

栀子中的三萜类成分

付小梅¹, 王峥涛^{2,3*}

(1. 江西中医学院药学院, 南昌 330004; 2. 上海中医药大学中药研究所 中药标准化教育部重点实验室, 上海 201203; 3. 中国药科大学中药学院, 南京 210009)

[摘要] 目的: 研究栀子 *Gardenia jasminoides* 的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱等化学方法对栀子的三萜类成分进行分离纯化, 根据化合物的理化性质及光谱数据进行结构鉴定。结果: 共分离得到 7 个三萜类化合物, 分别鉴定为熊果酸(1), 19 α -羟基-3-乙酰乌苏酸(2), isotaraxerol(3), 铁冬青酸(4), barbinervic acid(5), clethric acid(6), myrianthic acid(7)。结论: 化合物 2~7 均为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 栀子; 结构鉴定; 三萜

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)16-0106-04

Triterpenoids from *Gardenia jasminoides*

FU Xiao-mei¹, WANG Zheng-tao^{2,3*}

(1. Department of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China;
2. Shanghai R&D Centre for Standardization of Chinese Medicines, Shanghai 201203, China;
3. Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

[Abstract] **Objective:** To study chemical constituents of *Gardenia jasminoides*. **Method:** Silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography were employed for the isolation and purification. The structures were identified on the basis of spectroscopic data and chemical methods. **Result:** Seven triterpenoids were identified as ursolic acid(1), 19 α -hydroxy-3-acetylursolic acid(2), isotaraxerol(3), rotundic acid(4), barbinervic acid(5), clethric acid(6), myrianthic acid(7), respectively. **Conclusion:** Compounds 2-7 are reported from the genus *Gardenia* for the first time.

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

栀子是茜草科植物栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的成熟果实, 为常用中药, 具有泻火除烦、清热利尿、凉血解毒的功效^[1], 用于热病心烦、黄疸尿赤、血淋涩痛、血热吐衄、目赤肿痛、火毒疮疡, 外用治扭挫伤痛。栀子在我国分布广泛、资源十分丰富, 主要分布于江苏、安徽、江西、广东、广西、云南、河南、贵州、四川、湖北、福建、台湾等地^[2]。前文作者报道分

离鉴定了 24 个化合物^[3-4], 现又从栀子果实 80% 乙醇提取物的石油醚及乙酸乙酯部位中分离得到 7 个三萜类化合物(化合物 1~7), 分别鉴定为熊果酸(1), 19 α -羟基-3-乙酰乌苏酸(2), isotaraxerol(3), 铁冬青酸(4), barbinervic acid(5), clethric acid(6), myrianthic acid(7)。化合物 2~7 均为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与方法

栀子于 2006 年 4 月购自江西樟树栀子 GAP 生产基地, 经江西中医学院范崔生教授鉴定为栀子 *G. jasminoides*, 凭证标本存于上海中药标准化研究中心。BüCHI Meting Point B-540 型熔点测定仪(温度未校正), LCQ DECAXP^{plus} 质谱仪, Bruker AM 500

[收稿日期] 20110225(004)

[第一作者] 付小梅, 博士, 副教授, 从事中药品质评价研究, Tel: 0791-7118983, E-mail: smilefxm@163.com

[通讯作者] * 王峥涛, 博士, 教授, 从事中药材资源、鉴定、活性成分与质量标准、有毒中药的研究, Tel: 021-51322507, E-mail: wangzht@hotmail.com

型核磁共振仪(TMS为内标),柱色谱硅胶(200~300目)和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂),凝胶Sephadex LH-20(Pharmacia公司),其余试剂均为分析纯。

20 kg用80%工业乙醇(8倍量),加热回流提取3次,每次2 h,减压回收溶剂得浸膏3 kg,加水混悬后,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,回收溶剂,得到相应萃取物。石油醚部位浸膏(205 g)经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱)得7个组分,对组分2~6再进行硅胶柱色谱(石油醚-三氯甲烷-石油醚-丙酮)、Sephadex LH-20柱色谱分离纯化,得到化合物1(24 mg),化合物2(10 mg)。取乙酸乙酯部位浸膏(245 g),经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱)得6个组分,经反复硅胶柱色谱(石油醚-丙酮、石油醚-醋酸乙酯、三氯甲烷-甲醇梯度洗脱),各流份再经Sephadex LH-20柱色谱(三氯甲烷-甲醇,1:1,0:1)分离纯化,得到化合物3(6 mg),化合物4(5 mg),化合物5(8 mg),化合物6(6 mg),化合物7(10 mg)。

2 结构鉴定

化合物1 白色针晶(乙酸乙酯),mp 291~293 °C。以硫酸-乙醇溶液显色,加热后显紫红色。ESI-MS m/z 456,分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR(500 MHz, CD_3OD): δ 5.22(1H, br s, H-12), 3.15(1H, dd, $J = 11.2, 4.3$ Hz, H-3), 1.11(3H, s, H-27), 0.99(3H, s, H-25), 0.95(3H, s, H-26), 0.84(3H, s, H-24), 0.77(3H, s, H-23), 0.96(3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-30), 0.88(3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29)。 ^{13}C -NMR(CD_3OD): δ 40.1(C-1), 28.2(C-2), 80.0(C-3), 40.7(C-4), 57.0(C-5), 19.7(C-6), 34.6(C-7), 41.1(C-8), 49.8(C-9), 40.1(C-10), 24.4(C-11), 127.2(C-12), 139.9(C-13), 43.5(C-14), 29.0(C-15), 25.6(C-16), 48.7(C-17), 54.6(C-18), 40.3(C-19), 40.3(C-20), 30.7(C-21), 38.4(C-22), 29.0(C-23), 16.6(C-24), 16.3(C-25), 17.9(C-26), 24.6(C-27), 181.8(28-COOH), 18.1(C-29), 21.8(C-30)。以上数据与文献[5]报道的一致,故鉴定化合物1为熊果酸(ursolic acid)。

化合物2 白色针晶(乙酸乙酯),mp 171~173 °C。以硫酸-乙醇溶液显色,加热后显紫红色,ESI-

MS m/z 515 $[M+H]^+$,分子式 $C_{32}H_{50}O_5$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 5.34(1H, br s, H-12), 4.50(1H, dd, $J = 11.2, 6.3$ Hz, H-3), 1.24(3H, s, H-27), 1.23(3H, s, H-25), 0.95(3H, s, H-26), 0.84(3H, s, H-24), 0.77(3H, s, H-23), 0.96(3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-30), 2.05(3H, s, H-32)。 ^{13}C -NMR(CD_3OD): δ 38.1(C-1), 23.6(C-2), 80.9(C-3), 37.7(C-4), 52.8(C-5), 18.3(C-6), 32.6(C-7), 40.0(C-8), 47.1(C-9), 36.9(C-10), 23.5(C-11), 129.3(C-12), 137.9(C-13), 41.1(C-14), 28.3(C-15), 25.3(C-16), 47.7(C-17), 55.2(C-18), 73.1(C-19), 41.1(C-20), 26.0(C-21), 37.5(C-22), 28.0(C-23), 16.7(C-24), 15.3(C-25), 17.0(C-26), 24.5(C-27), 183.9(28-COOH), 27.4(C-29), 16.1(C-30), 171.0(C-31), 21.3(C-32)。以上数据与文献[6]报道的一致,故鉴定化合物2为19 α -羟基-3-乙酰乌苏酸(19 α -hydroxy-3-acetylursolic acid)。

化合物3 白色针晶(乙酸乙酯),mp 267~269 °C。以硫酸-乙醇溶液显色,加热后显蓝黑色,ESI-MS m/z 427 $[M+H]^+$,分子式 $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 5.53(1H, dd, $J = 8.1, 3.1$ Hz, H-15), 3.03(1H, dd, $J = 10.1, 3.6$ Hz, H-3), 1.09(3H, s, H-26), 0.91(3H, s, H-27), 0.93(3H, s, H-25), 0.98(3H, s, H-24), 0.80(3H, s, H-23), 0.82(3H, s, H-28), 0.92(3H, s, H-29), 0.95(3H, s, H-30)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ 37.8(C-1), 27.2(C-2), 79.1(C-3), 38.8(C-4), 55.5(C-5), 18.8(C-6), 41.3(C-7), 39.0(C-8), 49.3(C-9), 36.9(C-10), 17.2(C-11), 33.7(C-12), 37.6(C-13), 158.1(C-14), 116.9(C-15), 37.7(C-16), 35.8(C-17), 48.8(C-18), 33.1(C-19), 28.8(C-20), 36.7(C-21), 35.1(C-22), 28.0(C-23), 15.5(C-24), 15.4(C-25), 25.9(C-26), 22.3(C-27), 29.8(C-28), 33.3(C-29), 29.9(C-30)。以上数据与文献[7]报道的一致,故鉴定化合物3为isotaraxerol。

化合物4 白色粉末(乙酸乙酯),以硫酸-乙醇溶液显色,加热后显蓝黑色,ESI-MS m/z 489 $[M+H]^+$,分子式 $C_{30}H_{48}O_5$ 。 1H -NMR(500 MHz, pyridine- d_5): δ 5.87(1H, br s, H-12), 4.50(1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-3), 1.32(3H, s, H-27), 1.20

(3H, s, H-25), 1.09 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-29), 1.04 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-30), 3.75 (2H, m, H-23)。¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-d₅)数据见表 1。以上数据与文献[8]报道的一致,故鉴定化合物 4 为铁冬青酸 (rotundic acid)。

化合物 5 白色粉末(乙酸乙酯), mp 298 ~ 299 °C。以硫酸-乙醇溶液显色,加热后显蓝黑色,ESI-MS m/z 489 [M + H]⁺, 分子式 C₃₀H₄₈O₅。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 5.28 (1H, br s, H-12), 3.60 (1H, dd, $J = 11.2, 4.6$ Hz, H-3), 1.33 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-26), 0.79 (3H, s, H-24), 0.70 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-30), 3.52 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-23 β), 3.30 (1H, m, H-23 α)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD)数据见表 1。以上数据与文献[9]报道的一致,故鉴定化合物 5 为 barbinervic acid。

化合物 6 白色粉末(乙酸乙酯), mp 284 ~ 287 °C。以硫酸-乙醇溶液显色,加热后显蓝黑色,ESI-MS m/z 505 [M + H]⁺, 分子式为 C₃₀H₄₈O₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 5.27 (1H, br s, H-12), 3.75 (1H, dd, $J = 11.7, 4.6$ Hz, H-3), 1.35 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-26), 0.77 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-30), 4.12 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-23 β), 3.54 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-23 α), δ 4.05 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-24 β), 3.64 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-24 α)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD)数据见表 1。以上数据与文献[10]报道的一致,故鉴定化合物 6 为 clethric acid。

化合物 7 白色粉末(乙酸乙酯),以硫酸-乙醇溶液显色,加热后显蓝黑色,ESI-MS m/z 505 [M + H]⁺, 分子式为 C₃₀H₄₈O₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 5.30 (1H, br s, H-12), 4.32 (1H, m, H-2), 3.52 (1H, dd, $J = 11.3, 3.3$ Hz, H-3), 1.03 (3H, s, H-24), 1.28 (3H, s, H-25), 1.02 (3H, s, H-26), 1.27 (3H, s, H-27), 1.15 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-30), 3.58 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-23 α), 3.42 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-23 β)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD)数据见表 1。以上数据与文献[11]报道的一致,故鉴

表 1 化合物 4 ~ 7 的¹³C-NMR 数据

Atom	4	5	6	7
1	35.9	34.0	39.2	41.9
2	19.6	19.6	20.1	69.1
3	78.1	74.5	75.2	74.3
4	41.2	42.9	42.9	44.4
5	49.2	49.8	49.8	50.1
6	28.4	27.7	28.3	27.8
7	39.6	39.8	39.6	41.8
8	41.2	41.3	41.3	40.4
9	48.5	49.3	49.3	49.2
10	36.9	38.2	37.9	37.6
11	22.9	24.9	25.0	24.9
12	124.6	129.7	129.6	130.0
13	141.7	140.3	140.3	139.5
14	47.5	43.5	43.3	43.4
15	29.6	29.9	29.9	29.8
16	26.7	26.9	26.9	26.9
17	52.0	49.1	49.1	49.1
18	54.2	55.4	55.4	55.4
19	72.7	73.9	73.9	73.9
20	45.6	43.3	43.3	43.3
21	28.2	27.4	27.3	27.4
22	35.9	34.0	34.3	39.2
23	69.8	68.1	63.7	67.3
24	14.3	12.9	63.9	14.3
25	17.8	16.8	16.8	17.9
26	18.7	17.8	17.6	18.7
27	26.3	25.1	25.1	25.1
28	175.5	182.5	182.5	182.5
29	26.7	27.5	27.5	27.5
30	18.4	16.5	16.5	16.8

定化合物 7 为 myrianthic acid。

[参考文献]

[1] 中国药典.一部[S].2005:231.
[2] 中国医学科学院.中药志.第3册[M].北京:人民卫生出版社,1984.
[3] Fu X M, Chou G X, Wang Z T. Iridoid glycosides from *Gardenia jasminoides* Ellis[J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91:646.
[4] 付小梅,俞桂新,王峥涛. 栀子的化学成分[J]. *中国天然药物*,2008,6(6):418.
[5] 刘向前,张承焯,鲁淑姬,等. 四川龙胆的三萜成分[J]. *中草药*,2002,33(10):888.

不同采摘期连翘叶中总黄酮、总酚酸含量与 DPPH 自由基清除能力的相关性

王燕¹, 王儒彬¹, 孙磊², 王本华¹, 丁月新¹, 许丽琴¹, 田粟^{1*}

(1. 河北医科大学公共卫生学院, 石家庄 050017; 2. 河北医科大学图书馆, 石家庄 050017)

[摘要] 目的: 研究不同采摘时期连翘叶的总黄酮、总酚酸含量的变化及其与清除 2,2-二苯基-1-苦肼基自由基(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH)能力的关系。方法: 连翘叶样品粉末脱脂后用 60% 甲醇超声波提取。采用 DPPH 自由基清除法评价不同采摘时期连翘叶的抗氧化能力。样品粗提取物总黄酮含量的测定采用亚硝酸钠法, 总酚酸含量的测定采用 Folin 试剂法。采用 SPSS 13.0 分析软件对数据进行统计学处理。结果: 不同采摘时期连翘叶的总黄酮、总酚酸含量以及清除 DPPH 自由基的能力存在着显著的差异; 3 月采摘的刚萌发幼叶表现出最高的总黄酮、总酚酸含量以及清除 DPPH 自由基的能力。相关性研究表明, 连翘叶的总黄酮、总酚酸含量与清除 DPPH 自由基能力均存在显著正相关关系, 其相关系数分别为 0.886, 0.841。结论: 3 月连翘叶的抗氧化能力和抗氧化物质含量都显著高于其他生长时期连翘叶, 这显示从抗氧化方面而言连翘嫩叶刚萌发的时期是最佳的采摘时期, 为较好的开发和利用连翘叶提供了理论依据。

[关键词] 连翘叶; 总黄酮; 总酚酸; 2,2-二苯基-1-苦肼基自由基; 抗氧化

[中图分类号] R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)16-0109-04

Relationship Between Total Flavonoids, Total Phenolics and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl Radical Scavenging Activities during Growth of *Forsythia suspensa* Leaves

WANG Yan¹, WANG Ru-bin¹, SUN Lei², WANG Ben-hua¹, DING Yue-xin¹, XU Li-qin¹, TIAN Su^{1*}

(1. School of Public Health, HeBei Medical University, Shijiazhuang 050017, China;

2. Hebei Medical University Library, Shijiazhuang 050017, China)

[Abstract] **Objective:** The changes of total flavonoid content, total phenolic content and antioxidant activity

[收稿日期] 20110222(003)

[基金项目] 河北医科大学科研基金项目(2006013); 河北省科技支撑项目(09276433)

[第一作者] 王燕, 硕士生, 从事营养与食品卫生研究, Tel: 15100169139, E-mail: wangyan1983123@qq.com

[通讯作者] * 田粟, 副教授, 博士, 从事营养学以及食品功效成分分析研究, Tel: 0311-88860836, 13582115616, E-mail: sutian314@hebmu.edu.cn

[6] 王素贤, 尹双, 吴立军, 等. 女贞子化学成分的研究(II)[J]. 沈阳药科大学学报, 1995, 12(1): 25.

[7] Phan V K, Chau V M, Hoang T H, et al. Pentacyclic triterpenoids from *Mallotus apelta*[J]. Arch Pharm Res, 2004, 27(11): 1109.

[8] 马文哲, 凌铁军, 张玉虎, 等. 乌檀的化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2005, 13(2): 167.

[9] Sua B N, Kanga Y H, Rosa E P, et al. Isolation and absolute stereochemistry of coussaric acid, a new

bioactive triterpenoid from the stems of *Coussarea brevicaulis*[J]. Phytochemistry, 2003(64): 293.

[10] Hans A, Monika L, Reiner W, et al. Alkaloids and other compounds from *Psychotria correae*[J]. Phytochemistry, 1995, 38(6): 1537.

[11] Jean W, Francois T, Dulcie A M, et al. Pentacyclic triterpenoid and saponins from *Gambeya boukokoensis*[J]. Phytochemistry, 2003(64): 845.

[责任编辑 邹晓翠]