

• 化学成分 •

梔子中的木脂素类成分研究

于 洋¹, 高 昊^{1,2}, 戴 毅^{1,2}, 李小霞², 李嘉明², 姚新生^{1,2,3*}

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2 暨南大学药学院 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632;

3 暨南大学 中药药效物质基础及创新药物研究广东省重点实验室, 广东 广州 510632)

摘 要:目的 研究梔子 *Gardenia jasminoides* 果实 60% 乙醇提取物的化学成分。方法 采用各种现代色谱技术进行分离和纯化, 根据化合物的光谱数据进行结构鉴定。结果 分离鉴定了 12 个木脂素类化合物, 其结构分别为梔子脂素甲(1)、丁香脂素(2)、松脂素(3)、丁香脂素-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷(4)、落叶松脂素(5)、八角枫木脂苷 D (alangilignoside D, 6)、落叶脂素(7)、落叶脂素-9- O - β -D-吡喃葡萄糖苷(8)、蛇菰宁(balanophonin, 9)、山橘脂酸(10)、榕醛(ficusal, 11)、肥牛木素(12)。结论 化合物 1 为一新化合物, 命名为梔子脂素甲, 化合物 2~ 6、9~ 12 为首次从该属中分离得到。

关键词: 梔子; 木脂素; 梔子脂素甲

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)04-0509-06

A new lignan from *Gardenia jasminoides*YU Yang¹, GAO Hao^{1,2}, DAI Yi^{1,2}, LI Xiao-xia², LI Jia-ming², YAO Xin-sheng^{1,2,3}

(1 College of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2 Institute

of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

3 Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents TCM and New

Drugs Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in 60% ethanol extract from the fruit of *Gardenia jasminoides*. **Methods** The compounds were isolated by various chromatographic techniques and identified by spectroscopic methods. **Results** Twelve compounds were obtained and identified as gardenianan A (1), syringaresinol (2), pinoresinol (3), syringaresinol-4- O - β -D-glucopyranoside (4), lariciresinol (5), alangilignoside D (6), lyoniresinol (7), lyoniresinol-9- O - β -D-glucopyranoside (8), balanophonin (9), glycosmic acid (10), ficusal (11), and ceplignan (12). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named gardenianan A. Compounds 2-6 and 9-12 are reported for the first isolation from the plants of *Gardenia* Ellis.

Key words: *Gardenia jasminoides* Ellis; lignans; gardenianan A

梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis 为茜草科(Rubiaceae)梔子属植物, 灌木或少为乔木。广泛分布于江浙、安徽、江西、台湾等南方各省。常以果实入药, 具有泻火除烦、清热利尿、凉血解毒之功效^[1]。梔子的化学成分多样, 研究报道多集中于环烯醚萜类和藏红花色素类成分, 对其木脂类化合物的研究较少^[2]。笔者在对梔子的化学成分研究中, 分离得到了 12 个木脂素类成分, 分别鉴定为梔子脂素甲

(1)、丁香脂素(2)、松脂素(3)、丁香脂素-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷(4)、落叶松脂素(5)、八角枫木脂苷 D (alangilignoside D, 6)、落叶脂素(7)、落叶脂素-9- O - β -D-吡喃葡萄糖苷(8)、蛇菰宁(balanophonin, 9)、山橘脂酸(10)、榕醛(ficusal, 11)、肥牛木素(12)。化合物 1 为一新化合物, 命名为梔子脂素甲。化合物 2~ 6、9~ 12 为首次从该属中分离得到。

1 仪器与材料

①收稿日期: 2009-10-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(30701047); 教育部科学技术研究重点项目(208173)

作者简介: 于 洋(1982—), 女, 黑龙江省齐齐哈尔市人, 博士研究生, 研究方向为天然产物的活性成分。

Tel: (020) 85223533 E-mail: 1018yuyang@163.com

* 通讯作者 姚新生 Tel: (020) 85225849 E-mail: yaoxinsheng@vip.tom.com

Brucker AVANCE400 型核磁共振仪, Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪, Agilent 6210 LC/MSD TOF 高分辨质谱仪, Dionex 分析高效液相色谱 [Dionex P-680 quaternary pump, PDA-100 diode array detector (DAD), TCC-100 oven, ASP-100 autosampling system], Varian 制备型高效液相色谱。分析高效液相色谱柱为 C_{18} column (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m, Purospher STAR), 制备高效液相色谱柱为 C_{18} column (250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m, Purospher STAR)。薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂), D₁₀₁ 大孔树脂 (250~300 μ m, 天津), 反相 ODS 填料 (Merck 公司), Sephadex LH-20 填料 (Amersham Biosciences 公司), Toyopearl HW-40 填料 (Toyo Soda MFG), 实验用药材购自广州清平药材市场, 经广州中医药大学张丹雁教授鉴定为梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis 果实, 标本保存于暨南大学药学院中药及天然药物研究所。

2 提取与分离

梔子干燥成熟果实 8 kg 经适当粉碎, 用 60% EtOH 加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回流后得到总浸膏 (1.3 kg)。将其混悬于水中进行 D₁₀₁ 大孔树脂柱色谱分离, 乙醇水 (0:100, 30:70, 50:50, 70:30, 95:5) 梯度洗脱得到 GJ 1~GJ 5 共 5 个部分。50% 洗脱部分 GJ 3 (105.0 g) 进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱得到 Fr. 1~14 共 14 个流份。Fr. 2 经过 ODS 中低压柱色谱分离, 甲醇-水梯度洗脱, 50% 甲醇-水洗脱部分经 Toyopearl HW-40 柱色谱分离, 析出结晶, 为化合物 2 (4 mg)。Fr. 6 经过 ODS 中低压柱色谱分离, 甲醇-水梯度洗脱, 50% 甲醇-水洗脱部分经 Toyopearl HW-40 柱色谱分离, 20% 甲醇-水洗脱部分经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水梯度洗脱得化合物 8 (4.8 mg); 40% 甲醇-水洗脱部分再经 Sephadex LH-20 柱色谱分离 (甲醇-水, 1:1), 得到化合物 7 (6 mg); 80% 洗脱部分经 Toyopearl HW-40 柱色谱分离再经过 HPLC 制备 (70% 甲醇), 得到化合物 3 (8 mg) 和 5 (5 mg)。Fr. 7 经过 ODS 中低压柱色谱分离, 甲醇-水梯度洗脱, 30% 洗脱部分经 Toyopearl HW-40 柱色谱分离及 HPLC 纯化 (40% 甲醇), 得到化合物 4 (17.4 mg)。Fr. 8 经 ODS 中低压柱色谱、Toyopearl HW-40 柱色谱及 HPLC 纯化, 得到化合物 6 (12.6 mg)。GJ 4 (67.0 g) 进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 氯仿-甲醇 95:5 洗脱部分经过 ODS 中低压柱色谱分离, 甲醇-水梯

度洗脱, 50% 甲醇-水洗脱部分再经 Toyopearl HW-40 柱分离及 HPLC 纯化 (50% 甲醇-0.2% 醋酸水), 得到化合物 1 (5 mg); 氯仿-甲醇 90:10 洗脱部分经过 ODS 中低压柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱, 70% 甲醇-水洗脱部分, 经 Toyopearl HW-40 柱色谱分离, HPLC 纯化 (45% 甲醇-0.2% 醋酸) 得到化合物 10 (75 mg) 和 12 (39.7 mg)。30% 甲醇-水洗脱部分, 经 Toyopearl HW-40 柱色谱及 HPLC 纯化 (45% 甲醇) 得到化合物 9 (11.2 mg) 和 11 (3.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色固体。HRESFMS 给出 m/z : 401.1211 [$M + H$]⁺, 计算化合物的分子式为 $C_{21}H_{20}O_8$ (计算相对分子质量 401.1231)。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) 显示 18 个氢信号, 包括 1 个活泼质子信号 δ 8.39 (1H, s, OH), 5 个芳香氢信号 δ 8.40 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-7'), 7.52 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8), 7.43 (1H, s, H-2'), 6.57 (2H, s, H-2, 6), 以及 4 个甲氧基氢信号 δ 3.94 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.75 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.13 (3H, s, 4'-OCH₃)。在 HMBC 谱中, 重叠的芳香质子 δ 6.57 (2H, s, H-2, 6) 与 C-2, 3, 4, 5, 6 具有远程相关, 由此推出化合物中含有一个对称的 1, 3, 4, 5-四取代苯环的结构片段; δ 3.75 (6H, s, 3, 5-OCH₃) 的 2 个重叠甲氧基氢信号与 δ 146.7 (C-3, 5) 相关, δ 8.39 (1H, s, OH) 的活泼质子信号与 C-4 相关, 提示结构中含有一个 3, 5-二甲氧基-4-羟基苯环的结构单元。此外, ¹H-NMR 显示一组位于苯环间位的芳香氢信号 δ 8.40 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-7') 和 7.52 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8), 以及一个五取代苯环的芳香氢信号 δ 7.43 (1H, s, H-2')。在 HMBC 谱中, 可见 H-7' 与 C-8, 2', 6', 9', H-8 与 C-6', 7', 9', H-2' 与 C-3', 4', 6', 7' 之间的远程相关, 由此推出化合物中含有一个取代的芳香萘环。H-2, 6 与 C-7, H-8 与 C-1 的 HMBC 相关, 证明芳香萘环与 3, 5-二甲氧基-4-羟基苯环相连接。通过 HMBC 谱, 可知 δ 3.94 (3H, s, 3'-OCH₃) 的甲氧基位于 C-3' 位, 3.13 (3H, s, 4'-OCH₃) 的甲氧基位于 C-4' 位。结合分子式及 C-5', C-8' 的化学位移, 推断 C-5' 位被羟基取代, 而 C-8' 位连有羧基。关键的 HMBC 和 NOE 相关及碳氢归属见表 1。综合上述分析, 化合物 1 的结构鉴定为 4-(4-羟基-3, 5-二甲氧基苯基)-5-羟基-6, 7-二甲氧基-2-萘羧酸, 经文献检索, 确定化合物 1 为一个新的芳基萘型木脂素, 命名为梔子脂素甲, 其化学结构见图 1。

表 1 化合物 1 的¹H NMR、¹³C NMR、HMBC 和 NOE 谱数据(DMSO *d*₆)Table 1 ¹H NMR, ¹³C NMR, HMBC, and NOE data of compound 1 (DMSO *d*₆)

碳位	δ _H	δ _C	HMBC	NOE
1		133.7		
2, 6	6.57 (2H, s)	107.0	C-2, 3, 4, 5, 6, 7	3, 5-OCH ₃ , H-8
3, 5		146.7		
4	8.39 (1H, s)	136.9	C-4	
7		134.1		
8	7.52 (1H, d, <i>J</i> = 1.7 Hz)	126.3	C-1, 6', 7', 9'	H-2, 6
1'		127.9 ^a		
2'	7.43 (1H, s)	104.7	C-3', 4', 6', 7'	3'-OCH ₃
3'		149.7		
4'		141.8		
5'		141.8		
6'		124.3		
7'	8.40 (1H, d, <i>J</i> = 1.7 Hz)	129.0	C-8, 2', 6', 9'	H-2'
8'		124.7 ^a		
9'		167.5		
3'-OCH ₃	3.94 (3H, s)	55.8	C-3'	H-2'
4'-OCH ₃	3.13 (3H, s)	59.9	C-4'	
3, 5-OCH ₃	3.75 (6H, s)	56.1	C-3, 5	H-2, 6

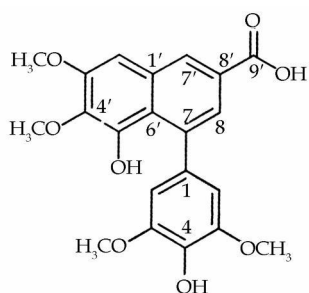
^a Interchangeable signals^a 可交换的 NMR 信号

图 1 化合物 1 的化学结构

Fig 1 Structure of compound 1

化合物 2: 无色方晶。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 441[$M + Na$]⁺, 417[$M - H$]⁻, 提示相对分子质量为 418。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 6.66 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.72 (2H, d, *J* = 4.1 Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, dd, *J* = 8.9, 6.9 Hz, H-9a, 9'a), 3.88 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.85 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.14 (2H, m, H-8, 8')。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 149.4 (C-3, 3', 5, 5'), 136.2 (C-4, 4'), 133.1 (C-1, 1'), 104.6 (C-2, 2', 6, 6'), 87.6 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.9 (3, 3', 5, 5'-OCH₃), 55.5 (C-8, 8')。氢谱、碳谱数据与文献报道丁香脂素的数据一致^[3]。

化合物 3: 无色结晶。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 739[$2M + Na$]⁺, 357[$M - H$]⁻, 提示相对分子质量为 358。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 6.94 (2H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2, 2'), 6.80 (2H, dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, H-6, 6'), 6.76 (2H, d, *J* = 8.1 Hz,

H-5, 5'), 4.70 (2H, d, *J* = 4.4 Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, dd, *J* = 9.0, 6.9 Hz, H-9a, 9'a), 3.82 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.85 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.13 (2H, m, H-8, 8')。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 149.1 (C-3, 3'), 147.3 (C-4, 4'), 133.8 (C-1, 1'), 120.1 (C-6, 6'), 116.1 (C-5, 5'), 111.0 (C-2, 2'), 87.5 (C-7, 7'), 72.6 (C-9, 9'), 56.4 (3, 3'-OCH₃), 55.4 (C-8, 8')。氢谱、碳谱数据与文献报道松脂素的数据一致^[3,4]。

化合物 4: 白色固体。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 603[$M + Na$]⁺, 183[$2M + Na$]⁺, 提示相对分子质量为 580。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 6.72 (2H, s, H-2, 6), 6.66 (2H, s, H-2', 6'), 4.86 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, glc-H-1''), 4.77 (1H, d, *J* = 4.2 Hz, H-7), 4.72 (1H, d, *J* = 4.3 Hz, H-7'), 4.28 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.91 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.86 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.85 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.78 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.5 Hz, glc-H-6'a), 3.66 (1H, dd, *J* = 11.9, 5.1 Hz, glc-H-6'b), 3.41 (2H, m, glc-H-3'', 4''), 3.47 (1H, m, glc-H-2''), 3.20 (1H, m, glc-H-5''), 3.13 (2H, m, H-8, 8')。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 154.4 (C-3, 5), 149.4 (C-3', 5'), 139.6 (C-1), 136.4 (C-4), 135.7 (C-4'), 133.1 (C-1'), 105.4 (glc-C-1''), 104.9 (C-2, 6), 104.6 (C-2', 6'), 87.6 (C-7), 87.2 (C-7'), 78.3 (glc-C-5''), 77.9 (glc-C-3''), 75.7 (glc-C-2''), 72.9 (C-9, 9'),

71.4 (glc-C-4''), 62.6 (glc-C-6''), 57.1 (3', 5'-OCH₃), 56.9 (3, 5-OCH₃), 55.7 (C-8'), 55.5 (C-8)。氢谱、碳谱数据与文献报道丁香脂素-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷的数据一致^[5]。

化合物 5: 淡黄色结晶。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 383[$M + Na$]⁺, 743[$2M + Na$]⁺, 提示相对分子质量为 360。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) & 6.91 (1H, brs, H-2), 6.80 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.77 (2H, overlap, H-5, 6), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6'), 4.75 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-7), 3.99 (1H, dd, $J = 6.4, 1.9$ Hz, H-9a), 3.85 (3H, s, 3-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (1H, overlap, H-9a), 3.72 (1H, dd, $J = 8.4, 5.9$ Hz, H-9'b), 3.64 (1H, dd, $J = 10.9, 6.5$ Hz, H-9b), 2.93 (1H, dd, $J = 13.3, 4.9$ Hz, H-7'a), 2.74 (1H, m, H-8'), 2.50 (1H, dd, $J = 13.2, 11.2$ Hz, H-7'b), 2.38 (1H, m, H-8)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) & 149.0 (C-3, 3'), 147.0 (C-4'), 145.5 (C-4), 135.8 (C-1), 133.6 (C-1'), 122.2 (C-6'), 119.8 (C-6), 116.2 (C-5'), 116.0 (C-5), 113.5 (C-2'), 110.7 (C-2), 84.1 (C-7), 73.5 (C-9'), 60.5 (C-9), 56.4 (3, 3'-OCH₃), 54.0 (C-8), 43.9 (C-8'), 33.7 (C-7')。氢谱、碳谱数据与文献报道落叶松脂素的数据一致^[6]。

化合物 6: 白色固体, Molish 反应阳性, 提示为糖苷类化合物。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 575[$M + Na$]⁺, 551[$M - H$]⁻, 确定其相对分子质量为 552。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) & 6.80 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.71 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, H-6'), 6.65 (2H, s, H-2, 6), 4.87 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 4.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, glc-H-1''), 4.07 (1H, m, H-9a), 4.00 (1H, m, H-9'a), 3.84 (9H, overlap, 3', 3, 5-OCH₃), 3.78 (1H, brd, $J = 11.9$ Hz, glc-H-6'a), 3.77 (1H, m, H-9b), 3.75 (1H, m, H-9'b), 3.66 (1H, dd, $J = 11.9, 3.3$ Hz, glc-H-6'b), 3.39 (1H, m, glc-H-3''), 3.36 (2H, m, glc-H-4', 5''), 3.23 (1H, m, glc-H-2''), 2.97 (1H, m, H-7'a), 2.75 (1H, m, H-8'), 2.55 (1H, m, H-7'b), 2.51 (1H, m, H-8)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) & 149.2 (C-3, 5), 149.0 (C-3'), 145.8 (C-4'), 135.9 (C-4), 135.0 (C-1'), 133.7 (C-1), 122.2 (C-6'), 116.2 (C-5'), 113.6 (C-2'), 104.7 (glc-C-1''), 104.4 (C-2, 6), 84.5 (C-7), 78.2 (glc-C-3''), 78.1 (glc-C-

5''), 75.2 (glc-C-2''), 73.6 (C-9'), 71.7 (glc-C-4''), 68.6 (C-9), 62.8 (glc-C-6''), 56.9 (3, 5-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃), 51.7 (C-8), 43.9 (C-8'), 33.9 (C-7')。氢谱、碳谱数据与文献报道八角枫木脂苷 D 的数据一致^[7]。

化合物 7: 白色固体。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 863[$2M + Na$]⁺, 443[$M + Na$]⁺, 确定其相对分子质量为 420。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) & 8.15 (1H, s, OH), 7.98 (1H, s, OH), 6.55 (1H, s, H-2'), 6.29 (2H, s, H-2, 6), 4.23 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-7), 3.77 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.63 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.47 (1H, m, H-9a), 3.35 (1H, m, H-9'a), 3.32 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.29 (1H, m, H-9b), 3.24 (1H, m, H-9'b), 2.61 (1H, dd, $J = 14.9, 4.5$ Hz, H-7'a), 2.42 (1H, dd, $J = 14.8, 11.8$ Hz, H-7'b), 1.84 (1H, m, H-8), 1.44 (1H, m, H-8')。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) & 147.0 (C-3, 5), 146.3 (C-5'), 145.9 (C-3'), 137.2 (C-1), 136.7 (C-4'), 132.9 (C-4), 128.1 (C-1'), 124.5 (C-6'), 106.2 (C-2'), 105.5 (C-2, 6), 64.1 (C-9'), 61.8 (C-9), 58.4 (5'-OCH₃), 55.6 (3, 5-OCH₃), 55.2 (3'-OCH₃), 48.1 (C-7), 46.1 (C-8), 39.5 (C-8'), 31.7 (C-7')。氢谱、碳谱数据与文献报道落叶脂素的数据一致^[8,9]。

化合物 8: 白色固体。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 605[$M + Na$]⁺, 1187[$2M + Na$]⁺, 确定其相对分子质量为 582。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) & 6.58 (1H, s, H-2'), 6.43 (2H, s, H-2, 6), 4.42 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-7), 4.28 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, glc-H-1''), 3.98 (1H, m, H-9a), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (1H, dd, $J = 11.4, 1.8$ Hz, glc-H-6''), 3.75 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.64 (1H, overlap, glc-H-6''), 3.63 (1H, overlap, H-9'a), 3.54 (1H, dd, $J = 11.2, 6.6$ Hz, H-9'b), 3.46 (1H, dd, $J = 9.8, 4.2$ Hz, H-9b), 3.37 (1H, m, glc-H-3''), 3.35 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.29 (1H, m, glc-H-4''), 3.25 (1H, m, glc-H-5''), 3.24 (1H, m, glc-H-2''), 2.72 (1H, dd, $J = 15.0, 4.9$ Hz, H-7'a), 2.62 (1H, dd, $J = 14.4, 11.4$ Hz, H-7'b), 2.09 (1H, m, H-8), 1.71 (1H, m, H-8')。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) & 149.0 (C-3, 5), 148.7 (C-3'), 147.6 (C-5'), 139.3 (C-1), 138.9 (C-4'), 134.5 (C-4), 130.2 (C-1'), 126.4 (C-6'), 107.9 (C-2'), 107.0 (C-2, 6), 104.8 (glc-C-1''), 78.3 (glc-C-3''), 78.0 (glc-C-5''), 75.2

(glc-C-2''), 71.7 (glc-C-4''), 71.5 (C-9), 66.2 (C-9'), 62.8 (glc-C-6''), 60.2 (5'-OCH₃), 56.8 (3, 5-OCH₃), 56.6 (3'-OCH₃), 46.7 (C-8), 42.8 (C-7), 40.6 (C-8'), 33.8 (C-7'). 应用 2D-NMR 将其氢、碳谱数据进行了归属, 并与文献数据对比^[10], 化合物 8 鉴定为落叶脂素-9-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 9: 淡黄色粉末。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 735[2M+Na]⁺, 391[M+Cl]⁻, 确定其相对分子质量为 356。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 9.57 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-9'), 7.60 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7'), 7.28 (1H, brs, H-6'), 7.22 (1H, d, J = 1.3 Hz, H-2'), 6.94 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.82 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, J = 15.7, 7.8 Hz, H-8'), 5.60 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-7), 3.91 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (2H, m, H-9), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.56 (1H, q, J = 6.1 Hz, H-8)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 196.1 (C-9'), 156.1 (C-7'), 153.0 (C-4'), 149.4 (C-3), 148.4 (C-4), 146.0 (C-3'), 133.5 (C-1), 131.4 (C-5'), 129.6 (C-1'), 127.1 (C-8'), 120.0 (C-6'), 119.9 (C-6), 116.4 (C-5), 114.3 (C-2'), 110.7 (C-2), 90.2 (C-7), 64.6 (C-9), 56.8 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 54.6 (C-8)。通过 2D-NMR 对氢、碳谱数据进行了归属, 并与文献数据比较^[11], 将化合物 9 鉴定为蛇菰宁。

化合物 10: 淡黄色固体。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 395[M+Na]⁺, 371[M-H]⁻, 确定其相对分子质量为 372。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.57 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7'), 7.16 (1H, brs, H-6'), 7.11 (1H, brs, H-2'), 6.95 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.35 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8'), 5.57 (1H, d, J = 6.3 Hz, H-7), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (2H, m, H-9), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.53 (1H, q, J = 6.0 Hz, H-8)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 171.9 (C-9'), 151.6 (C-4'), 149.1 (C-3), 147.7 (C-4), 145.8 (C-3'), 145.6 (C-7'), 134.2 (C-1), 130.9 (C-5'), 130.1 (C-1'), 119.8 (C-6), 118.8 (C-6'), 118.1 (C-8'), 116.2 (C-5), 113.6 (C-2'), 110.6 (C-2), 89.8 (C-7), 64.6 (C-9), 56.8 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 54.8 (C-8)。通过 2D-NMR 数据, 并与文献数据对比^[12], 将化合物 10 鉴定为山橘脂酸。

化合物 11: 淡黄色固体。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 353[M+Na]⁺, 683[2M+Na]⁺, 确定其相对分子质量为 330。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 9.78 (1H, s, H-7'), 7.52 (1H, brs, H-6'), 7.45 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-2'), 6.95 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 5.66 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-7), 3.92 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.86 (2H, m, H-9), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.61 (1H, q, J = 6.2 Hz, H-8)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 192.7 (C-7'), 155.6 (C-4'), 149.3 (C-3), 148.1 (C-4), 146.3 (C-3'), 133.5 (C-1), 132.7 (C-1'), 131.2 (C-5'), 122.3 (C-6'), 119.9 (C-6), 116.3 (C-5), 113.9 (C-2'), 110.7 (C-2), 90.6 (C-7), 64.4 (C-9), 56.7 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 54.3 (C-8)。通过 2D-NMR 数据, 并与文献数据对比^[13], 将化合物 11 鉴定为榕醛。

化合物 12: 淡黄色固体。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 369[M+Na]⁺, 345[M-H]⁻, 确定其相对分子质量为 346。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.58 (1H, brs, H-2'), 7.53 (1H, brs, H-6'), 6.95 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 5.60 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-7), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.86 (1H, m, H-9a), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.78 (1H, m, H-9b), 3.52 (1H, q, J = 6.5 Hz, H-8)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 175.0 (C-7'), 151.6 (C-4'), 149.1 (C-3), 147.6 (C-4), 144.6 (C-3'), 134.6 (C-1), 132.5 (C-1'), 129.1 (C-5'), 119.9 (C-6'), 119.8 (C-6), 116.2 (C-5), 115.3 (C-2'), 110.6 (C-2), 89.8 (C-7), 64.9 (C-9), 56.6 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 55.1 (C-8)。通过 2D-NMR 数据, 并与文献数据比较^[14, 15], 鉴定化合物 12 为肥牛木素。

致谢: 广州中医药大学张丹雁教授完成药材的鉴定工作。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2005
- [2] 于洋, 高昊, 戴毅, 等. 梔子属植物化学成分研究进展 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 148-153
- [3] 陈伊蕾, 谭俊杰, 陆露露, 等. 肾茶水溶性成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 689-693
- [4] 周大铮, 易杨华, 毛士龙, 等. 香榧假种皮中的木脂素成分 [J]. 药学报, 2004, 39(4): 269-271
- [5] Shahat A A, Abdel-Azim N S, Pieters L, et al. Isolation and NMR spectra of syringaresinol-β-D-glucoside from *Cressacre*

- tica [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75(7-8): 771-773
- [6] 田晓明, 陈世忠, 屠鹏飞, 等. 沙冬青地上部分的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(19): 2204-2206
- [7] Yuasa K, Ide T, Otsuka H, *et al*. Lignan and neolignan glycosides from stems of *Alangium premnifolium* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(3): 611-615
- [8] 刘 泉, 林文翰. 中国南海红树植物老鼠簕的化学成分研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2008, 24(6): 648-651
- [9] Ward R S, Satyanarayana P, Ramachandra Row L, *et al*. The case for a revised structure for hypophyllanthin. An analysis of the carbon 13 NMR spectra of aryltetralins [J]. *Tetrahedron Lett*, 1979, 20(32): 3043-3046
- [10] 陈 欢, 姚 遥, 乔 莉, 等. 合掌消的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(4): 286-289
- [11] Sy L K, Brown G D. Coniferaldehyde derivatives from tissue culture of *Artemisia annua* and *Tanacetum parthenium* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(5): 781-785
- [12] Zheng J, Chen G T, Gao H Y, *et al*. Two new lignans from *Mentha spicata* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(5): 431-435
- [13] Li Y C, Kuo Y H. Four new compounds, ficasal, ficas-equilignan A, B, and ficosolide diacetate from the heartwood of *Ficus microcarpa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(12): 1862-1865
- [14] 梅文莉, 戴好富, 吴大刚. 肥牛木中的一个新降新木脂素 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(8): 1480-1481.
- [15] Sakushima A, Coskun M, Maoka T, *et al*. Dihydrobenzofuran lignans from *Boreava orientalis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(6): 1349-1354

荷叶中的一个新阿朴啡型生物碱

吴 昊, 刘 斌*, 王 伟, 石任兵

(北京中医药大学, 北京 100102)

摘 要:目的 荷叶为睡莲科植物莲 *Nelumbo nucifera* 的叶, 本实验对其化学成分进行研究。方法 应用多种色谱技术进行分离纯化, 通过理化方法和波谱数据进行结构鉴定。结果 分离鉴定出 9 个生物碱类成分, 分别为 2-羟基-1-甲氧基-6-甲基-6a, 7-去氢阿朴啡(2-hydroxy-1-methoxy-6-methyl-6a, 7-dehydroaporphine, **1**)、杏黄罂粟碱(armepavine, **2**)、去氢莲碱(dehydroroemerine, **3**)、去氢荷叶碱(dehydronuciferine, **4**)、2-羟基-1-甲氧基阿朴啡(2-hydroxy-1-methoxyaporphine, **5**)、鹅掌楸碱(liriodenine, **6**)、原荷叶碱(pronuciferine, **7**)、莲碱(roemerine, **8**)和荷叶碱(nuciferine, **9**)。结论 化合物 **1** 为一新的阿朴啡型生物碱, 命名为睡莲碱(nelumucine)。

关键词: 荷叶; 生物碱; 睡莲碱

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)04-0514-03

A new aporphine alkaloid in leaves of *Nelumbo nucifera*

WU Hao, LIU Bin, WANG Wei, SHI Renbing

(Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100102, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the leaves of *Nelumbo nucifera*. **Methods** Compounds were repeatedly purified by chromatography and structures were elucidated by physicochemical properties and spectroscopic analyses. **Results** Nine alkaloids were isolated and identified as 2-hydroxy-1-methoxy-6-methyl-6a, 7-dehydroaporphine (**1**), armepavine (**2**), dehydroroemerine (**3**), dehydronuciferine (**4**), 2-hydroxy-1-methoxyaporphine (**5**), liriodenine (**6**), pronuciferine (**7**), roemerine (**8**), and nuciferine (**9**). **Conclusion** compound **1** is a new aporphine alkaloid named nelumucine.

Key words: the leaves of *Nelumbo nucifera* Gaertn.; alkaloids; nelumucine

荷叶为睡莲科植物莲 *Nelumbo nucifera* Gaertn. 的干燥叶, 具有清热解暑、升发清阳、凉血止血之功效, 用于治疗暑热烦渴、暑湿泄泻、脾虚泄泻、血热吐衄、便血崩漏等。现代药理研究表明荷叶具有调脂、降压等作用, 临床用于治疗高脂血症、肥

胖等症, 疗效显著^[1]。为阐明荷叶的药效物质基础, 笔者对荷叶化学成分进行了系统研究^[2,3]。本实验从其乙醇提取物中分离得到 1 个新阿朴啡型生物碱 2-羟基-1-甲氧基-6-甲基-6a, 7-去氢阿朴啡(2-hydroxy-1-methoxy-6-methyl-6a, 7-dehydroaporphine), 命名

①收稿日期: 2009-10-26

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划(2006BAI08B03-04)

* 通讯作者 刘 斌(1967-), 男, 宁夏中宁人, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药(复方)药效物质基础。

Tel: (010) 84738629 E-mail: liubinyin67@163.com