



# 马六甲蒲桃的化学成分

刘东豪, 臧 贞, 卯升丹, 赵 勇\*

(云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500)

**摘要:**为从马六甲蒲桃果实中寻找化学成分,利用正相硅胶柱色谱、凝胶柱色谱等技术对马六甲蒲桃果实的乙醇提取物进行分离纯化,通过<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR等波谱技术结合文献数据对照进行化合物结构鉴定。共分离鉴定了17个化合物,分别为山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖(1)、山奈酚-3-O-α-L-鼠李糖(2)、异鼠李素(3)、异鼠李素-3-O-α-L-鼠李糖(4)、槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖(5)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖(6)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃木糖(7)、杨梅素-4'-甲醚-3-O-α-L-鼠李糖(8)、6,8-二甲基乔松素(9)、乔松素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖(10)、stercurensin(11)、根皮苷(12)、3-甲氧基鞣花酸-3'-O-α-L-吡喃鼠李糖(13)、4,5-二羟基-6-甲基-α-吡喃酮(14)、5,7-二羟基-2-甲基色原酮(15)、反式肉桂酸(16)和苹果酸二甲酯(17)。其中化合物1~10为黄酮,11和12为查尔酮,其中,化合物4、6、14、15和17首次从蒲桃属植物中分离得到,1、4、5、6、9、10、13~17首次从马六甲蒲桃中分离得到,所有化合物均首次从马六甲蒲桃果实中分离得到。

**关键词:**桃金娘科;马六甲蒲桃;果实;黄酮

中图分类号:R284.1

文献标志码:A

文章编号:1674-4942(2023)04-0409-06

## Chemical Constituents from *Syzygium malaccense*

LIU Donghao, ZANG Zhen, MAO Shengdan, ZHAO Yong\*

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

**Abstract:**In order to search for chemical constituents from the fruits of *Syzygium malaccense*, normal and adverse column chromatography(CC) as well as Sephadex LH-20 and MCI gel(CHP20P) CC were used to isolate and purified compounds. In result, seventeen compounds were obtained and their structures were identified by the <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR experiments and comparison with the values reported as kaempferol-3-O-β-D-galucopyranoside(1), kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside(2), isorhamnetin(3), isorhamnetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside(4), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside(5), quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside(6), quercetin-3-O-β-D-xylopyranoside(7), myricetin-4'-methoxy-3-O-α-L-rhamnopyranoside(8), 6,8-dimethylpinocembrin(9), pinocembrin-7-O-β-D-glucopyranoside(10), stercurensin(11), phloridzoid(12), 3-O-methylgallic acid 3'-O-α-L-rhamnopyranoside(13), epimedokoreanone A(14), 5,7-dihydroxy-2-methylchromone(15), trans-cinnamic acid(16), dimethylmalate(17). In which 10 isolates belongs to flavonoid and 2 to chalcone. Among them, compounds 4,6,14,15 and 17 were isolated from the genus *Syzygium* for the first time, 1,4,5,6,9,10 and 13-17 were acquired from *S. malaccense* for the first time, and all of them were firstly obtained from the fruits of *S. malaccense*.

**Key words:** Myrtaceae; *Syzygium malaccense*; fruits; flavonoids

桃金娘科(Myrtaceae)蒲桃属(*Syzygium*)植物马六甲蒲桃(*S. malaccense*)原产于马来西亚,又名马来苹

收稿日期:2023-07-21

基金项目:国家自然科学基金项目(31560098)

第一作者:刘东豪(1998—),云南曲靖人,硕士研究生,研究方向为天然药物化学。E-mail:1559110960@qq.com

\*通信作者:赵勇(1967—),四川自贡人,教授,研究方向为天然药物化学。E-mail:zhaoyong@126.com

果、马来玫瑰苹果、山苹果、水苹果,广泛分布在马来西亚、印度,中国台湾于17世纪开始引种,并逐渐传入到大陆,目前,广东、福建、海南、广西、云南、贵州和四川等地均有栽培<sup>[1,2]</sup>。其果实呈梨形,外部颜色为黄色、粉红色或紫色,其成熟果实的果肉具有令人愉悦的甜味和特有的玫瑰香气,具有很高的营养价值,可用作果酱、蜜饯或果酱的原料;其发酵果汁可以酿造成高级饮料,其果实补充剂可保护小鼠大脑免受高脂饮食损伤,并改善认知功能<sup>[3,4]</sup>。研究表明,黄酮为其叶子的主要化学成分,具有体外抗高血糖和“胰岛素样”活性<sup>[3,5]</sup>。迄今未见有关其果实化学成分分离研究的报道。本文对采自云南西双版纳的马六甲蒲桃果实开展了化学成分的研究,从中分离鉴定了17个化合物,分别为山奈酚-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(1)、山奈酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(2)、异鼠李素(3)、异鼠李素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(4)、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(5)、槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(6)、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-吡喃木糖(7)、杨梅素-4'-甲醚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(8)、6,8-二甲基乔松素(9)、乔松素-7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(10)、stercurensin(11)、根皮苷(12)、3-甲氧基鞣花酸-3'-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(13)、4,5-二羟基-6-甲基- $\alpha$ -吡喃酮(14)、5,7-二羟基-2-甲基色原酮(15)、反式肉桂酸(16)和苹果酸二甲酯(17)。结构如图1所示,其中8个黄酮醇及苷(1-8)、2个二氢黄酮(9和10)、1个查尔酮(11)、1个二氢查尔酮(12)。结构如图1所示。

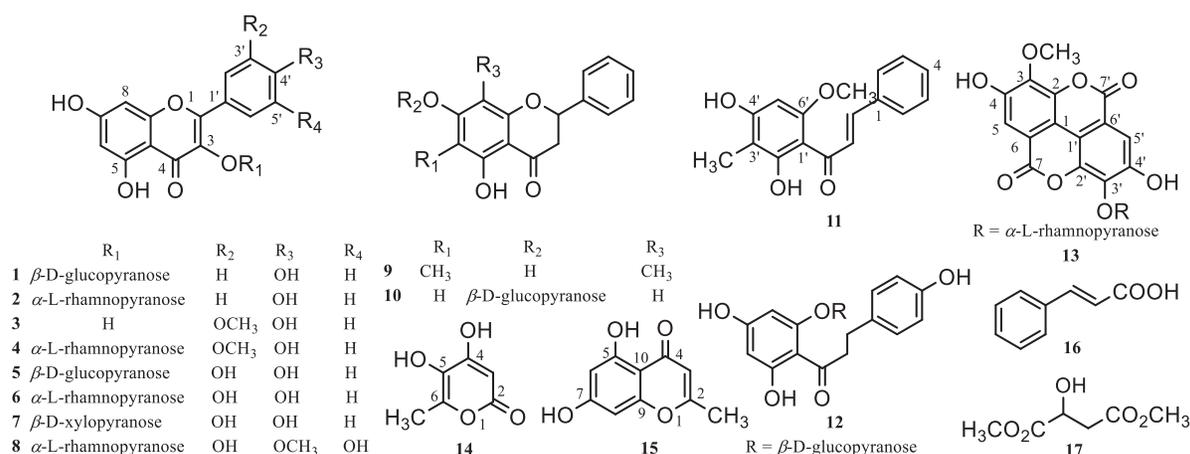


图1 化合物1~17的结构

Figure 1 Structures of compounds 1-17

## 1 仪器与材料

旋转蒸发器(EYELAN-1100),日本东京理化有限公司;低温冷却液循环泵(DLSB-5L/25),巩义市予华仪器有限公司;电子天平(Kern ABS 80-4),德国Kern公司;真空泵(SHZ-D(III)),巩义市予华仪器有限公司;恒温电炉(HP-05),上海学森仪器有限公司;磨口玻璃柱及其它常规玻璃仪器,北京欣维尔玻璃仪器有限公司;核磁共振仪(TMS为内标,DRX-500),瑞士Bruker公司。分析型GF254高效薄层层析硅胶板(100×200 mm),青岛海洋化工厂分厂;正相硅胶柱层析(75~150  $\mu$ m、48~75  $\mu$ m),青岛海洋化工厂;反相柱层析硅胶RP-18(40~65  $\mu$ m),Merck公司;Sephadex LH-20凝胶,Merck公司;MCI凝胶(CHP 20P),日本三棱公司;安捷伦1260高效液相色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司;ZORBAX SB-C18反相色谱柱,安捷伦科技(中国)有限公司。石油醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇等溶剂(工业纯),昆明福海达有限公司;氘代氯仿、氘代甲醇、氘代吡啶,北京希凯创新科技有限公司。

植物样品于2013年6月采自云南省西双版纳,经中国科学院昆明植物所陈瑜老师鉴定为桃金娘科植物马六甲蒲桃(*Syzygium malaccense*)果实,标本(KIB 20130603)保存于云南师范大学化学化工学院。

## 2 提取与分离

将干燥马六甲蒲桃果实3 kg粉碎,用石油醚浸泡2 d脱脂,然后用95%乙醇温浸泡3次,每次分别浸泡

1 d、2 d、3 d。将浸泡所得溶液减压蒸馏得到浸膏 510 g。用蒸馏水溶解,依次用乙酸乙酯、丙酮、正丁醇各萃取 3 次,所得有机相经减压蒸馏分别得到浸膏为 50 g、58 g 和 120 g。

乙酸乙酯部位(58 g)经甲醇过滤得到 2 个组分 X(滤纸层不溶于甲醇组分, 2.4 g)和 Y(溶于甲醇的组分, 46 g)。组分 X 经 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(氯仿/甲醇 1:1 洗脱),每 10 mL 浓缩一次。第 10~20 组分经硅胶柱层析(石油醚/乙酸乙酯 5:1, 甲醇洗脱)得到 2 个组分,分别经 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(氯仿/甲醇 1:1 洗脱)和硅胶柱层析(氯仿/甲醇 12:1)洗脱得到化合物 17(5 mg)。组分 Y 经 MCI 柱层析(甲醇/水 0:1~1:0 梯度洗脱),得到 5 个组分(A~E)。组分 B 经反相硅胶(RP-18)柱层析和经高效液相(38% 甲醇-水)得到化合物 14(22.0 min, 4 mg)。组分 C(2.5 g)经 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(氯仿/甲醇 1:1 洗脱),得到 3 个组分(C1~C3)。组分 C2 再 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(氯仿/甲醇 1:1 洗脱),得到 5 个组分(C2-1~C2-5)。组分 C2-2 经反相硅胶(RP-18)柱层析(甲醇/水 4:10 洗脱),再经高效液相色谱(46% 甲醇-水)纯化,得到化合物 13(16.0 min, 1.7 mg)、11(18.5 min, 2.0 mg)和 9(20.0 min, 3.1 mg)。组分 C2-3 经反相硅胶(RP-18)柱层析(甲醇/水 0:1~1:0 洗脱),再经高效液相色谱(40% 甲醇-水)纯化,得到化合物 8(17.0 min, 3 mg)、1(19.0 min, 3 mg)、2(29.0 min, 4 mg)和 3(32.5 min, 2 mg),纯甲醇洗出液再经高效液相色谱(50% 甲醇-水)纯化,得到化合物 4(20.5 min, 2 mg)。组分 C2-4(29 mg)经高效液相色谱(35% 甲醇-水),得到化合物 5(19.0 min, 4 mg)。组分 C3 再 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(甲醇洗脱),再经高效液相色谱(35% 甲醇-水),得到化合物 6(28.0 min, 5 mg)、7(25.0 min, 6 mg)和 10(29.0 min, 6 mg)。组分 D 经反相硅胶(RP-18)柱层析(甲醇/水 5:10, 7:10, 9:10)依次洗脱,得到 4 个组分(D1~D4)。组分 D3 经 2 次 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(氯仿/甲醇 1:1 洗脱),再经高效液相色谱(38% 甲醇-水),得到化合物 12(16.5 min, 6 mg)、15(22.5 min, 1.2 mg)和 16(29.5 min, 2.1 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1:黄色粉末,易溶于甲醇,5% 硫酸乙醇显色呈黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 500 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 8.07(2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.91(1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.42(1H, s, H-8), 6.23(1H, s, H-6), 5.26(1H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-1''), 3.98(1H, br s, H-6''a), 3.72(1H, br d,  $J = 8.8$  Hz, H-6''b), 3.52(1H, dd,  $J = 9.2, 8.0$  Hz, H-2''), 3.46~3.37(2H, m, H-3'', 4''), 3.24(1H, m, H-5'');  $^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD, 125 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 178.1 0(C-4), 164.6(C-7), 161.7(C-5), 160.2(C-4'), 157.7(C-9), 157.1(C-2), 134.0(C-3), 130.9(C-2', 6'), 121.4(C-1'), 114.7(C-3', 5'), 104.4(C-10), 102.7(C-1''), 98.5(C-6), 93.4(C-8), 77.0(C-3''), 76.6(C-5''), 74.3(C-2''), 70.0(C-4''), 61.2(C-6'')。以上数据结果与文献[6]数据一致,化合物 1 鉴定为山奈酚 3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 2:草绿色粉末,易溶于甲醇,5% 硫酸乙醇显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 500 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.79(2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.96(2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3', 5'), 6.40(1H, s, H-8), 6.23(1H, s, H-6), 5.40(1H, br s, H-1''), 4.24(1H, m, H-5''), 3.74(1H, m, H-2''), 3.37(1H, m, H-3''), 2.68(1H, m, H-4''), 0.94(3H, d,  $J = 5.5$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD, 125 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 178.3(C-4), 164.5(C-7), 161.8(C-5), 160.2(C-4'), 157.9(C-9), 157.2(C-2), 134.8(C-3), 130.5(C-2', 6'), 121.3(C-1'), 115.1(C-3', 5'), 104.6(C-10), 102.1(C-1''), 98.5(C-6), 93.4(C-8), 71.8(C-5''), 70.7(C-4''), 70.6(C-2''), 70.5(C-3''), 16.3(C-6'')。以上数据结果与文献[7]报道一致,化合物 2 鉴定为山奈酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物 3:黄色粉末,易溶于氯仿,5% 硫酸乙醇显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.76(1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-6'), 7.73(1H, s, H-2'), 7.06(1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.40(1H, s, H-8), 6.18(1H, s, H-6), 3.93(3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 177.4(C-4), 165.7(C-7), 162.6(C-5), 158.2(C-9), 150.7(C-3'), 147.4(C-4'), 146.3(C-2), 137.6(C-3), 125.3(C-6'), 121.4(C-1'), 115.6(C-5'), 112.1(C-2'), 104.5(C-10), 99.2(C-6), 94.4(C-8), 56.3(3'-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献[8]报道一致,故化合物 3 鉴定为异鼠李素。

化合物 4:草绿色粉末,易溶于甲醇,5% 硫酸乙醇显色呈黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 500 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.42(1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-6'), 7.34(1H, s, H-2'), 7.09(1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5'), 6.39(1H, s, H-8), 6.21(1H, s, H-6),

5.20(1H, br s, H-1''), 3.94(3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.94(1H, s, H-2''), 3.86(1H, s, H-5''), 3.37(1H, m, H-4''), 2.90(1H, s, H-3''), 0.93(3H, d,  $J = 5.4$  Hz, H-6''); <sup>13</sup>C-NMR(MeOD, 125 MHz)  $\delta_c$ : 179.6(C-4), 166.0(C-7), 163.3(C-5), 158.9(C-2), 158.6(C-9), 151.6(C-3'), 147.6(C-4'), 136.4(C-3), 124.2(C-6'), 122.7(C-1'), 116.6(C-5'), 112.3(C-2'), 105.9(C-10), 103.5(C-1''), 99.8(C-6), 94.7(C-8), 73.1(C-5''), 72.0(C-4''), 72.0(C-2''), 71.9(C-3''), 56.4(3'-OCH<sub>3</sub>), 17.7(C-6''). 与文献[9]对照,波谱数据基本一致,故化合物4鉴定为异鼠李素3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物5:绿色固体,易溶于甲醇,5%硫酸乙醇显色呈黄色。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta_H$ : 7.62(1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6'), 7.26(1H, s, H-2'), 6.89(1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.43(1H, s, H-8), 6.23(1H, s, H-6), 5.37(1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1''), 4.86(1H, m, H-6''a), 4.47(1H, m, H-6''b), 3.65(1H, m, H-2''), 3.56(1H, t,  $J = 8.9$  Hz, H-3''), 3.32(1H, t,  $J = 8.9$  Hz, H-4''); 3.28(1H, m, H-5''); <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta_c$ : 178.2(C-4), 164.5(C-7), 161.5(C-5), 157.7(C-9), 157.0(C-2), 148.4(C-4'), 144.3(C-3'), 134.4(C-3), 121.5(C-6'), 121.4(C-1'), 116.2(C-5'), 114.6(C-2'), 104.3(C-10), 103.7(C-1''), 98.6(C-6), 93.5(C-8), 75.5(C-5''), 73.5(C-3''), 71.7(C-2''), 68.6(C-4''), 60.4(C-6''). 以上波谱数据与文献[10]报道结果一致,化合物5鉴定为槲皮素-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物6:黄绿色粉末,易溶于甲醇,5%硫酸乙醇显色呈黄色。<sup>1</sup>H-NMR(MeOD, 500 MHz)  $\delta_H$ : 7.36(1H, s, H-2'), 7.33(1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-6'), 6.93(1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 6.39(1H, s, H-8), 6.25(1H, s, H-6), 5.25(1H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-1''), 3.94(1H, m, H-2''), 3.86(1H, m, H-5''), 3.78(1H, m, H-4''), 3.54(1H, m, H-3''), 0.96(3H, d,  $J = 6.1$  Hz, H-6''); <sup>13</sup>C-NMR(MeOD, 125 MHz)  $\delta_c$ : 178.3(C-4), 164.5(C-7), 161.8(C-5), 157.9(C-2), 157.1(C-9), 148.4(C-4'), 145.0(C-3'), 134.8(C-3), 121.6(C-6'), 121.5(C-1'), 115.6(C-2'), 115.0(C-5'), 104.5(C-10), 101.9(C-1''), 98.4(C-6), 93.3(C-8), 71.9(C-5''), 70.8(C-4''), 70.6(C-2''), 68.5(C-3''), 16.3(C-6''). 以上波谱数据与文献[9]数据结果基本一致,化合物6鉴定为槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物7:绿色粉末,易溶于甲醇、二甲亚砜,5%硫酸乙醇显色呈黄色。<sup>1</sup>H-NMR(MeOD, 500 MHz)  $\delta_H$ : 7.65(1H, dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, H-6'), 7.50(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.83(1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.38(1H, s, H-8), 6.17(1H, s, H-6), 5.26(1H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-1''), 3.75(1H, m, H-4''), 3.64(1H, m, H-2''), 3.60(2H, m, H-5''), 3.22(1H, m, H-3''); <sup>13</sup>C-NMR(MeOD, 125 MHz)  $\delta_c$ : 177.9(C-4), 165.3(C-7), 161.7(C-5), 156.8(C-2), 156.6(C-9), 149.2(C-4'), 145.5(C-3'), 134.2(C-3), 122.5(C-6'), 121.3(C-1'), 116.2(C-2'), 115.9(C-5'), 104.2(C-10), 101.9(C-1''), 99.3(C-6), 94.1(C-8), 72.1(C-3''), 71.2(C-2''), 66.5(C-4''), 64.7(C-5''). 以上波谱数据与文献[7]报道一致,化合物7鉴定为槲皮素-3-O- $\beta$ -D-吡喃木糖。

化合物8:黄色粉末,易溶于甲醇,5%硫酸乙醇显色呈黄色。<sup>1</sup>H-NMR(MeOD, 500 MHz)  $\delta_H$ : 6.91(2H, s, H-2', 6'), 6.40(1H, s, H-6), 6.24(1H, s, H-8), 5.31(1H, s, H-1''), 4.25(1H, br s, H-5''), 3.90(3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.77(1H, m, H-2''), 3.37(1H, m, H-3''), 2.91(1H, m, H-4''), 0.97(3H, d,  $J = 5.1$  Hz, H-6''); <sup>13</sup>C-NMR(MeOD, 125 MHz)  $\delta_c$ : 178.3(C-4), 164.6(C-7), 161.9(C-5), 157.7(C-9), 150.5(C-2), 138.0(C-3', 5'), 135.6(C-4'), 135.4(C-3), 121.5(C-1'), 104.6(C-10), 108.4(C-2', 6'), 102.3(C-1''), 98.5(C-6), 94.8(C-8), 71.8(C-5''), 70.6(C-4''), 70.7(C-2''), 70.5(C-3''), 59.5(4'-OCH<sub>3</sub>), 16.3(C-6''). 以上波谱数据与文献[11]报道一致,故化合物8鉴定为杨梅素4'-甲醚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物9:浅黄色晶体,易溶于氯仿,5%硫酸乙醇显色为黄色。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta_H$ : 12.39(1H, s, 5-OH), 7.52(2H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-2', 6'), 7.43(2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-3', 5'), 7.37(1H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-4'), 5.53(1H, dd,  $J = 12.3, 4.9$  Hz, H-2), 3.16(1H, dd,  $J = 17.1, 12.3$  Hz, H-3a), 2.84(1H, dd,  $J = 17.1, 4.9$  Hz, H-3b), 1.97(6-CH<sub>3</sub>), 1.96(8-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta_c$ : 196.2(C-4), 163.1(C-5), 158.5(C-7), 157.1(C-9), 139.2(C-1'), 128.6(C-3', 5'), 128.3(C-4'), 126.3(C-2', 6'), 103.4(C-10), 102.7(C-8), 101.6(C-6), 77.9(C-2), 42.1(C-3), 8.3(6-CH<sub>3</sub>), 7.7(8-CH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献[12]报道一致,故化合物9鉴定为6,8-二甲基乔松素。

化合物 10: 白色羽毛状晶体, 易溶于甲醇, 5% 硫酸乙醇显色呈黄色。 $^1\text{H-NMR}$  (MeOD, 600 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.51 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-2', 6'), 7.42 (3H, m, H-3'~5'), 6.26 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 5.53 (1H, dd,  $J = 2.4, 12.6$  Hz, H-2), 4.98 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 3.89 (1H, dd,  $J = 12.0, 2.0$  Hz, H-6''a), 3.68 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.6$  Hz, Hz, H-6''b), 3.48~3.42 (3H, m, H-2'', 3'', 5''), 3.38 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-4''), 3.17 (1H, dd,  $J = 12.9, 4.2$  Hz, H-3a), 2.84 (1H, m, H-3b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (MeOD, 150 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 198.1 (C-4), 167.0 (C-7), 165.0 (C-9), 164.4 (C-5), 140.2 (C-1'), 129.7 (C-3'~5'), 127.4 (C-2', 6'), 104.4 (C-10), 101.2 (C-1''), 98.1 (C-6), 96.9 (C-8), 80.7 (C-2), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.6 (C-2''), 71.1 (C-4''), 62.3 (C-6''), 44.4 (C-3)。以上波谱数据与文献[7]报道一致, 故化合物 10 鉴定为乔松素 7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 11: 黄色粉末, 易溶于甲醇, 5% 硫酸乙醇显色呈黄色。 $^1\text{H-NMR}$  (acetone- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta_{\text{H}}$ : 14.47 (OH), 8.37 (1H, d,  $J = 15.5$  Hz, H- $\beta$ ), 7.95 (1H, d,  $J = 15.5$  Hz, H- $\alpha$ ), 7.92 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-2, 6), 7.45 (3H, m, H-3, 4, 5), 3.88 (3H, s, 6'-OCH<sub>3</sub>), 1.91 (3H, s, 3'-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (acetone- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 191.9 (CO), 165.2 (C-2'), 164.1 (C-4'), 160.9 (C-6'), 141.9 (C- $\beta$ ), 135.5 (C-1), 130.7 (C-4), 129.5 (C-3, 5), 128.8 (C-2, 6), 128.1 (C- $\alpha$ ), 104.9 (C-1'), 103.5 (C-3'), 91.5 (C-5'), 56.3 (6'-OCH<sub>3</sub>), 7.9 (3'-CH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献[12]报道一致, 故化合物 11 确定为 stercurensin。

化合物 12: 无色油状物, 易溶于甲醇, 5% 硫酸乙醇显色呈黄色。 $^1\text{H-NMR}$  (MeOD, 500 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.09 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-2, 6), 6.70 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-3, 5), 6.20 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-3'), 5.98 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-5'), 5.06 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1''), 3.93 (1H, dd,  $J = 12.0, 2.0$  Hz, Ha-6''), 3.74 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.5$  Hz, Hb-6''), 3.48~3.43 (4H, m, H-2'', 5'', and H- $\alpha$ ), 3.41 (1H, t,  $J = 9.0$  Hz, H-3''), 3.27 (1H, t,  $J = 8.3$  Hz, H-4''), 2.89 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H- $\beta$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (MeOD, 125 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 206.5 (CO), 167.5 (C-2'), 166.6 (C-4'), 161.9 (C-6'), 156.3 (C-4), 133.9 (C-1), 130.3 (C-2, 6), 115.9 (C-3, 5), 106.7 (C-1'), 102.0 (C-1''), 98.3 (C-5'), 95.3 (C-3'), 78.5 (C-5''), 78.4 (C-3''), 74.7 (C-2''), 71.1 (C-4''), 62.4 (C-6''), 46.9 (C- $\alpha$ ), 30.8 (C- $\beta$ )。以上波谱数据与文献[13]报道一致, 故化合物 12 确定为根皮苷。

化合物 13: 黄绿色粉末, 易溶于甲醇, 5% 硫酸乙醇显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$  (MeOD, 500 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.50 (2H, br s, H-5, 5'), 5.66 (1H, br s, H-1''), 4.60 (1H, m, H-5''), 4.34 (1H, m, H-2''), 4.17 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 4.04 (1H, m, H-3''), 3.49 (1H, m, H-4''), 1.21 (3H, d,  $J = 4.7$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (MeOD, 125 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 160.4 (C-7, 7'), 154.1 (C-4), 153.6 (C-4'), 143.6 (C-2'), 143.4 (C-3), 141.9 (C-2), 138.7 (C-3'), 114.5 (C-5'), 113.6 (C-6'), 113.3 (C-5), 113.2 (C-6), 112.9 (C-1), 112.8 (C-1'), 103.9 (C-1''), 72.6 (C-5''), 72.0 (C-4''), 71.9 (C-2''), 71.9 (C-3''), 62.0 (3-OCH<sub>3</sub>), 17.9 (C-6'')。以上波谱数据与文献[14]报道基本一致, 故鉴定化合物 13 为 3-甲氧基鞣花酸 3'-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 14: 白色粉末, 易溶于乙酸乙酯, 5% 硫酸乙醇显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$  (MeOD, 600 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.90 (1H, s, H-3), 2.19 (3H, s, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (MeOD, 150 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 168.9 (C-2), 150.5 (C-5), 144.4 (C-4), 141.5 (C-6), 139.0 (C-3), 13.2 (CH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献[15]报道一致, 化合物 14 确定为 4,5-二羟基-6-甲基- $\alpha$ -吡喃酮。

化合物 15: 淡黄色针状结晶, 易溶于丙酮, 5% 硫酸乙醇显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$  (MeOD, 600 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 6.32 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 6.17 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 6.06 (1H, s, H-3), 2.37 (3H, s, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (MeOD, 150 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 184.2 (C-4), 169.4 (C-2), 166.3 (C-7), 163.4 (C-5), 160.0 (C-9), 109.0 (C-3), 105.2 (C-10), 100.2 (C-6), 94.9 (C-8), 20.3 (CH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献[16]报道一致, 故化合物 15 确定为 5,7-二羟基-2-甲基色原酮。

化合物 16: 无色粉末, 易溶于甲醇, 5% 硫酸乙醇显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$  (MeOD, 600 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.65 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H-3), 7.59 (2H, m, H-2', 6'), 7.40 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.50 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H-2);  $^{13}\text{C-NMR}$  (MeOD, 150 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 171.1 (C-1), 145.7 (C-3), 136.0 (C-1'), 131.3 (C-4'), 130.0 (C-2', 6'), 129.11 (C-3', 5'), 120.2 (C-2)。以上波谱数据与文献[17]报道一致, 化合物 16 确定为反式肉桂酸。

化合物 17: 白色粉末, 易溶于氯仿, 5% 硫酸乙醇显色为粉红色。 $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 4.54

(1H, dd,  $J = 6.0, 4.0$  Hz, H-2), 3.84, 3.74 (each 3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 2.90 (1H, dd,  $J = 16.5, 4.0$  Hz, H-3a), 2.83 (1H, dd,  $J = 16.5, 4.0$  Hz, H-3b); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta_c$ : 173.7 (C-1), 171.0 (C-4), 67.3 (C-2), 52.9, 52.0 (2 OCH<sub>3</sub>), 38.5 (C-3)。根据以上波谱数据, 化合物 17 鉴定为苹果酸二甲酯。

#### 4 结论

首次从马六甲蒲桃果实中分离得到 17 个化合物, 其中 12 种为黄酮化合物。研究表明, 马六甲蒲桃果实非挥发性主要化学成分为黄酮类化合物, 与文献报道其叶子的主要化学成分相似, 某种程度上揭示了马六甲蒲桃果实药理活性的主要物质基础。考虑到印度、印度尼西亚、马来西亚、菲律宾等东南亚国家几个世纪以来就有用蒲桃属植物及其提取物治疗糖尿病的传统<sup>[18,19]</sup>, 结合文献报道的黄酮类化合物具有抗糖尿病活性, 本研究可为后续马六甲蒲桃果实抗糖尿病活性研究及利用提供一定参考。

#### 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[M]. 北京: 科学技术出版社, 1984, 53(1): 72.
- [2] ARUMUGAM B, PALANISAMY U D, CHUA K H, et al. Potential antihyperglycaemic effect of myricetin derivatives from *Syzygium malaccense*[ J ]. Journal of Functional Foods, 2016, 22: 325-336.
- [3] BATISTA Â G, MENDONÇA M C P, SOARES E S, et al. *Syzygium malaccense* fruit supplementation protects mice brain against high-fat diet impairment and improves cognitive functions[ J ]. Journal of Functional Foods, 2020, 65: 103745.
- [4] PRASNIEWSKI A, DA SILVA C, AYRES B R B, et al. Characterization of phenolic compounds by UHPLC-QTOF-MS/MS and functional properties of *Syzygium malaccense* leaves[ J ]. South African Journal of Botany, 2021, 139: 418-426.
- [5] ARUMUGAM B, PALANISAMY U D, CHUA K H, et al. Amelioration of hyperglycemia-induced oxidative damage in ARPE-19 cells by myricetin derivatives isolated from *Syzygium malaccense*[ J ]. Journal of Functional Foods, 2020, 67: 103844.
- [6] 周应军, 徐绶绪, 孙启时, 等. 巴东栎中的黄酮类成分[ J ]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 263-266.
- [7] 付明, 魏麟, 余娟, 等. 扯根菜的化学成分研究[ J ]. 中国药学杂志, 2013, 48(22): 1911-1914.
- [8] OH H M, KWON B M, BAEK N I, et al. Inhibitory activity of isorhamnetin from *Persicaria thunbergii* on farnesyl protein transferase [ J ]. Archives of Pharmacal Research, 2005, 28(2): 169-171.
- [9] 罗礼, 张伟, 楚建杰, 等. 歪头菜黄酮类化学成分研究[ J ]. 中南药学, 2021, 19(12): 2507-2510.
- [10] 咸婧, 符江, 程锦堂, 等. 药用大黄地上部分化学成分[ J ]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(14): 45-51.
- [11] NAIR A G R, KRISHNAN S, RAVIKRISHNA C, et al. New and rare flavonol glycosides from leaves of *Syzygium samarangense* [ J ]. Fitoterapia, 1999, 70(2): 148-151.
- [12] RESURRECCION-MAGNO M H C, VILLASEÑOR I M, HARADA N, et al. Antihyperglycaemic flavonoids from *Syzygium samarangense* (blume) merr. and perry[ J ]. Phytotherapy Research, 2005, 19(3): 246-251.
- [13] CUENDET M, POTTERAT O, SALVI A, et al. A stilbene and dihydrochalcones with radical scavenging activities from *Loiseleuria procumbens*[ J ]. Phytochemistry, 2000, 54(8): 871-874.
- [14] KIM J P, LEE I K, YUN B S, et al. Ellagic acid rhamnosides from the stem bark of *Eucalyptus globulus*[ J ]. Phytochemistry, 2001, 57(4): 587-591.
- [15] Li W K, Yang J S, Xiao P G, et al. Epimedokoreanone a from aerial parts of *Epimedium Koreanum* Nakai[ J ]. Chin Chem Lett, 1996, 7(1): 23-24.
- [16] 李孝栋, 吴立军, 臧晓燕, 等. 东北珍珠梅化学成分的研究[ J ]. 中国中药杂志, 2002, 27(11): 841-843.
- [17] 杨俊荣, 孙芳云, 李志宏, 等. 诃子的化学成分研究[ J ]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(3): 450-451.
- [18] AYYANAR M, SUBASH-BABU P. *Syzygium cumini* (L.) Skeels: a review of its phytochemical constituents and traditional uses [ J ]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2012, 2(3): 240-246.
- [19] OMAR R, LI L Y, YUAN T, et al.  $\alpha$ -glucosidase inhibitory hydrolyzable tannins from *Eugenia jambolana* seeds[ J ]. Journal of Natural Products, 2012, 75(8): 1505-1509.