

梔子叶化学成分

李运¹, 王晓丽², 宋家玲², 戚欢阳^{2*}

(1. 兰州市食品药品检验所, 兰州 730000; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

[摘要] 目的:研究梔子叶的化学成分,为该资源的深度开发和利用提供初步的科学依据。方法:采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、大孔吸附树脂及 ODS 柱色谱等分离手段,对采自南京溧水县的梔子叶 95% 乙醇提取物乙酸乙酯部位及水相浸膏进行分离纯化,利用¹H-NMR, ¹³C-NMR 等多种波谱学数据及理化性质确定其化学结构。结果:从梔子叶中分离得到 8 个化合物,经结构鉴定为 β -gardiol (1), α -gardiol (2), β -谷甾醇 (3), 山柰酚 (4), 槲皮素 (5), 京尼平苷 (6), 梔子苷 (7), β -胡萝卜苷 (8)。结论:化合物 1, 2, 4 ~ 7 为首次从梔子叶中分离得到。

[关键词] 梔子; 叶; 化学成分; β -gardiol; α -gardiol; 槲皮素; 京尼平苷; 梔子苷

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)13-0068-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016130068

Chemical Constituents from Leaves of Gardeniae Fructus

LI Yun¹, WANG Xiao-li², SONG Jia-ling², QI Huan-yang^{2*}

(1. Lanzhou Institutes for Food and Drug Control, Lanzhou 730000, China;

2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical components from leaves of *Gardenia jasminoides*, in order to provide a scientific basis for its development and utilization. **Method:** The compounds were isolated and purified from 95% ethyl acetate fraction and water extract of leaves of *Gardeniae Fructus* that were collected from Lishui Country, Nanjing. Separation techniques, such as column chromatography over Sephadex LH-20, macroporous resin and C₁₈, were adopted. Structures were identified through spectroscopic techniques (¹H-NMR, ¹³C-NMR) and physicochemical properties. **Result:** Eight compounds were isolated and identified as β -gardiol (1), α -gardiol (2), β -sitosterol (3), kaempferol (4), quercetin (5), geniposide (6), gardenoside (7) and β -daucosterol (8). **Conclusion:** Compounds 1, 2, 4-7 are isolated from leaves of *G. jasminoides* for the first time.

[Key words] *Gardeniae Fructus*; leaf; chemical constituent; β -gardiol; α -gardiol; kaempferol; quercetin; geniposide; gardenoside

梔子为茜草科植物梔子的成熟果实,是常用中药,具有泻火除烦,清热利湿,凉血解毒等功效^[1]。广泛分布于我国长江以南地区。诸多学者对其化学成分及活性进行了深入研究,梔子果实主要含有环烯醚萜类、二萜类及有机酸酯类^[2-4]等成分,具有保肝、利胆、抗炎、镇痛及抗氧化^[5-7]等活性。到目前为止,尚未见有关梔子叶化学成分的研究报道。为了更好的开发利用资源,作者对梔子叶进行了化学

成分研究,从中共分离得到 8 个化合物,分别为 β -gardiol (1), α -gardiol (2), β -谷甾醇 (3), 山柰酚 (4), 槲皮素 (5), 京尼平苷 (6), 梔子苷 (7), β -胡萝卜苷 (8)。其中化合物 1, 2, 4 ~ 7 为首次从梔子叶中分离得到。

1 仪器和材料

NOVA-400 Hz 型核磁共振仪(美国瓦里安公司), LC-8A 型制备液相色谱仪[日本岛津公司],

[收稿日期] 20150913(004)

[基金项目] 南京市“紫金人才”计划项目;定西市科技计划资助项目(2060404)

[第一作者] 李运, 硕士, 主管药师, 从事药用植物资源开发与利用, Tel:13893316897, E-mail:lyun04@163.com

[通讯作者] * 戚欢阳, 博士, 副研究员, 从事天然产物分离分析研究, Tel:0931-4968121, E-mail: qihuanyang@licp.cas.cn

Shim-pack(PRC-ODS) 制备液相色谱柱(Serial No. EY0455)], kV10 型旋转蒸发仪(德国艾卡公司), YRT-3 型熔点仪(天津市天大天发科技有限公司), 薄层色谱和柱色谱用硅胶(青岛海洋化工), 羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, 美国 Sigma 公司), 大孔吸附树脂(D101, 沧州宝恩吸附材料科技有限公司), ODS 材料(北京慧德易科技有限公司); 提取、薄层及常压硅胶柱分离用石油醚、乙酸乙酯、三氯甲烷、甲醇、乙醇等均为分析纯; 制备高效液相用色谱甲醇为 Merck 公司产品; 水为屈臣氏蒸馏水。

梔子叶采自南京溧水县, 经中国科学院兰州化学物理研究所戚欢阳副研究员鉴定为茜草科梔子属植物梔子 *Gardenia jasminoides* 的干燥花前期叶, 凭证标本存于中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室(No. 2012003)。

2 提取与分离

干燥的梔子叶 10 kg, 粉碎。用 6 倍量 95% 乙醇 60 °C 加热提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味, 得浸膏 1.78 kg。浸膏加水混悬后, 依次用石油醚、乙酸乙酯萃取, 减压回收溶剂, 得乙酸乙酯部位浸膏约(A) 320 g, 剩余水相浸膏约(B) 30 g。A 经凝胶柱色谱分离, 以 CHCl₃-CH₃OH(1:1) 洗脱, TLC 检测合并相同洗脱液, 得到 FrA ~ D 4 个组分。FrB 经制备液相分离, 流动相采用 CH₃OH-H₂O(3:1) 等度洗脱, 检测波长分别 238, 220 nm, 得到化合物 1(8 mg), 2(7 mg) 和 3(12 mg)。FrC 和 FrD 分别以 CHCl₃-CH₃OH(1:1) 洗脱, 经多次凝胶色谱分离, 分别得到化合物 4(9 mg) 和 5(11 mg)。

B 经大孔吸附树脂柱色谱分离, 依次以浓度为 30%, 50%, 90% 乙醇溶液梯度洗脱, 取 50% 乙醇洗脱液经减压蒸干, 采用 CH₃OH-H₂O(55:45) 流动相, 经 ODS 柱色谱分离, 得到化合物 6(13 mg), 7(10 mg), 8(7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色针晶(三氯甲烷)。mp 120 ~ 122 °C, EI-MS *m/z* 242 [M]⁺。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.75(1H, dd, *J* = 5.2, 2.4 Hz, H-6), 5.67(1H, dd, *J* = 5.2, 2.0 Hz, H-7), 5.41(1H, d, *J* = 5.6 Hz, H-1), 5.36(1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-3), 3.74(3H, s, CO₂CH₃), 3.72(1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-10α), 3.45(1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-10β), 3.34(1H, m, H-5), 2.60(1H, dd, *J* = 9.2, 5.6 Hz, H-9), 2.58(1H, dd, *J* = 9.2, 2.4 Hz, H-4)。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 171.2(C, C-11), 136.8

(CH, C-6), 135.7(CH, C-7), 99.4(CH, C-1), 91.8(C, C-8), 88.6(CH, C-3), 73.6(CH₂, C-10), 51.9(CH₃, CO₂CH₃), 47.8(CH, C-9), 47.3(CH, C-4), 39.1(CH, C-5), 以上数据与文献[8]报道基本一致, 故确定该化合物为 β-gardiol。

化合物 2 白色针晶(三氯甲烷)。mp 110 ~ 112 °C, EI-MS *m/z* 242 [M]⁺。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.78(1H, dd, *J* = 5.6, 2.4 Hz, H-6), 5.61(1H, dd, *J* = 5.6, 2.0 Hz, H-7), 5.42(1H, d, *J* = 5.6 Hz, H-1), 5.36(1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3), 3.78(1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-10α), 3.74(3H, s, CO₂CH₃), 3.49(1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-10β), 3.37(1H, m, H-5), 2.61(1H, dd, *J* = 8.6, 5.6 Hz, H-4), 2.56(1H, dd, *J* = 8.0, 5.6 Hz, H-9)。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 172.4(C, C-11), 135.8(CH, C-6), 133.1(CH, C-7), 100.1(CH, C-1), 92.2(C, C-8), 88.9(CH, C-3), 74.9(CH₂, C-10), 51.8(CH₃, CO₂CH₃), 49.8(CH, C-9), 47.2(CH, C-4), 38.9(CH, C-5)。以上数据与文献[8]报道基本一致, 故确定该化合物为 α-gardiol。

化合物 3 无色针状结晶(甲醇), mp 140 ~ 141 °C。TLC 用 10% 的硫酸乙醇溶液显色呈紫红色, Liebrmann-Burchard 反应为阳性, 提示可能为三萜或甾体类化合物。与 β-谷甾醇对照品共薄层, 在 3 种不同溶剂体系中展开 R_f 值完全一致且呈单一斑点, 故确定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 4 黄色粉末(甲醇)。mp 276 ~ 278 °C, EI-MS *m/z* 286 [M]⁺。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.48(1H, s, OH-5), 10.80(1H, s, OH-7), 10.11(1H, s, OH-4'), 9.41(1H, s, OH-3), 8.03(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.91(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.43(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 6.18(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6)。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 175.9(C, C-4), 163.9(C, C-7), 160.7(C, C-5), 159.2(C, C-4'), 156.2(C, C-9), 146.8(C, C-2), 135.6(C, C-3), 129.5(CH, C-2', 6'), 121.6(C, C-1'), 115.4(CH, C-3', 5'), 103.0(C, C-10), 98.2(CH, C-6), 93.5(CH, C-8)。以上数据与文献[9]报道基本一致, 故确定该化合物为山奈酚。

化合物 5 黄色粉末(甲醇)。mp 314 ~ 316 °C, ESI-MS *m/z* 303 [M + H]⁺。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.46(1H, s, OH-5), 7.64(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.49(1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz,

H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, s, H-8), 6.15 (1H, s, H-6)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.8 (C, C-4), 163.9 (C, C-7), 160.7 (C, C-9), 156.1 (C, C-5), 147.7 (C, C-4'), 146.8 (C, C-2), 145.0 (C, C-3'), 135.7 (C, C-3), 121.9 (C, C-1'), 120.0 (CH, C-6'), 115.6 (CH, C-5'), 115.0 (CH, C-2'), 102.9 (C, C-10), 98.2 (CH, C-6), 93.3 (CH, C-8)。以上数据与文献[10]报道基本一致,故确定该化合物为槲皮素。

化合物6 白色粉末(三氯甲烷)。mp 163 ~ 164 °C, ESI-MS m/z 411 [M + Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ : 7.40 (1H, s, H-3), 5.71 (1H, s, H-7), 5.12 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1)。¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) δ : 170.3 (C, C-11), 152.7 (CH, C-3), 141.4 (C, C-8), 129.1 (CH, C-7), 111.7 (C, C-4), 98.9 (CH, C-1'), 97.2 (CH, C-1), 76.3 (CH, C-3'), 75.7 (CH, C-5'), 72.8 (CH, C-2'), 69.5 (CH, C-4'), 60.6 (CH₂, C-6'), 59.8 (CH₂, C-10), 51.9 (CH₃, C-12), 45.8 (CH, C-9), 38.1 (CH₂, C-6), 34.3 (CH, C-5)。以上数据与文献[11]报道基本一致,故确定该化合物为京尼平苷。

化合物7 白色粉末(甲醇)。FAB-MS m/z 404 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ : 7.29 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-3), 6.09 (1H, d, $J = 5.6, 3.0$ Hz, H-6), 5.68 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-7), 5.59 (1H, dd, $J = 6.0, 1.6$ Hz, H-1), 4.65 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-1')。¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) δ : 169.5 (C, C-11), 151.2 (CH, C-3), 135.3 (CH, C-6), 133.7 (CH, C-7), 110.4 (C, C-4), 98.4 (CH, C-1'), 93.5 (CH, C-1), 85.3 (C, C-8), 76.4 (CH, C-5'), 75.6 (CH, C-3'), 72.7 (CH, C-2'), 69.6 (CH, C-4'), 65.2 (CH₂, C-10), 60.8 (CH₂, C-6'), 52.0 (CH₃, C-12), 50.6 (CH, C-9), 37.1 (CH, C-5)。以上数据与文献[12]报道基本一致,故确定该化合物为梔子苷。

化合物8 白色无定形粉末(甲醇), mp 270 ~ 272 °C。EI-MS m/z 414 [M⁺ - Glc]。Liebmann-Burchard 反应为阳性,提示可能为三萜或甾体类化合物。与 β -胡萝卜素对照品共薄层,在3种不同溶

剂体系中展开 Rf 值完全一致且呈单一斑点,故确定该化合物为 β -胡萝卜素。

[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:北京化学工业出版社, 2010:231-232.
- [2] Machida K, Onodera R, Furuta K, et al. Monoterpenoids from *Gardeniae Fructus* [J]. Chem Pharm Bull, 1998, 46 (8): 1295-1300.
- [3] Uekusa Y, Sugimoto N, Sato K, et al. Neocrocetin A: a novel crocetin glycoside with a unique system for binding sugars isolated from gardenia yellow [J]. Chem Pharm Bull(Tokyo), 2007, 55(11): 1643-1646.
- [4] Kim H J, Kim E J, Seo S H, et al. Vanillic acid glycoside and quinic acid derivatives from *Gardeniae Fructus*[J]. J Nat Prod, 2006, 69(4): 600-603.
- [5] 张立明,何开泽,任治军,等. 梔子中京尼平甙对 CCl₄ 急性小鼠肝损伤保护作用的生化机理研究[J]. 应用与环境生物学报, 2005, 11(6): 669-672.
- [6] 张海燕,邹伟魁,李芳,等. 梔子保肝利胆作用及其肝毒性研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36 (19): 2610-2614.
- [7] Xu G L, Li G, Ma H P, et al. Preventive effect of crocin in inflamed animals and in LPS-challenged RAW 264.7 cells[J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(18): 8325-8330.
- [8] Drewes S E, Horn M M, Munro O Q, et al. Stereostructure, conformation and reactivity of β - and α -gardiol from *Burchellia*[J]. J Mathematical Psychology, 1999, 30(20): 512.
- [9] 解红霞,张金花,张宏贵,等. 蒙药玉簪花的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2009, 44(10): 733-735.
- [10] 付小梅,俞贵新,王峥涛. 梔子的化学成分[J]. 中国天然药物, 2008, 6(6): 418-420.
- [11] 刘素娟,张现涛,王志明,等. 水梔子化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 238-241.
- [12] Farid H A R, Kunert O, Haslinger E, et al. Isolation and structure elucidation of iridoic and coumarin derivatives from *Xeromphis nilotica* (Rubiaceae) [J]. Monatsh Chem, 2003, 133(11): 1453-1458.

[责任编辑 邹晓翠]