

栀子化学成分(IV)

蔡妙婷, 左月明, 张忠立*, 罗光明
(江西中医药大学药学院, 南昌 330004)

[摘要] **目的:**研究栀子的干燥成熟果实中的化学成分。**方法:**采用各种柱色谱方法分离纯化,通过理化常数测定和光谱分析鉴定化合物的结构。**结果:**从栀子的果实中分离鉴定了 10 个化合物,分别为 6''-O-[(E)-p-香豆酰基]京尼平龙胆二糖苷(1),3-O-咖啡酰基-4-O-芥子酰基奎宁酸(2),6''-O-反式-芥子酰基京尼平龙胆二糖苷(3),绿原酸(4),3-甲氧基-4-羟基苯酚(5),东莨菪内酯(6),滨蒿内酯(7),2-(3-甲氧基-4-羟基苯)乙基-β-D-呋喃芹糖氧基-(1→6)-β-D-葡萄糖苷(8),中脂素(9),5'-甲氧基异落叶松脂醇-3α-O-β-D-葡萄糖苷(10)。**结论:**化合物 5~10 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 栀子; 化学成分; 滨蒿内酯

[中图分类号] R284.2;R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)22-0088-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014220088

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20141010.1021.013.html>

[网络出版时间] 2014-10-10 10:21

Chemical Components of Gardeniae Fructus (IV)

CAI Miao-ting, ZUO Yue-ming, ZHANG Zhong-li*, LUO Guang-ming

(College of Pharmaceutical Sciences, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical components of *Gardenia jasminoides*. **Method:** The isolation and purification of components were performed using various column chromatography, and the chemical structures were identified by physiochemical constant determination and spectral analysis. **Result:** Ten compounds were isolated and identified as 6''-O-[(E)-p-coumaroyl]-gentiobiosylgenipin (1), 3-O-caffeoyl-4-O-sinapoylquinic acid (2), 6''-O-trans-sinapoylgenipin gentiobioside (3), chlorogenic acid (4), 3-methoxy-4-hydroxyphenol (5), scopoletin (6), scoparone (7), 3-methoxyosmanthuside H (8), medioresinol (9), 5'-methoxyisolariciresinol-3α-O-β-D-glucopyranoside (10). **Conclusion:** Compounds 5-10 were isolated from this plant for the first time.

[Key words] Gardeniae Fructus; chemical constituents; scoparone

栀子为茜草科植物栀子的干燥成熟果实,具有泻火除烦、清热利尿、凉血解毒等功效^[1]。国内外许多学者对其化学成分和生物活性进行了深入研究,表明其主要含有环烯醚萜类、三萜类、黄酮类等成分,具有保肝利胆、抗炎镇痛、抗氧化、抗动脉粥样硬化等多种药理活性^[2-3]。为了更好地开发利用栀

子植物资源、探索其药理活性,笔者对其化学成分进行了全面系统的研究,共分离得到近 100 个化合物,经理化常数测定、NMR 和 MS 等方法解析鉴定了 80 多个化合物,分别为环烯醚萜类、三萜类、黄酮类和单萜类成分,以上成分已经另文报道^[4],现将分离得到的成分归纳如下 6''-O-[(E)-p-香豆酰基]京尼

[收稿日期] 20131231(003)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81360632);“十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAI04B01);“江西道地药材及特色中药资源栀子研究”校级专项(ZX1021)

[第一作者] 蔡妙婷,在读硕士,从事中药资源的开发与评价研究,Tel:0791-87118993,E-mail:caimiaoing2008@126.com

[通讯作者] *张忠立,讲师,硕士,从事天然药物的药效物质基础与作用机制研究,E-mail:zzl51518@163.com

平龙胆二糖苷(**1**), 3-*O*-咖啡酰基-4-*O*-芥子酰基奎宁酸(**2**), 6''-*O*-反式-芥子酰基京尼平龙胆二糖苷(**3**), 绿原酸(**4**), 3-甲氧基-4-羟基苯酚(**5**), 东莨菪内酯(**6**), 滨蒿内酯(**7**), 2-(3-甲氧基-4-羟基苯)乙基- β -*D*-呋喃糖氧基-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-葡萄糖苷(**8**), 中脂素(**9**), 5'-甲氧基异落叶松脂醇-3 α -*O*- β -*D*-葡萄糖苷(**10**)。化合物**5**~**10**为首次从该植物中分离得到, 上述研究为栀子化学成分的深入研究提供了科学依据。

1 材料

Micromass ZabSpec 高分辨磁质谱仪(美国 Waters 公司), INOVA-500 和 Bruker-400 型超导核磁共振光谱仪(瑞士 Bruker 公司), 2695 Alliance Separations Module 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司), LC3000 型制备高效液相色谱仪(北京创新通恒科技有限公司); 制备液相色谱柱为 Lichrospher C₁₈柱(30 mm \times 250 mm, 10 μ m), 薄层色谱和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂), 所用试剂均为分析纯。

栀子药材于2010年10月购自江西樟树, 经江西中医药大学药学科罗光明教授鉴定为茜草科植物栀子 *Gardenia jasminoides* 的干燥成熟果实。标本保存于江西中医药大学药学院植物标本室。

2 提取分离

栀子干燥果实 50 kg, 粉碎, 用 6 倍量 80% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 减压浓缩提取液得浸膏 10 kg。浸膏用水混悬, 依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇分别萃取得到石油醚部位浸膏 125 g、三氯甲烷部位浸膏 314 g、乙酸乙酯部位浸膏 480 g 和正丁醇部位浸膏 800 g。将正丁醇部位浸膏经硅胶柱色谱分离, 以 CHCl₃-MeOH(20:1~0:1) 梯度洗脱, 相同部分合并, 得 50 个流份(Fr. 1~Fr. 50), Fr. 25~Fr. 45 进行反复硅胶柱色谱和制备高效液相色谱分离纯化, 得化合物**1**(6 mg), **2**(5 mg), **3**(4 mg), **10**(5 mg)。乙酸乙酯部位浸膏进行硅胶柱色谱, 以 CHCl₃-MeOH(30:1~0:1) 梯度洗脱, 相同部分合并, 得 45 个流份(Fr. 1~Fr. 45), Fr. 10~Fr. 40 再经制备高效液相色谱柱分离纯化, 甲醇-水洗脱, 得化合物**4**(8 mg), **5**(6 mg), **6**(3 mg), **7**(2 mg), **8**(7 mg), **9**(2 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1** 淡黄色固体(甲醇)。ESI-MS m/z 697 [M + H]⁺。¹H-NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 5.12 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1), 7.46 (1H, br s, H-3), 3.12

(1H, m, H-5), 2.77 (1H, m, H-6a), 2.11 (1H, m, H-6b), 5.82 (1H, br s, H-7), 2.68 (1H, m, H-9), 3.68 (3H, s, 11-OCH₃), 4.70 (1H, d, J = 8.0 Hz, Glc-H-1'), 4.30 (1H, d, J = 14.4 Hz, Glc-H-6'a), 4.18 (1H, d, J = 14.4 Hz, Glc-H-6'b), 4.39 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc-H-1''), 4.50 (1H, dd, J = 12.0, 1.6 Hz, Glc-H-6''a), 4.27 (1H, dd, J = 12.0, 1.6 Hz, Glc-H-6''b), 6.35 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-2'''), 7.62 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-3'''), 7.45 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-5''', 9'''), 6.80 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-6''', 8'''); ¹³C-NMR (MeOD, 100 MHz) δ : 98.9 (C-1), 153.5 (C-3), 112.3 (C-4), 36.7 (C-5), 39.8 (C-6), 127.2 (C-7), 144.8 (C-8), 46.9 (C-9), 61.6 (C-10), 169.6 (C-11), 51.9 (11-OCH₃), 100.6 (C-1'), 74.8 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.6 (C-5'), 70.1 (C-6'), 105.0 (C-1''), 75.1 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.6 (C-4''), 75.4 (C-5''), 64.7 (C-6''), 169.3 (C-1'''), 115.0 (C-2'''), 146.9 (C-3'''), 129.1 (C-4'''), 116.9 (C-5''', 9'''), 131.4 (C-6''', 8'''), 161.3 (C-7''')。以上数据与文献[5]报道一致, 故鉴定化合物**1**为6''-*O*-[(*E*)-*p*-香豆酰基]京尼平龙胆二糖苷 {6''-*O*-[(*E*)-*p*-coumaroyl]-gentiobiosylgenipin}。

化合物**2** 淡黄色针晶(甲醇)。EI-MS m/z 616 [M]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 2.20 (1H, m, H-2a), 2.00 (1H, m, H-2b), 5.83 (1H, m, H-3), 5.17 (1H, m, H-4), 5.06 (1H, m, H-5), 2.22 (1H, m, H-6a), 2.02 (1H, m, H-6b), 7.04 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.00 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.42 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7'), 6.13 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8'), 7.02 (2H, s, H-2'', 6''), 3.81 (6H, s, 3'', 5''-2 \times OCH₃), 7.56 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7''), 6.54 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8'')。以上数据与文献[5]报道一致, 故鉴定化合物**2**为3-*O*-咖啡酰基-4-*O*-芥子酰基奎宁酸(3-*O*-caffeyl-4-*O*-sinapoylquinic acid)。

化合物**3** 淡黄色固体(甲醇)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.09 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-1), 7.47 (1H, br s, H-3), 3.03 (1H, m, H-5), 2.67 (1H, m, H-6a), 2.13 (1H, m, H-6b), 5.72 (1H, br s, H-7), 2.60 (1H, m, H-9), 3.92 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-10a), 3.57 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-10b), 3.64 (3H, s, 11-OCH₃), 4.54 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc-H-1'), 4.14 (1H, d, J = 12.4 Hz, Glc-H-6'a), 4.00 (1H, d, J = 12.4 Hz, Glc-H-6'b), 4.28 (1H, d, J = 7.6 Hz,

Glc-H-1''), 4.36 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, Glc-H-6'' a), 4.16 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, Glc-H-6'' b), 6.57 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'''), 7.57 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'''), 7.05 (2H, s, H-5''', 9'''), 3.81 (6H, s, 6''', 8'''-2 \times OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 96.6 (C-1), 151.6 (C-3), 110.6 (C-4), 34.8 (C-5), 37.9 (C-6), 125.9 (C-7), 144.0 (C-8), 45.5 (C-9), 68.2 (C-10), 166.9 (C-11), 51.0 (11-OCH₃), 99.0 (C-1'), 70.2 (C-2'), 76.5 (C-3'), 73.5 (C-4'), 76.2 (C-5'), 59.4 (C-6'), 103.3 (C-1''), 69.8 (C-2''), 76.5 (C-3''), 73.4 (C-4''), 73.1 (C-5''), 63.5 (C-6''), 166.7 (C-1'''), 114.7 (C-2'''), 145.6 (C-3'''), 124.3 (C-4'''), 106.2 (C-5''', 9'''), 148.0 (C-6''', 8'''), 138.2 (C-7'''), 56.1 (6''', 8'''-OCH₃)。以上数据与文献[6]报道一致,故鉴定化合物**3**为6''-*O*-反式-芥子酰基京尼平龙胆二糖苷(6''-*O*-*trans*-sinapoylgenipin gentiobioside)。

化合物**4** 淡黄色针晶(甲醇)。EI-MS m/z 354 [M]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 2.08 (1H, m, H-2a), 1.76 (1H, m, H-2b), 5.01 (1H, m, H-3), 3.87 (1H, m, H-4), 3.51 (1H, m, H-5), 2.13 (1H, m, H-6a), 1.91 (1H, m, H-6b), 7.01 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.95 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 6.09 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 73.0 (C-1), 37.2 (C-2), 71.0 (C-3), 66.8 (C-4), 76.5 (C-5), 35.0 (C-6), 173.1 (7-COOH), 125.3 (C-1'), 114.6 (C-2'), 145.6 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.3 (C-6'), 145.1 (C-7'), 113.8 (C-8'), 165.3 (C-9')。以上数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定化合物**4**为绿原酸(chlorogenic acid)。

化合物**5** 淡黄色结晶(甲醇)。EI-MS m/z 140 [M]⁺。¹H-NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.55 (1H, s, H-2), 7.53 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃)。以上数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定化合物**5**为3-甲氧基-4-羟基苯酚(3-methoxy-4-hydroxyphenol)。

化合物**6** 淡黄色结晶(甲醇)。¹H-NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.85 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-4), 6.20 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3), 7.11 (1H, s, H-5), 6.77 (1H, s, H-8), 3.90 (3H, s, 6-OCH₃)。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定化合物**6**为东莨菪内酯(scopoletin)。

化合物**7** 淡黄色结晶(甲醇)。¹H-NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.86 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.32 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.27 (1H, s, H-5), 6.73 (1H, s, H-8), 3.88 (3H, s, 6-OCH₃), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃)。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定化合物**7**为滨蒿内酯(scoparone)。

化合物**8** 白色粉末(甲醇)。¹H-NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.62 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.59 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6), 7.16 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 4.60 (1H, br s, H-1'), 4.98 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.60 (2H, s, H-5''), 3.14 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-7), 4.25 (2H, m, H-8), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃)。以上数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定化合物**8**为2-(3-甲氧基-4-羟基苯)乙基- β -*D*-呋喃芹糖氧基-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-葡萄糖苷(3-methoxyosmanthuside H)。

化合物**9** 白色粉末(甲醇)。¹H-NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 6.95 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.66 (2H, s, H-2, 6), 4.70 (2H, m, H-7, 7'), 4.25 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.90 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.15 (2H, m, H-8, 8'), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (6H, s, 3, 5-OCH₃)。以上数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定化合物**9**为中脂素(medioresinol)。

化合物**10** 白色粉末(甲醇)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.18 (1H, br s, ArOH-6), 8.00 (1H, br s, ArOH-4'), 7.27 (1H, s, H-8), 6.54 (1H, s, H-5), 6.34 (2H, s, H-2', 6'), 4.28 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-4), 4.16 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.50 (1H, m, H-3a), 3.34 (1H, m, H-3a'), 3.69 (1H, m, H-2a), 3.41 (1H, m, H-2a'), 2.62 (1H, dd, $J = 14.8, 4.4$ Hz, H-1a), 2.50 (1H, dd, $J = 14.8, 6.4$ Hz, H-1b), 2.86 (1H, t, $J = 7.6, 6.4$ Hz, H-2), 1.96 (1H, m, H-3), 3.76 (3H, s, 7-OCH₃), 3.64 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 32.4 (C-1), 35.6 (C-2), 61.1 (C-2a), 44.3 (C-3), 63.9 (C-3a), 40.6 (C-4), 106.7 (C-5), 146.5 (C-6), 146.9 (C-7), 128.9 (C-8), 128.2 (C-9), 133.3 (C-10), 137.5 (C-1'), 105.9 (C-2', 6'), 147.5 (C-3', 5'), 137.3 (C-4'), 103.4 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.1 (C-4''), 76.6 (C-5''), 58.8 (C-6''), 56.1 (3', 5'-OCH₃), 55.6 (7-OCH₃)。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定化合物**10**为5'-甲氧基异落叶松脂醇-3 α -*O*- β -*D*-葡萄糖苷(5'-methoxyiso-

南川木波罗根皮的化学成分

刘爱红¹, 胡志成², 任刚^{2*}, 袁金斌³, 易文芳², 彭加兵², 元文君²

(1. 南昌大学分析测试中心, 南昌 330029;

2. 江西中医药大学中药资源与民族药研究中心, 南昌 330004;

3. 江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室, 南昌 330004)

[摘要] **目的:**研究南川木波罗根皮的化学成分。**方法:**采用硅胶、Diaion HP20 大孔吸附树脂、MCI gel CHP 20P 树脂凝胶、Sephadex LH-20 凝胶、ODS 等柱色谱分离手段,对南川木波罗根皮醇提物的乙酸乙酯部位进行化学成分的分离纯化,根据化合物的理化性质及光谱数据鉴定其结构。**结果:**分离了9个化合物,分别鉴定为4-羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde)(**1**), 2,4-二羟基苯甲酸(2,4-dihydroxybenzoic acid)(**2**), 香豆酸(*p*-coumaric acid)(**3**), 儿茶素[(+)-catechin](**4**), (*E*)-阿魏酸甲酯[(*E*)-ferulic acid methyl ester](**5**), *E*-对-羟基肉桂酸甲酯(*p*-*E*-hydroxycinnamic acid methyl ester)(**6**), norartocarpetin(**7**), 反式氧化白黎芦醇(*trans*-oxyresveratrol)(**8**), moracin M(**9**)。**结论:**化合物**1,2,5,6**为首次从桑科植物中获得,化合物**3**为首次在波罗蜜属植物中发现,而化合物**7~9**为首次从南川木波罗中分离得到。

[关键词] 波罗蜜属; 南川木波罗; 乙酸乙酯部位; 酚性成分

[中图分类号] R284.2; R284.7 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)22-0091-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014220091

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20141010.1020.012.html>

[网络出版时间] 2014-10-10 10:20

[收稿日期] 20131231(007)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81160509, 81360475); 江西省自然科学基金项目(2010GZY0163); 江西省科技计划项目(20121BBG70019)

[第一作者] 刘爱红, 博士, 讲师, 从事天然产物化学及核磁共振方法学研究, Tel:0791-88304414, E-mail:liuahong98@126.com

[通讯作者] *任刚, 博士, 副教授, 从事中药药效物质基础研究, Tel:0791-87119065, E-mail:firmblue@163.com

lariciresinol-3 α -O- β -D-glucopyranoside)。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 231.

[2] 于洋, 高昊, 戴毅, 等. 梔子属植物化学成分的研究进展[J]. 中草药, 2010, 41(1): 148.

[3] 孟祥乐, 李红伟, 李颜, 等. 梔子化学成分及其药理作用研究进展[J]. 中国新药杂志, 2011, 20(11): 959.

[4] 左月明, 张忠立, 杨雅琴, 等. 梔子化学成分研究[J]. 中药材, 2013, 35(12): 225.

[4] 廖辉, 王林, 单晓庆, 等. 梔子中五个环烯醚萜苷的研究[J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2009, 35(6): 1228.

[5] Makoto Nishizawa, Ruriko Izuhara, Ko Kaneko, et al. 5-lipoxygenase inhibitors isolated from gardeniae fructus [J]. Chem Pharm Bull, 1988, 36(1): 87.

[6] Yang Y U, Zuo-lei Xie, Hao Gao, et al. Bioactive iridoid glucoside from the fruit of *Gardenia jasminoides* [J]. J Nat Prod, 2009, 72(8): 1459.

[7] 靳鑫, 时圣明, 张东方, 等. 穿心莲化学成分的研究[J]. 中草药, 2012, 43(1): 47.

[8] 唐开亮, 殷志琦, 张健, 等. 苏木乙酸乙酯部位的化学成分研究[J]. 药学与临床研究, 2012, 20(3): 196.

[9] 王知斌, 姜海, 夏永刚, 等. 刺五加叶中香豆素类化合物的结构鉴定[J]. 中医药信息, 2012, 29(3): 19.

[10] 张艳玲, 甘茂罗, 李帅, 等. 大叶水团花茎枝的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(10): 1261.

[11] 朱红薇. 杜仲和新疆紫草的抗补体活性成分[D]. 上海: 复旦大学, 2008.

[12] 于海洋, 王乃利, 张雪, 等. 黄牛木的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(7): 530.

[责任编辑 邹晓翠]