

栀子中的黄酮类化学成分研究

张忠立, 左月明, 杨雅琴, 罗光明*, 蔡财军, 熊诗华
(江西中医学院, 南昌 330006)

[摘要] **目的:**研究栀子 *Gardenia jasminoides* 的干燥成熟果实中的黄酮类化学成分。**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黄酮类化合物的结构。**结果:**从栀子的果实中分离鉴定了 12 个黄酮类化合物, 分别为槲皮素(1)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(2)、芦丁(3)、5-羟基-7,3',4',5'-四甲氧基黄酮(4)、5,3'-二羟基-7,4',5'-三甲氧基黄酮(5)、5,7-二羟基-3',4',5'-三甲氧基黄酮(6)、5,7,3'-三羟基-8,4',5'-三甲氧基黄酮(7)、5,7,4'-三羟基-8-甲氧基黄酮(8)、5,7,4'-三羟基-6-甲氧基黄酮(9)、5-羟基-6,7,3',4',5'-五甲氧基黄酮(10)、5,7,3',5'-四羟基-6,4'-二甲氧基黄酮(11)和 5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮(12)。**结论:**化合物 6 和 8 为首次从栀子中分离得到。

[关键词] 栀子; 黄酮类; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)04-0079-03

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20121206.1028.006.html>

[网络出版时间] 2012-12-6 10:28

Studies on Chemical Components of Flavonoids of *Gardenia jasminoides*

ZHANG Zhong-li, ZUO Yue-ming, YANG Ya-qin, LUO Guang-ming*, CAI Cai-jun, XIONG Shi-hua
(Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical components of flavonoids of *Gardenia jasminoides*. **Method:** Various column chromatography were used in the isolation and purification, and physicochemical constant determination and spectral analysis were adopted to determine the chemical structures of flavonoids. **Result:** Twelve flavonoids were isolated from *G. jasminoides*, quercetin (1), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (2), rutin (3), 5-hydroxyl-7, 3', 4', 5'-tetramethoxyflavone (4), 5, 3'-dihydroxyl-7, 4', 5'-trimethoxyflavone (5), 5, 7-dihydroxyl-3', 4', 5'-trimethoxyflavone (6), 5, 7, 3'-trihydroxyl-8, 4', 5'-trimethoxyflavone (7), 5, 7, 4'-trihydroxyl-8-methoxyflavone (8), 5, 7, 4'-trihydroxyl-6-methoxyflavone (9), 5-hydroxyl-6, 7, 3', 4', 5'-pentamethoxyflavone (10), 5, 7, 3', 5'-tetrahydroxyl-6, 4'-dimethoxyflavone (11), 5, 7, 4'-trihydroxyl-3', 5'-dimethoxyflavone (12). **Conclusion:** Compounds 6, 8 were first isolated from this plant.

[Key words] *Gardenia jasminoides*; flavonoids; chemical constituents

栀子系茜草科栀子属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, 中国历版药典均有记载^[1-2]。对其化学成分和生物活性研究主要集中在环烯醚萜类和西红花苷类成分^[3-6]。为了更好地开发利用栀子植物资源、探索其药理活性, 我们对其黄酮类化学成分进行了全面

系统的研究, 共分离得到了 16 个黄酮类化合物, 经理化常数测定、NMR 和 MS 等方法解析鉴定了 12 个化合物。其中化合物 6 和 8 为首次从栀子中分离得到。

1 材料

Micromass ZabSpec 型高分辨磁质谱仪(美国

[收稿日期] 20120822(009)

[基金项目] 国家科技部“十二五”科技支撑计划项目(2011BAI04B01)

[第一作者] 张忠立, 硕士, 讲师, 从事天然药物的化学成分研究, Tel:13767956379, E-mail: zzl51518@163.com

[通讯作者] * 罗光明, 教授, 硕士生导师, 博士, 从事药物植物分类、资源保护和再生等研究, E-mail: jzlgm88@163.com

Waters 公司), INOVA-500Bruker-400 型超导核磁共振光谱仪(瑞士 Bruker 公司), Waters 2695 Alliance Separations Module 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司), Lichrospher C₁₈ 色谱柱(10 mm × 250 mm, 10 μm), LC3000 型制备高效液相色谱仪(北京创新通恒科技有限公司)。

薄层色谱和柱色谱硅胶 200 目(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20(美国 GE 公司), 提取分离用试剂均为分析纯, 制备 HPLC 用甲醇为色谱纯(美国 TEDIA 天地试剂公司), 水为重蒸水。

梔子药材购自江西樟树, 由江西中医学院生药学科罗光明教授鉴定为茜草科梔子属植物梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis. 的干燥成熟果实。

2 提取分离

梔子干燥果实 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、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇分别萃取得到石油醚部位浸膏 125 g、氯仿部位浸膏 314 g、醋酸乙酯部位浸膏 480 g 和正丁醇部位浸膏 800 g。将醋酸乙酯部位浸膏, 经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(100:1~0:1)梯度洗脱, 相同部分合并, 得 38 个流份(Fr. 1~Fr. 38), Fr. 15~Fr. 28 进行反复硅胶柱色谱, 聚酰胺柱色谱及制备高效液相柱色谱分离纯化, 得到化合物 **1**(8 mg)、**2**(6 mg)、**3**(5 mg)。另将氯仿部位浸膏进行硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(100:0~0:1)梯度洗脱, 相同部分合并, 得 65 个流份(Fr. 1~Fr. 65), Fr. 12~Fr. 30 经制备高效液相柱色谱分离纯化, 甲醇-水洗脱, 得化合物 **4**(7 mg)、**5**(5 mg)、**6**(12 mg)、**7**(6 mg)、**8**(15 mg)、**9**(8 mg)、**10**(5 mg)、**11**(6 mg)、**12**(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄绿色粉末(丙酮), mp 313~314 °C。EI-MS m/z : 302 [M]⁺。¹H-NMR(CD₃COCD₃, 500 MHz) δ: 12.14(1H, 5-OH), 7.81(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.68(1H, dd, J = 2.0, 8.5 Hz, H-6'), 6.98(1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.51(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.25(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)。以上数据与文献[7]报道的基本一致, 故鉴定为槲皮素(querctin)。

化合物 **2** 淡黄色粉末(丙酮), EI-MS m/z : 464 [M]⁺。¹H-NMR(CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 12.65(1H, s, 5-OH), 10.92(1H, s, 7-OH), 9.79(1H, brs, 3'-OH), 9.24(1H, s, 4'-OH), 7.59(1H, dd, J = 2.0,

8.4 Hz, H-6'), 7.54(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.83(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.42(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.21(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.48(1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'')。以上数据与文献[7]报道的基本一致, 故鉴定为槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(querctin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside)。

化合物 **3** 淡黄色粉末(丙酮), EI-MS m/z : 610 [M]⁺。¹H-NMR(CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 12.62(1H, s, 5-OH), 10.89(1H, brs, 7-OH), 9.73(1H, brs, 3'-OH), 9.23(1H, s, 4'-OH), 7.57(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.55(1H, dd, J = 2.0, 8.4 Hz, H-6'), 6.86(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.41(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.21(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.36(1H, d, J = 7.2 Hz, Glu-H-1), 4.42(1H, d, J = 3.2 Hz, Rha-H-1)。以上数据与文献[8]报道的基本一致, 故鉴定为芦丁(rutin)。

化合物 **4** 淡黄色结晶(甲醇), EI-MS m/z : 358 [M]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 12.86(1H, s, 5-OH), 7.39(2H, s, H-2', 6'), 7.17(1H, s, H-3), 6.90(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.41(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.92(6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.90(3H, s, 7-OCH₃), 3.76(3H, s, 4'-OCH₃)。以上数据与文献[9]报道的基本一致, 故鉴定为 5-羟基-7, 3', 4', 5'-四甲氧基黄酮(5-hydroxyl-7, 3', 4', 5'-tetramethoxyflavone)。

化合物 **5** 淡黄色结晶(甲醇), EI-MS m/z : 344 [M]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 12.87(1H, s, 5-OH), 7.21(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.20(1H, d, J = 2.0, H-6'), 6.99(1H, s, H-3), 6.78(1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.40(1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 3.90(3H, s, 5'-OCH₃), 3.89(3H, s, 7-OCH₃), 3.76(3H, s, 4'-OCH₃)。以上数据与文献[10]报道的基本一致, 故鉴定为 5, 3'-二羟基-7, 4', 5'-三甲氧基黄酮(5, 3'-dihydroxyl-7, 4', 5'-trimethoxyflavone)。

化合物 **6** 黄棕色粉末(甲醇), EI-MS m/z : 344 [M]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 12.86(1H, s, 5-OH), 10.89(1H, s, 7-OH), 7.35(2H, s, H-2', 6'), 7.09(1H, s, H-3), 6.59(1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.23(1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 3.91(6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.75(3H, s, 4'-OCH₃)。以上数据与化合物 **4**, **5** 比较分析, 鉴定为 5, 7-二羟基-3', 4', 5'-三甲氧基黄酮(5, 7-dihydroxyl-3', 4', 5'-trimethoxyflavone)。

化合物 **7** 黄色固体(甲醇), EI-MS m/z : 360 [M]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 12.93(1H,

s,5-OH), 7.14 (1H, s, H-2'), 7.13 (1H, s, H-6') 6.84 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, s, H-6), 3.88 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 8-OCH₃), 3.73 (3H, s, 4'-OCH₃)。以上数据与文献[11]报道的基本一致,故鉴定为5,7,3'-三羟基-8,4',5'-三甲氧基黄酮(5,7,3'-trihydroxyl-8,4',5'-trimethoxyflavone)。

化合物**8** 黄色固体(甲醇), EI-MS m/z : 300 [M]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.51 (1H, s, 5-OH), 10.47 (1H, s, 7-OH), 9.34 (1H, brs, 4'-OH), 8.08 (2H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.63 (2H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.98 (1H, s, H-3), 6.29 (1H, s, H-6), 3.85 (3H, s, 8-OCH₃)。以上数据与文献[12]报道的基本一致,故鉴定为5,7,4'-三羟基-8-甲氧基黄酮(5,7,4'-trihydroxyl-8-methoxyflavone)。

化合物**9** 黄色固体(甲醇), EI-MS m/z : 300 [M]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 10.84 (1H, s, 7-OH), 9.68 (1H, brs, 4'-OH), 8.08 (2H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.60 (2H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.99 (1H, s, H-3), 6.65 (1H, s, H-8), 3.76 (3H, s, 6-OCH₃)。以上数据与文献[10]报道的基本一致,故鉴定为5,7,4'-三羟基-6-甲氧基黄酮(5,7,4'-trihydroxyl-6-methoxyflavone)。

化合物**10** 淡黄色结晶(甲醇), EI-MS m/z : 388 [M]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.85 (1H, s, 5-OH), 7.40 (2H, s, H-2', 6'), 7.17 (1H, s, H-3), 7.04 (1H, s, H-8), 3.92 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 6-OCH₃)。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定为5-羟基-6,7,3',4',5'-五甲氧基黄酮(5-hydroxyl-6,7,3',4',5'-pentamethoxyflavone)。

化合物**11** 黄色粉末(甲醇), EI-MS m/z : 346 [M]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 6.98 (2H, s, H-2', 6'), 6.63 (1H, s, H-3), 6.57 (1H, s, H-8), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.76 (3H, s, 6-OCH₃)。以上数据与文献[14]报道一致,故鉴定为5,7,3',5'-四羟基-6,4'-二甲氧基黄酮(5,7,3',5'-tetrahydroxyl-6,4'-dimethoxyflavone)。

化合物**12** 淡黄色粉末(甲醇), EI-MS m/z : 330 [M]⁺。¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.25 (2H, s, H-2', 6'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-6), 3.94 (6H,

s, 3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献[15]报道一致,故鉴定为5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮(5,7,4'-trihydroxyl-3',5'-dimethoxyflavone)。

[参考文献]

- [1] 付小梅, 葛菲, 赖学文, 等. 梔子的本草考证[J]. 江西中医学报, 2000, 12(2):68.
- [2] 付小梅, 赖学文, 葛菲, 等. 中药梔子类药材资源调查和商品药材鉴定[J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(5):23.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 张海燕, 邬伟魁, 杨军宣. 梔子对心脑血管系统的作用研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(14):294.
- [6] 董婉茹, 刘洪毓, 丁雅光. 梔子在治疗肝脏疾病中的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(23):250.
- [7] 付小梅, 翁桂新, 王峥涛. 梔子的化学成分[J]. 中国天然药物, 2008, 6(6):418.
- [8] 梁成钦, 龚受基, 周先丽, 等. 红海榄化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(2):76.
- [9] 陈红, 肖永庆, 李丽, 等. 梔子化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(11):1041.
- [10] Reutrakul V, Krachangchaeng C, Tuchinda P, et al. Cytotoxic and anti-HIV-1 constituents from leaves and twigs of *Gardenia tubifera* [J]. Tetrahedron, 2004, 60(7):1517.
- [11] Grougnet R, Magiatis P, Mitaku S, et al. Seco-cycloartane triterpenes from *Gardenia aubryi* [J]. J Nat Prod, 2006, 69(12):1711.
- [12] Tuchinda P, Pompimon W, Riutrakul, V, et al. Cytotoxic and anti-HIV-1 constituents of *Gardenia obtusifolia* and their modified compounds [J]. Tetrahedron, 2002, 58(40):8073.
- [13] A A Leslie Gunatilaka, Sarath R Sirimanne, Subramaniam, et al. Flavonoids of *Gardenia Cramerii* and *G. Fosbergii* Bud Exudates [J]. Phytochemi-Stry, 1982, 21(3):805.
- [14] Kaul V K, Shawl A S, Bindra R L. Flavonoids and coumarins of *artemisiasalsoloides* and *artemisiaslaciniata* [J]. Indian J Pharm Sci, 1989, 51(3):111.
- [15] 张聪, 秦民坚, 王玉. 野菊花化学成分[J]. 药学与临床研究, 2009, 17(1):39.

[责任编辑 邹晓翠]