-2), 137.4 (C-3), 177.3 (C-4), 162.5 (C-5), 99.2 (C-6), 165.6 (C-7), 94.4 (C-8), 158.2 (C-9), 104.5 (C-10), 123.1 (C-1'), 108.5 (C-2'), 146.7 (C-3'), 136.9 (C-4'), 146.7 (C-5'), 108.5 (C-6')。以上数据与文献对照基本一致^[20], 故鉴定化合物 6 为杨梅素。

化合物 7: 淡黄色片状结晶 (甲醇)。mp 181.5~183.5 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS m/z : 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.22 (1H, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.97 (2H, s, H-2', 6'), 5.33 (1H, brs, H-1''), 3.56 (1H, brs, H-2''), 3.38 (1H, dd, $J = 9.4, 2.9$ Hz, H-3''), 3.15 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-4''), 3.82 (1H, brs, H-5''), 0.97 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 157.1 (C-2), 134.5 (C-3), 178.2 (C-4), 161.8 (C-5), 98.4 (C-6), 164.6 (C-7), 93.3 (C-8), 158.0 (C-9), 104.4 (C-10), 121.0 (C-1'), 108.1 (C-2'), 145.5 (C-3'), 134.9 (C-4'), 145.5 (C-5'), 108.1 (C-6'), 102.2 (C-1''), 70.7 (C-2''), 70.6 (C-3''), 71.9 (C-4''), 70.5 (C-5''), 16.3 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 7 为杨梅苷。

化合物 8: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 451 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.15 (2H, s, H-2', 6'), 5.48 (1H, brs, H-1''), 4.36 (1H, brs, H-2''), 3.95 (2H, brs, H-3'', 4''), 3.57 (2H, m,

H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.6 (C-2), 134.9 (C-3), 180.0 (C-4), 166.0 (C-5), 99.9 (C-6), 166.2 (C-7), 94.8 (C-8), 159.4 (C-9), 105.5 (C-10), 122.0 (C-1'), 109.4 (C-2'), 146.9 (C-3'), 136.3 (C-4'), 146.9 (C-5'), 109.4 (C-6'), 109.6 (C-1''), 88.1 (C-2''), 78.8 (C-3''), 83.3 (C-4''), 62.6 (C-5'')。以上数据与文献报道对照基本一致^[22], 故鉴定化合物 8 为杨梅素-3- O - α -L-呋喃阿拉伯糖苷。

化合物 9: 白色针晶 (甲醇)。mp 237.0~238.0 $^{\circ}\text{C}$, ESI-MS m/z : 171 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.07 (2H, s, H-2, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 122.1 (C-1), 110.4 (C-2, 6), 146.5 (C-3, 5), 139.8 (C-4), 170.9 (C-7)。以上数据与文献报道对照基本一致^[23], 故鉴定化合物 9 为没食子酸。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [第 53 (1) 卷] [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 121.
- [2] 刘小平, 周勇辉, 罗素梅, 等. 乡土花卉桃金娘种质资源开发应用前景 [J]. 现代园艺, 2019(1): 61-62.
- [3] 王月月, 刘艳妮, 侯祥文, 等. 海南野生桃金娘资源现状及利用价值 [J]. 安徽农业科学, 2020, 48(16): 25-27.
- [4] 朱春福. 桃金娘的化学成分及生物活性研究 [D]. 南昌: 江西农业大学, 2014.
- [5] Hiranrat A, Mahabusarakam W, Carroll A R, et al. Tomentosones A and B, hexacyclic phloroglucinol derivatives from the Thai shrub *Rhodomyrtus tomentosa* [J]. *J Org Chem*, 2012, 77(1): 680-683.
- [6] 刘伟, 赵武, 孟菲, 等. 桃金娘化学成分及生物活性的研究进展 [J]. 中国畜牧兽医, 2014, 41(3): 241-244.
- [7] 肖婷, 崔炯谟, 李倩, 等. 桃金娘的化学成分、药理作用和临床应用研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(5): 800-805.
- [8] Jeong D, Yang W S, Yang Y Y, et al. *In vitro* and *in vivo* anti-inflammatory effect of *Rhodomyrtus tomentosa* methanol extract [J]. *J Ethnopharmacol*, 2013, 146(1): 205-213.
- [9] Hiranrat A, Mahabusarakam W. New acylphloroglucinols from the leaves of *Rhodomyrtus tomentosa* [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(49): 11193-11197.
- [10] Tuberoso C I, Boban M, Bifulco E, et al. Antioxidant capacity and vasodilatory properties of Mediterranean food: The case of Cannonau wine, myrtle berries liqueur and strawberry-tree honey [J]. *Food Chem*, 2013, 140(4):

- 686-691.
- [11] Gündüz G T, Gönül S A, Karapinar M. Efficacy of myrtle oil against *Salmonella* Typhimurium on fresh produce [J]. *Int J Food Microbiol*, 2009, 130(2): 147-150.
- [12] Shen S, Chen C J, Bu R, *et al.* Three new steroidal saponins from *Fritillaria pallidiflora* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(11): 1014-1022.
- [13] Kashiwada Y, Nonaka G I, Nishioka I, *et al.* Studies on rhubarb (*Rhei Rhizoma*). XIV. Isolation and characterization of stilbene glucosides from Chinese rhubarb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(4): 1545-1549.
- [14] 刘兵, 杨静, 王曙. 藏边大黄的化学成分研究 [J]. 华西药学杂志, 2007, 22(1): 33-35.
- [15] 吕泰省, 易杨华, 袁红英, 等. 铁刀木中一个新的色酮苷 [J]. 药学学报, 2003, 38(2): 113-115.
- [16] Fan P H, Marston A, Hay A E, *et al.* Rapid separation of three glucosylated resveratrol analogues from the invasive plant *Polygonum cuspidatum* by high-speed countercurrent chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2009, 32(17): 2979-2984.
- [17] Vastano B C, Chen Y, Zhu N, *et al.* Isolation and identification of stilbenes in two varieties of *Polygonum cuspidatum* [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(2): 253-256.
- [18] 张铁军, 王丽莉. 荆三棱化学成分研究 (I) [J]. 现代药物与临床, 2009, 24(1): 36-38.
- [19] 张军, 苏艳芳, 高艳红, 等. 翼蓼块根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2013, 44(1): 16-18.
- [20] 马强, 房鑫, 李俊, 等. 羊蹄躅的化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 1013-1018.
- [21] 谢宁, 张亭亭, 王定勇, 等. 矮杨梅茎的化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(19): 109-111.
- [22] 候爱君, 刘延泽, 吴养洁. 桃金娘中的黄酮苷和一种逆没食子丹宁 [J]. 中草药, 1999, 30(9): 645-648.
- [23] 田童, 王峥涛, 杨颖博. 块根糙苏化学成分及降糖活性研究 [J]. 中草药, 2020, 51(12): 3131-3138.

[责任编辑 王文倩]