

素馨花中的酚性成分

王宏伟, 崔凤侠, 赵桂琴*

(承德医学院中药研究所 / 河北省中药研究与开发重点实验室, 河北 承德 067000)

[摘要] 目的: 研究木樨科植物素馨干燥花蕾的抗乙型肝炎病毒(HBV)活性化学成分。方法: 通过硅胶柱色谱、大孔树脂柱色谱并结合重结晶等方法进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定化学结构。结果: 从素馨干燥花蕾70%乙醇提取物的抗HBV活性部位中, 分离得到5个酚性化合物, 分别鉴定为7-羟基-6-甲氧基香豆素(1)、没食子酸乙酯(2)、对苯二酚(3)、2-(4-羟基-苄基)-苹果酸(4)、红景天苷(5)。结论: 化合物1~5均为首次从本植物中分离得到。

[关键词] 木樨科; 素馨花; 酚性成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)14-0126-02

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20120515.1549.019.html>

[网络出版时间] 2012-05-15 15:49

Phenols from Buds of *Jasminum officinale*

WANG Hong-wei, CUI Feng-xia, ZHAO Gui-qin*

(Institute of Chinese Materia Medica, Chengde Medical College/ Hebei Key Laboratory of Research and Development for Traditional Chinese Medicine, Chengde 067000, China)

[Abstract] **Objective:** The study on the buds of *Jasminum officinale* was carried out to look for anti-hepatitis B virus (HBV) constituents. **Method:** The isolation and purification were performed by chromatography on silica gel column and macroporous resin column. The structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. **Result:** Five phenols were identified as scopoletin (1), ethylgallate (2), 1, 4-benzenediol (3), 2-(4-hydroxybenzyl)-malic acid (4), salidroside (5). **Conclusion:** Compounds 1~5 were isolated from *Jasminum officinale* for the first time.

[Key words] Oleaceae; *Jasminum officinale* L. var. *grandiflorum*; phenols

素馨花为木樨科茉莉属植物素馨的干燥花蕾, 又名耶悉茗花、素馨针, 具有疏肝解郁、调经止痛、清热散结之功效, 我国民间用其治疗消化不良、痛经及慢性肝炎、肝硬化等症^[1]。素馨植物原产于中东地区, 我国福建、广东、四川、云南等省均有栽培, 资源十分丰富。前期工作中, 作者通过体外抗乙型肝炎病毒(HBV)活性筛选试验, 发现素馨花70%乙醇提取物对HBV表面抗原(HBsAg)及e抗原(HBeAg)

的分泌均具有剂量依赖性的抑制作用, IC₅₀分别为101.1, 214.0 mg·L⁻¹, 对其活性部位的化学成分进行初步分离纯化, 主要得到环烯醚萜苷、黄酮苷及三萜皂苷类化合物^[2-3]。本文主要介绍分离得到的5个酚类化合物: 7-羟基-6-甲氧基香豆素(1)、没食子酸乙酯(2)、对苯二酚(3)、2-(4-羟基-苄基)-苹果酸(4)、红景天苷(5)。

1 仪器与试剂

SP-752型紫外分光光度计(上海光谱仪器有限公司), AG-245型电子分析天平(瑞士梅特勒), RE-52AA型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂), CT ALAPHA 1-4LD, RZ6型冷冻干燥机(德国MARTIN CHRIST), 日本电子JUM-ECA-400型超导核磁共振仪, Bruker AM-400型超导核磁共振仪, Micromass Zabspec高分辨磁质谱仪, PE-243B型旋光仪, 显微

[收稿日期] 20120225(005)

[基金项目] 河北省自然科学基金项目(C2010001354)

[第一作者] 王宏伟, 实验师, 硕士在读, Tel: 0314-2290052, E-mail: zhify@sina.com.cn

[通讯作者] * 赵桂琴, 副教授, 博士, 从事抗病毒天然产物的研究与开发, Tel: 0314-2291908, E-mail: zhaoguiqin1971@sina.com

熔点测定仪(XT-4型)。AB-8型大孔吸附树脂为南开大学化工厂产品,柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品,Sephadex LH-20为美国Pharmacia公司产品。化学试剂均为分析纯。

素馨花药材2008年购于安徽亳州药材交易中心,经军事医学科学院放射与辐射医学研究所药物化学研究室生药学博士李彬鉴定为木犀科植物素馨花 *Jasminum officinale* L. var. *grandiflorum* 的干燥花蕾,标本(CMJOG-001)现存于本室。

2 方法和结果

2.1 提取分离 素馨花干燥花蕾10 kg,用10倍量70%乙醇冷浸提取3次,每次72 h,滤过,合并滤液,浓缩得浸膏2.4 kg。将浸膏以适量水分散,依次用石油醚、氯仿、水饱和正丁醇萃取,分别得氯仿萃取部位120 g,正丁醇萃取部位950 g。

取氯仿部位50 g用硅胶柱分离,以石油醚-乙酸乙酯(4:1)洗脱,合并极性相近组分,得Fr. 1~6。Fr. 3用硅胶柱分离,石油醚-乙酸乙酯(4:1)反复洗脱,结合重结晶法纯化,得化合物**1**(12 mg),化合物**2**(16 mg);Fr. 3用硅胶柱分离,石油醚-乙酸乙酯(3:1)反复洗脱,结合重结晶法纯化,得化合物**3**(26 mg)。

正丁醇部位950 g用大孔吸附树脂分离,醇水洗脱,得50%乙醇洗脱物248 g。取50%乙醇洗脱物100 g,用硅胶柱分离,分别以氯仿-甲醇(9:1, 5:1)洗脱,合并极性相近组分,得Fr. 1~4。Fr. 1用硅胶柱分离,氯仿-甲醇(9:1, 5:1)反复洗脱,结合重结晶法纯化,得化合物**4**(12 mg);Fr. 2用硅胶柱分离,氯仿-甲醇(8:1)及氯仿-甲醇-水(90:35:6)反复洗脱,得化合物**5**(14 mg)。

2.2 结构鉴定 化合物**1**淡黄色粉末。异羟肟酸铁反应阳性,三氯化铁反应阳性,推测可能为香豆素类化合物。ESI-MS m/z 193 $[M + H]^+$; 1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 5.92 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3), 7.75 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-4), 6.94 (1H, s, H-5), 6.58 (1H, s, H-8), 3.80 (3H, s, H-3-OCH₃), 8.55 (1H, s, H-7-OH); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 165.9 (C-2), 109.4 (C-3), 146.4 (C-4), 108.4 (C-5), 149.8 (C-6), 161.9 (C-7), 105.0 (C-8), 153.7 (C-9), 108.9 (C-10), 56.1 (C-3-OCH₃)。以上数据与文献[4]报道一致,鉴定化合物**1**为7-羟基-6-甲氧基香豆素,即东莨菪内酯(scopoletin)。

化合物**2**淡黄色针晶(甲醇)。三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z 199 $[M + H]^+$; 1H -NMR (DMSO-

d_6 , 400 MHz) δ : 9.25 (2H, s, H-3, 5-OH), 8.98 (1H, s, H-4-OH), 6.95 (2H, s, H-2, 6), 1.25 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-CH₃), 4.22 (2H, q, $J = 7.4$ Hz, H-OCH₂-)。以上数据与文献[5]报道一致,鉴定化合物**2**为没食子酸乙酯(ethylgallate)。

化合物**3**白色片晶(乙酸乙酯)。三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z 111 $[M + H]^+$; 1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz)中只有1个芳香氢的尖锐单峰信号($\delta = 6.65$, H-2, 3, 5, 6), ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz)中只有2个芳香碳信号(δ : 149.6, C-1, 4; δ : 115.6, C-2, 3, 5, 6),提示该化合物分子结构具有高度对称性。结合质谱数据并与文献[6]比对,鉴定化合物**3**为对苯二酚(1,4-benzenediol)。

化合物**4**无色片晶(甲醇)。三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z 241 $[M + H]^+$; 1H -NMR (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 2.55 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-3a), 2.98 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-3b), 7.08 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.70 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 2.85 (1H, d, $J = 13.4$ Hz, H-6a), 2.92 (1H, d, $J = 13.4$ Hz, H-6b); ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 177.7 (C-1), 77.4 (C-2), 43.5 (C-3), 174.5 (C-4), 127.7 (C-1'), 132.5 (C-2'), 115.7 (C-3'), 157.4 (C-4'), 116.0 (C-5'), 132.7 (C-6'), 45.8 (C-7')。以上数据与文献[7]报道一致,鉴定化合物**4**为2-(4-羟基-苄基)-苹果酸(2-(4-hydroxybenzyl)-malic acid)。

化合物**5**白色粉末(甲醇)。三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z 323 $[M + Na]^+$; 1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.05 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.72 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 4.30 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.05 (1H, m, H-8a), 3.72 (1H, m, H-8b), 2.82 (2H, m, H-7); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 130.7 (C-1), 130.9 (C-2), 116.4 (C-3), 156.7 (C-4), 115.9 (C-5), 130.9 (C-6), 36.3 (C-7), 72.2 (C-8), 104.5 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献[8]报道一致,鉴定化合物**5**为红景天苷(salidroside)。

[参考文献]

- [1] 南京中医药大学. 中药大辞典[M]. 2版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006: 2476.
- [2] 赵桂琴, 夏晶晶, 董俊兴. 素馨花糖苷类化学成分研究[J]. 药学学报, 2007, 42(10): 1066.