

丁香蒲桃果实母丁香化学成分研究

谭培艺¹, 王春杰^{2,3}, 于欢⁴, 刘芳¹, 唐生安^{4*}

1. 天津中医药大学第一附属医院药学部, 国家中医针灸临床医学研究中心 天津 300073

2. 天津医学高等专科学校, 天津 300222

3. 天津天药药业股份有限公司, 天津 300462

4. 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

摘要: 目的 研究丁香蒲桃 *Syzygium aromaticum* 的果实母丁香的化学成分。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分离纯化, 采用 MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT、HSQC、HMBC、COESY 等波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从母丁香乙醇提取物中分离得到了 15 个化合物, 分别鉴定为 1,3,5-三羟基-3-甲基苯乙酮-1-O-β-D-(6'-O-没食子酰基)葡萄糖苷 (1)、triterpenoster (2)、积雪草酸 (3)、齐墩果酸 (4)、山楂酸 (5)、熊果酸 (6)、花椒油素 (7)、methylxanthoxylin (8)、母丁香酚 (9)、没食子酸 (10)、没食子酸甲酯 (11)、丁香酚 (12)、姜叶醇 (13)、β-氧化石竹烯 (14)、去氢双丁香酚 B (15)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为母丁香酚 A; 化合物 2 为新天然产物, 化合物 7~8、11 首次从该植物中分离得到。化合物 1、7~9 为苯乙酮类成分, 2~3 为乌苏烷型三萜类成分, 4~5 为齐墩果烷型三萜类成分, 12~13、15 为苯丙素类成分, 14 为倍半萜类成分。

关键词: 丁香蒲桃; 母丁香酚 A; triterpenoster; 花椒油素; 没食子酸甲酯; 去氢双丁香酚 B

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)11-3280-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.11.002

Chemical constituents from fruits of *Syzygium aromaticum*

TAN Pei-yi¹, WANG Chen-jie^{2,3}, YU Huan⁴, LIU Fang¹, TANG Sheng-an⁴

1. National Clinical Research Center for Chinese Medicine Acupuncture and Moxibustion, Department of Pharmacy, the First Affiliated Hospital of Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300073, China

2. Tianjin Medical College, Tianjin 300222, China

3. Tianjin TIANYAO Pharmaceutical Company Limited, Tianjin 300462, China

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

Abstract: **Objective** To study on the chemical constituents from the fruits of *Syzygium aromaticum*. **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 MS and NMR data. **Results** Fifteen compound were isolated, and were identified as 1,3,5-trihydroxy-3-methylacetophenone-1-O-β-D-(6'-O-galloxyl)glucoside (1), triterpenoster (2), asiatic acid (3), oleanolic acid (4), maslinic acid (5), ursolic acid (6), xanthoxylin (7), methylxanthoxylin (8), bancroftione (9), gallic acid (10), methyl gallate (11), eugenol (12), chavibetol (13), β-caryophyllene oxide (14), dehydrodieugend B (15). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named syzygiumol A. Compounds 2 is isolated as a new natural compound. Compounds 7~8 and 11 are isolated from this plant for the first time. Compounds 1, 7~9 are acetophenone; Compounds 2~3 are ursane-type triterpenoids; Compounds 4~5 are oleanane-type triterpenoids; Compounds 12~13, 15 are phenylpropanoids; Compound 14 is sesquiterpenoid.

Key words: *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & L. M. Perry; syzygiumol A; triterpenoster; xanthoxylin; methyl gallate; dehydrodieugend B

收稿日期: 2022-03-18

基金项目: 天津市教委科研计划项目 (2019ZD031)

作者简介: 谭培艺 (1984—), 女, 主管药师, 硕士, 研究方向为临床药学。E-mail: amelie_tan@qq.com

*通信作者: 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

丁香蒲桃 *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & L. M. Perry 为一种常用草本植物, 隶属于桃金娘科、蒲桃属。母丁香是丁香蒲桃的成熟果实, 呈椭圆形, 形似鸡舌, 又称鸡舌香。该植物广泛分布在我国海南、广东、福建、浙江和云南省等地^[1], 果实及花蕾作为一种药食同源食物, 在民间有广泛应用。文献报道, 丁香蒲桃中含有苯乙酮类、色原酮类、黄酮类、苯丙素类、倍半萜类、和三萜类成分, 具有抗炎、抗菌、抗病毒等广泛的药理活性^[2-4], 其丁香酚类的挥发油成分具有抗菌活性^[5-7]。

近年来对于丁香蒲桃的研究主要集中在公丁香(花蕾), 对母丁香(果实)的研究相对较少。为进一步明确母丁香的活性成分, 便于对其进行后续研究和开发利用, 本实验采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备高效液相色谱等色谱分离方法分离纯化, 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。从母丁香

中分离得到 15 个化合物(图 1), 分别鉴定为 1,3,5-三羟基-3-甲基苯乙酮-1-O-β-D-(6'-O-没食子酰基)葡萄糖苷(**1**)、triterpenoster(**2**)、积雪草酸(asiatic acid, **3**)、齐墩果酸(oleanolic acid, **4**)、山楂酸(maslinic acid, **5**)、熊果酸(ursolic acid, **6**)、花椒油素(xanthoxylin, **7**)、methylxanthoxylin(**8**)、母丁香酚(bancroftione, **9**)、没食子酸(gallic acid, **10**)、没食子酸甲酯(methyl gallate, **11**)、丁香酚(eugenol, **12**)、姜叶醇(chavibetol, **13**)、β-氧化石竹烯(β-caryophyllene oxide, **14**)、去氢双丁香酚 B(dehydrodieugend B, **15**)。其中, 化合物 **1** 为未见文献报道的新化合物, 命名为母丁香酚 A; 化合物 **2** 为新天然产物, 化合物 **7~8**、**11** 首次从该植物中分离得到。化合物 **1**、**7~9** 为苯乙酮类成分, **2~3** 为乌苏烷型三萜类成分, **4~5** 为齐墩果烷型三萜类成分, **12~13**、**15** 为苯丙素类成分, **14** 为倍半萜类成分。

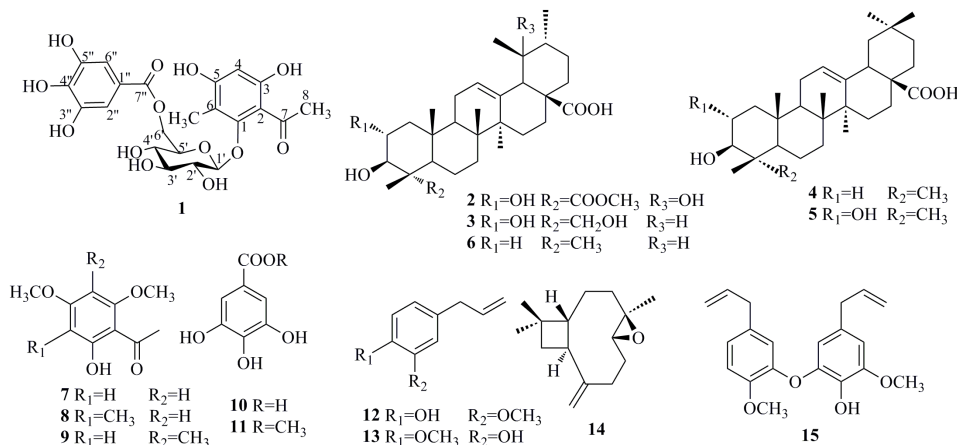


图 1 化合物 1~15 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-15

1 仪器与材料

核磁共振波谱由布鲁克核磁共振波谱仪 Bruker AVANCE 400 (¹H-NMR, 400 MHz; ¹³C-NMR, 100 MHz)采集, ¹H-¹H COSY, HSQC, HMBC 和 ROESY 均为在标准测试序列下完成, 四甲基硅烷为内标。高分辨质谱由 Varian 7.0 T ESI-MS(Varian Inc., CA, 美国)采集。LC3000 半制备型高效液相色谱仪, 色谱柱为 YMC-Pack ODS-A 柱(250 mm×20 mm, 5 μm; YMC Co. Ltd., Kyoto, 日本)。薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20 填料(Amersham Biosciences 公司), 反相 ODS 填料(Merck 公司)。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 Cambridge Isotope Laboratories, Inc. USA 生产。

药材采集自中国广西壮族自治区, 由天津医科大学唐生安副教授鉴定为 *S. aromaticum* (L.) Merr. & L. M. Perry。标本(T20171021)保存于天津医科大学药学院。

2 提取与分离

母丁香(0.5 kg)打磨成粉, 用 95%乙醇回流提取, 每次 1 L 回流 2 h, 共提取 3 次。合并提取液浓缩后得到 51.5 g 提取物。提取物用水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚层萃取物(8.2 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 流动相为二氯甲烷-甲醇(4:1), 得到 9 个组分 Fr-PE.1~9, 其中 Fr-PE.7 为化合物 **12**(90.1 mg)。

组分 Fr-PE.3 (2.4 g) 和 Fr-PE.4 (3.5 g) 合并后经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进一步纯化, 流动相为二氯甲烷-甲醇 (100:1、50:1、10:1) 和甲醇, 得到 14 个组分 Fr-PE.3.1~3.14, 其中 Fr-PE.3.9 为化合物 **5** (13.0 mg)。组分 Fr-PE.3.1 (4.4 g) 经硅胶柱色谱分离, 流动相为石油醚-醋酸乙酯 (100:1), 得到 17 个组分 Fr-PE.3.1.1~3.1.17。Fr-PE.3.1.3 (257.8 mg) 经半制备高效液相色谱法纯化, 石油醚-醋酸乙酯为流动相 (50:1, 5 mL/min, 210 nm), 得到化合物 **14** (17.7 mg, t_R =60.2 min)。组分 Fr-PE.3.1.7 与 Fr-PE.3.1.8 合并后经半制备高效液相色谱法纯化, 石油醚-醋酸乙酯为流动相 (30:1, 5 mL/min, 210 nm), 得到化合物 **13** (26.3 mg, t_R =50.6 min)、**7** (2.8 mg, t_R =64.1 min)、**9** (80.1 mg, t_R =40.2 min)。组分 Fr-PE.3.1.9 和 Fr-PE.3.1.10 合并后经半制备高效液相色谱法纯化, 石油醚-醋酸乙酯为流动相 (10:1, 5 mL/min, 210 nm), 得到化合物 **8** (4.6 mg, t_R =123.9 min) 和 **15** (2.0 mg, t_R =40.3 min)。醋酸乙酯层萃取物 (18.1 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 二氯甲烷-甲醇 (4:1) 为流动相洗脱得到 16 个组分 Fr-EA.1~16, 其中 Fr-EA.7 为化合物 **9** (349.3 mg)。组分 Fr-EA.4 (0.2 g) 和 Fr-EA.5 (1.7 g) 合并经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (2:1) 为流动相洗脱得到化合物 **2** (39.8 mg)、**4** (23.2 mg)、**5** (56.3 mg)、**3** (102.5 mg) 和 **6** (262.3 mg)。Fr-EA.8 (1.0 g) 经反相硅胶柱色谱分离, 甲醇-水 (1:1) 为流动相, 得到 9 个组分 Fr-EA.8.1~8.9, 其中 Fr-EA.8.4 为化合物 **10** (41.4 mg)。组分 Fr-EA.8.2 (0.8 g) 经硅胶柱色谱分离, 流动相为二氯甲烷-甲醇 (15:1, 加 0.1%冰醋酸) 得到 13 个组分 Fr-EA.8.2.1~8.2.13, 其中 Fr-EA.8.2.3 为化合物 **11** (9.5 mg)。Fr-EA.8.2.11 (61.6 mg) 经硅胶柱色谱分离, 流动相为二氯甲烷-甲醇 (11:1, 加 0.1%冰醋酸) 得到化合物 **1** (22.7 mg)。

3 酸水解实验

依据文献报道进行新化合物的酸水解实验^[8]。将化合物 **1** (2.0 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 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**: 棕黄色粉末, $[\alpha]_D^{25} -11.21^\circ$ (c 0.41, MeOH); HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z 495.112 1 $[M-H]^-$ (计算值 495.113 9), 结合 1H -、 ^{13}C -NMR 以及 2D NMR 数据推测分子式为 $C_{22}H_{24}O_{13}$, 计算不饱和度为 11。 1H -NMR 谱 (表 1) 给出 3 个苯环质子信号 [δ_H 6.96 (2H, s, H-2'', 6''); 6.02 (1H, s, H-4)], 7 个糖的质子信号 [δ_H 4.52 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.25 (2H, m, H-6'), 3.29~3.51 (4H, m, H-2'~5')]. ^{13}C -NMR 和 DEPT135 可以看到 2 个甲基信号、1 个亚甲基信号、8 个次甲基信号、8 个季碳信号 (其中包括 2 个羰基碳信号 δ_C 206.3 和 168.3)。综合分析氢谱、碳谱可以确定化合物 **1** 含有 1 个乙酰基信号和 1 个没食子酰基信号。

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

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

碳位	δ_H	δ_C
1		157.9
2		111.6
3		163.1
4	6.02 (1H, s)	100.3
5		164.4
6		112.6
7		206.3
8	2.50 (3H, s)	32.8
1'	4.52 (1H, d, J = 7.6 Hz)	105.5
2'	3.51 (1H, m)	75.7
3'	3.35 (1H, m)	77.5
4'	3.47 (1H, m)	71.2
5'	3.29 (1H, m)	75.5
6'	4.25 (2H, m)	63.7
1''		120.0
2''	6.96 (1H, s)	110.3
3''		141.8
4''		146.5
5''		141.8
6''	6.96 (1H, s)	110.3
7''		168.3
6-CH ₃	2.04 (3H, s)	9.3

从 HMBC 图谱(图 2)中可以看到, δ_{H} 2.50 (CH) 同 δ_{C} 206.3 (C-8), 111.6 (C-2) 存在 HMBC 相关信号, 这表明乙酰基同 C-2 相连; δ_{H} 2.04 (6-CH₃) 同 δ_{C} 157.9 (C-1), 112.6 (C-6), 164.4 (C-5) 存在 HMBC 相关信号, 这提示另一个甲基与苯环 C-6 相连。通过 ¹H-¹H COSY 谱, 可以鉴别出 2 组偶合系统, 分别是 H-4/6-CH₃、H-1'/2'/3'/4'/5'/6'。糖的端基质子 H-1' 信号 δ_{H} 4.52 和 δ_{C} 157.9 (C-1) 碳信号存在相关, 这表明在糖是连接在 C-1 位成苷的。糖的 C-6' 位质子信号 δ_{H} 4.25 与 δ_{C} 168.3 (C-7'') 碳信号存在相关峰, 这表明在没食子酰基应该连接在化合物 **1** 的 C-6' 位。化合物 **1** 的酸水解实验结果表明, **1** 的单糖乙酰化衍生物的保留时间 (t_{R} =13.052 min), 与标准品 D-葡萄糖的乙酰化物的保留时间 (t_{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。综上所述, 化合物 **1** 为未见文献报道的新化合物, 命名为母丁香酚 A。

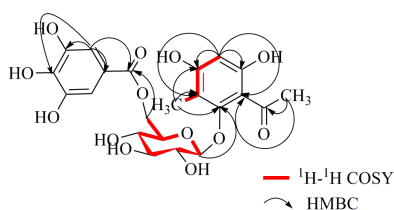


图 2 化合物 **1** 主要的 HMBC 及 ¹H-¹H COSY 相关
Fig. 2 Key HMBC (H→C) and ¹H-¹H COSY (H↔H) correlations for compound **1**

化合物 **2**: 白色固体。ESI-MS m/z : 531 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₁H₄₈O₇。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 5.56 (1H, s, H-11), 4.40 (1H, d, J = 13.2 Hz, H-3), 4.20 (1H, m, H-2), 3.64 (3H, s, OCH₃), 3.10 (1H, m, H-18), 1.66 (3H, s, H-24), 1.56 (3H, s, H-27), 1.42 (3H, s, H-29), 1.11 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-30), 1.07 (3H, s, H-25), 1.02 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 48.5 (CH₂, C-1), 68.8 (CH, C-2), 81.2 (CH, C-3), 55.7 (C, C-4), 52.9 (CH, C-5), 21.9 (CH₂, C-6), 33.6 (CH₂, C-7), 40.9 (C, C-8), 48.5 (CH, C-9), 38.9 (C, C-10), 24.5 (CH₂, C-11), 128.1 (CH, C-12), 140.4 (C, C-13), 42.5 (C, C-14), 29.7 (CH₂, C-15), 26.8 (CH₂, C-16), 48.7 (C, C-17), 55.0 (CH, C-18), 73.1 (C, C-19), 42.8 (CH, C-20), 27.4 (CH₂, C-21), 38.9 (CH₂, C-22), 178.6 (C=O, C-23), 13.6 (CH₃, C-24), 17.5 (CH₃, C-25), 17.3 (CH₃, C-26), 25.1 (CH₃, C-27), 181.2 (COOH, C-28), 27.5 (CH₃, C-29),

17.7 (CH₃, C-30)。以上数据与文献报道的人工合成的化合物基本一致^[9], 为皂苷的水解产物, 故鉴定化合物 **2** 为新天然产物 triterpenoster。

化合物 **3**: 白色固体。ESI-MS m/z : 487 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₄₈O₅。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 5.51 (1H, brs, H-12), 4.27-4.18 (3H, m, H-2, 23), 3.73-3.70 (1H, m, H-3), 1.12 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, s, H-25), 1.06 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-30), 0.99 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 48.0 (CH₂, C-1), 68.5 (CH, C-2), 82.1 (CH, C-3), 41.8 (C, C-4), 50.3 (CH, C-5), 16.7 (CH₂, C-6), 33.0 (CH₂, C-7), 39.6 (C, C-8), 48.0 (CH, C-9), 37.8 (C, C-10), 23.7 (CH₂, C-11), 125.5 (CH, C-12), 139.0 (C, C-13), 42.5 (C, C-14), 28.6 (CH₂, C-15), 24.5 (CH₂, C-16), 47.1 (C, C-17), 52.9 (CH, C-18), 39.1 (CH, C-19), 39.3 (CH, C-20), 31.0 (CH₂, C-21), 37.8 (CH₂, C-22), 65.0 (CH₂, C-23), 12.5 (CH₃, C-24), 16.2 (CH₃, C-25), 17.0 (CH₃, C-25), 24.2 (CH₃, C-27), 180.0 (C, C-28), 17.3 (CH₃, C-29), 21.2 (CH₃, C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为积雪草酸。

化合物 **4**: 白色固体。ESI-MS m/z : 455 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.27 (1H, s, H-12), 3.21 (1H, brd, J = 7.2 Hz, H-3), 2.83 (1H, brd, J = 1.0 Hz, H-12), 1.97 (2H, m, H-2), 0.91 (3H, s, H-23), 0.72 (3H, s, CH₃-24), 0.76 (3H, s, CH₃-25), 0.88 (3H, s, CH₃-26), 1.14 (3H, s, CH₃-27), 0.92 (3H, s, CH₃-29), 0.96 (3H, s, CH₃-30); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 38.8 (CH₂, C-1), 27.8 (CH₂, C-2), 79.1 (CH, C-3), 38.3 (C, C-4), 55.2 (CH, C-5), 18.3 (CH₂, C-6), 32.5 (CH₂, C-7), 39.1 (C, C-8), 47.6 (CH, C-9), 37.1 (C, C-10), 22.9 (CH₂, C-11), 122.6 (CH, C-12), 143.6 (C, C-13), 41.6 (C, C-14), 27.9 (CH₂, C-15), 23.4 (CH₂, C-16), 46.5 (C, C-17), 40.9 (CH, C-18), 45.7 (CH₂, C-19), 30.6 (C, C-20), 33.8 (CH₂, C-21), 32.5 (CH₂, C-22), 28.7 (CH₃, C-23), 15.3 (CH₃, C-24), 15.5 (CH₃, C-25), 17.3 (CH₃, C-26), 25.5 (CH₃, C-27), 183.2 (C, C-28), 33.1 (CH₃, C-29), 23.8 (CH₃, C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为齐墩果酸。

化合物 **5**: 白色固体。ESI-MS m/z : 471 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₄₈O₄。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 5.45 (1H, brs, H-12), 4.09 (1H, ddd, J = 4.5, 9.5,

11.0 Hz, H-2), 3.38 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 1.26, 1.25, 1.06, 1.00, 0.98, 0.97, 0.92 (3H $\times$ 7, s, CH₃ $\times$ 7); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 47.8 (C-1), 68.6 (C-2), 83.8 (C-3), 39.8 (C-4), 55.9 (C-5), 18.9 (C-6), 33.2 (C-7), 48.2 (2C, C-8, 9), 38.6 (C-10), 23.8 (C-11), 122.5 (C-12), 144.9 (C-13), 42.2 (C-14), 28.3 (C-15), 23.7 (C-16), 46.7 (C-17), 23.0 (C-18), 42.0 (C-19), 31.0 (C-20), 34.3 (C-21), 33.3 (C-22, 29), 29.4 (C-23), 16.9 (C-24), 17.5 (C-25), 17.7 (C-26), 26.2 (C-27), 180.2 (C-28), 24.0 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[12-13], 故鉴定化合物 **5** 为山楂酸。

化合物 **6**: 白色固体。ESI-MS m/z : 455 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 5.40 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-12), 3.39 (1H, dd, $J = 9.6$, 5.2 Hz, H-3), 1.30 (3H, s, H-23), 1.22 (6H, s, H-26, 27), 0.98 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-30), 0.80 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29), 0.74 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 39.3 (CH₂, C-1), 28.4 (CH₂, C-2), 78.4 (CH, C-3), 39.6 (C, C-4), 56.1 (CH, C-5), 19.0 (CH₂, C-6), 33.8 (CH₂, C-7), 40.2 (C, C-8), 48.3 (CH, C-9), 37.5 (C, C-10), 23.8 (CH₂, C-11), 125.9 (CH, C-12), 139.5 (C, C-13), 42.7 (C, C-14), 28.9 (CH₂, C-15), 25.2 (CH₂, C-16), 48.3 (C, C-17), 53.8 (CH, C-18), 39.7 (CH, C-19), 39.7 (CH, C-20), 31.3 (CH₂, C-21), 37.7 (CH₂, C-22), 29.1 (CH₃, C-23), 16.8 (CH₃, C-24), 15.9 (CH₃, C-25), 17.7 (CH₃, C-26), 24.2 (CH₃, C-27), 180.1 (C, C-28), 17.7 (CH₃, C-29), 21.7 (CH₃, C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为熊果酸。

化合物 **7**: 黄色固体。ESI-MS m/z : 197 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₀H₁₂O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 14.1 (1H, s, OH), 6.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 5.92 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 3.86 (3H, s, 6'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.62 (3H, s, 7-CH₃C=O); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 106.0 (C, C-1), 162.9 (C, C-2), 93.4 (CH, C-3), 166.1 (C, C-4), 90.7 (CH, C-5), 167.6 (C, C-6), 203.2 (C, C-7), 32.3 (CH₃, C-8), 55.6 (6', 4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为花椒油素。

化合物 **8**: 黄色固体。ESI-MS m/z : 211 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₁H₁₄O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 14.0 (1H, s, 1-OH), 5.93 (1H, s, H-4), 3.89 (3H, s, 3/5-OCH₃), 3.88 (3H, s, 3/5-OCH₃), 2.61 (3H, s, H-8),

2.00 (3H, s, 6-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 163.7 (C, C-1), 105.3 (C, C-2), 161.5 (C, C-3), 85.6 (CH, C-4), 163.5 (C, C-5), 105.7 (C, C-6), 203.4 (C, C-7), 33.2 (CH₃, C-8), 7.15 (CH₃, 6-CH₃), 55.5 (3/5-OCH₃), 55.4 (3/5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为 methylxanthoxylin。

化合物 **9**: 黄色油状物。ESI-MS m/z : 211 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₁H₁₄O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 13.5 (1H, s, 1-OH), 6.24 (1H, s, H-6), 3.84 (3H, s, 3/5-OCH₃), 3.73 (3H, s, 3/5-OCH₃), 2.69 (3H, s, H-8), 2.06 (3H, s, 4-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为母丁香酚。

化合物 **10**: 白色结晶。ESI-MS m/z : 171 [M+H]⁺, 分子式为 C₇H₆O₅。¹H-NMR (400 MHz, MeOD-*d*₄) δ : 6.96 (2H, s, Ar-H)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为没食子酸。

化合物 **11**: 白色固体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 185 [M+H]⁺, 分子式为 C₈H₈O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, s, Ar-H), 3.83 (3H, s, COOCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为没食子酸甲酯。

化合物 **12**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 165 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₀H₁₂O₂。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.82 (1H, m, H-6), 6.62 (2H, m, H-2, 5), 5.88 (1H, m, H-8), 5.02 (2H, m, H-9a, 9b), 3.72 (3H, s, 3-OCH₃), 3.25 (2H, d $J = 6.4$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.0 (C, C-1), 111.5 (CH, C-2), 146.8 (C, C-3), 144.1 (C, C-4), 114.7 (CH, C-5), 121.3 (CH, C-6), 40.0 (CH₂, C-7), 138.1 (CH, C-8), 115.6 (CH₂, C-9), 55.9 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为丁香酚。

化合物 **13**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 165 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₀H₁₂O₂。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.83 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 6.68 (2H, m, H-2, 5), 5.95 (1H, m, H-8), 5.09 (2H, m, H-9), 3.86 (3H, s, 4-OCH₃), 3.32 (2H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.4 (C, C-4), 143.8 (C, C-3), 137.8 (CH, C-8), 131.9 (C, C-1), 121.1 (CH, C-6), 111.1 (CH, C-2), 40.0 (CH₂, C-7), 114.2 (CH, C-5), 115.5 (CH₂, C-9), 55.8 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为菱叶醇。

化合物 **14**: 透明油状物。ESI-MS m/z : 219 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₅H₂₄O。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ : 4.98 (1H, s, H-15a), 4.86 (1H, s, H-15b), 2.88 (1H, dd, $J = 4.4, 10.8$ Hz, H-5), 2.62 (1H, m, H-9), 1.25 (3H, s, H-14), 1.01 (3H, s, H-12), 0.99 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 50.7 (CH, C-1), 27.2 (CH₂, C-2), 39.1 (CH₂, C-3), 59.6 (C, C-4), 63.8 (CH, C-5), 30.2 (CH₂, C-6), 29.9 (CH₂, C-7), 151.8 (C, C-8), 48.7 (CH, C-9), 39.7 (CH₂, C-10), 34.0 (C, C-11), 21.6 (CH₃, C-12), 31.3 (CH₃, C-13), 17.0 (CH₃, C-14), 112.8 (CH₂, C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **14** 为 β -氧化石竹烯。

化合物 **15**: 棕色油状物。ESI-MS m/z : 327 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.70 (1H, dd $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.49 (1H, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.40 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.00~5.93 (2H, m, H-8, 8'), 5.12~5.05 (2H, m, H-9a, 9'), 3.89 (3H, s, 5-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.36 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7'), 3.24 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.3 (C, C-3'), 147.8 (C, C-5), 144.3 (C, C-3), 144.2 (C, C-4'), 137.4 (CH, C-8'), 137.3 (CH, C-8), 136.4 (C, C-1'), 135.1 (C, C-4), 131.0 (C, C-1), 120.8 (CH, C-6'), 119.4 (C, C-5'), 116.0 (CH₂, C-9'), 115.7 (CH₂, C-9), 112.8 (CH, C-2'), 111.9 (CH, C-6), 107.2 (CH, C-2), 56.2 (CH₃, 5-OCH₃), 56.0 (CH₃, 3'-OCH₃), 40.0 (CH₂, C-7), 39.9 (CH₂, C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **15** 为去氢双丁香酚 B。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 韩群鑫, 黄寿山, 陈杰林. 丁香应用技术的研究进展 [J]. 江西植保, 2006, 29(1): 24-26.
- [2] Dorman H J, Deans S G. Antimicrobial agents from plants: Antibacterial activity of plant volatile oils [J]. *J Appl Microbiol*, 2000, 88(2): 308-316.
- [3] Ryu B, Kim H M, Woo J H, *et al.* A new acetophenone glycoside from the flower buds of *Syzygium aromaticum* (cloves) [J]. *Fitoterapia*, 2016, 115: 46-51.
- [4] Cai L, Wu C D. Compounds from *Syzygium aromaticum* possessing growth inhibitory activity against oral pathogens [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(10): 987-990.
- [5] Pinto E, Vale-Silva L, Cavaleiro C, *et al.* Antifungal activity of the clove essential oil from *Syzygium aromaticum* on *Candida*, *Aspergillus* and dermatophyte species [J]. *J Med Microbiol*, 2009, 58(Pt 11): 1454-1462.
- [6] Rattanachaiakunsopon P, Phumkhachorn P. Protective effect of clove oil-supplemented fish diets on

experimental *Lactococcus garvieae* infection in tilapia [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2009, 73(9): 2085-2089.

- [7] 鲁杰, 马国祥, 江健, 等. 龙脑樟挥发油对大鼠离体颈总动脉环的作用 [J]. 世界中医药, 2020, 15(13): 1934-1938.
- [8] 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.
- [9] Gao F, Chen F H, Tanaka T, *et al.* 19-ALPHA.-hydroxyursane-type triterpene glucosyl esters from the roots of *Rubus suavissimus* S. Lee [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(1): 37-40.
- [10] 张蕾磊, 王海生, 姚庆强, 等. 积雪草化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(12): 1761-1763.
- [11] 刘书霞, 李振麟, 兰太进, 等. 石崖茶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(14): 2436-2440.
- [12] 黄丽刚, 魏冬梅, 李若恒, 等. 隐脉假卫矛中三萜类化学成分研究 [J]. 广东化工, 2016, 43(11): 18-19.
- [13] 冯萌萌, 张艳侠, 夏兵, 等. 滇虎榛叶的化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(19): 2650-2656.
- [14] 桂明玉, 金永日, 王宝珍. 蓝萼香茶菜化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 1999, 34(8): 516-518.
- [15] Lee W, Lee D, Lee Y R, *et al.* Isolation, synthesis, and antiseptic effects of a C-methylcoumarinochromone isolated from *Abronia nana* cell culture [J]. *J Nat Prod*, 2018, 81(5): 1173-1182.
- [16] Morgenstern T, Bittner M, Silva M, *et al.* Diterpenes and phloracetophenones from *Euphorbia portulacoides* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(4): 1149-1153.
- [17] Nakagawa-Goto K, Lee K H. Anti-AIDS agents 68. The first total synthesis of a unique potent anti-HIV *Chalcone* from genus *Desmos* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47(47): 8263-8266.
- [18] 杨素珍, 蒋建勤. 新疆芍药的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(6): 760-764.
- [19] 朱春玲. 蜜柑草正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(4): 608-610.
- [20] Yoshimura M, Amakura Y, Yoshida T. Polyphenolic compounds in clove and pimento and their antioxidative activities [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2011, 75(11): 2207-2212.
- [21] Momin R A, Ramsewak R S, Nair M G. Bioactive compounds and 1, 3-di [(*Cis*)-9-octadecenoyl]-2-[(*cis*, *Cis*)-9, 12-octadecadienoyl]glycerol from *Apium graveolens* L. seeds [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(9): 3785-3788.
- [22] Barrero A F, Molina J, Oltra J E, *et al.* Stereochemistry of 14-hydroxy- β -caryophyllene and related compounds [J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(13): 3813-3822.
- [23] Costa-Silva T A, Grecco S S, Sousa F S, *et al.* Immunomodulatory and Antileishmanial Activity of Phenylpropanoid Dimers Isolated from *Nectandra leucantha* [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(4): 653-657.

[责任编辑 王文倩]