

水栀子化学成分的研究

刘素娟^{1,2}, 张现涛², 王文明², 秦民坚^{1*}, 张雷红^{2*}

1. 中国药科大学中药学院, 江苏 南京 210038

2. 广东省中药研究所, 广东 广州 510520

摘要: 目的 对水栀子 *Gardenia jasminoides* var. *radicans* 的化学成分进行研究。方法 采用色谱技术进行分离, 通过 NMR 等波谱方法鉴定化合物结构。结果 分离并鉴定了 12 个化合物, 其中 3 个为环烯醚萜苷类化合物, 分别为京尼平苷 (1)、去乙酰车叶草苷酸甲酯 (2)、6'-*O*-sinapoylgeniposide (3); 4 个为二萜类化合物, 分别为西红花苷-1 (4)、西红花酸 (5)、西红花苷-2 (6)、西红花苷-3 (7); 4 个为黄酮类化合物, 分别为芦丁 (8)、5, 7, 3', 5'-四羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮 (9)、5-羟基-7, 3', 4', 5'-四甲氧基黄酮 (10)、麦黄酮 (11); 1 个三萜类化合物为熊果酸 (12)。结论 化合物 2、3、5~12 为首次从该植物中分离得到; 化合物 9 和 11 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 水栀子; 栀子属; 去乙酰车叶草苷酸甲酯; 5, 7, 3', 5'-四羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮; 麦黄酮

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)02-0238-04

Studies on chemical constituents of *Gardenia jasminoides* var. *radicans*

LIU Su-juan^{1,2}, ZHANG Xian-tao², WANG Wen-ming², QIN Min-jian¹, ZHANG Lei-hong²

1. School of Chinese Materia Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China

2. Institute of Chinese Materia Medica of Guangdong Province, Guangzhou 510520, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Gardenia jasminoides* var. *radicans*. **Methods** Some chromatographic methods were applied to isolating pure compounds and their structures were elucidated by spectroscopic methods. **Results** Twelve compounds were isolated and their structures were identified, including three iridoids: geniposide (1), deacetylasperulosidic acid methyl ester (2), and 6'-*O*-sinapoylgeniposide (3); four diterpenes: crocin-1 (4), crocetin (5), crocin-2 (6), and crocin-3 (7); four flavonoids: rutin (8), 5, 7, 3', 5'-tetrahydroxy-6,4'-dimethoxyflavone (9), 5-hydroxyl-7, 3', 4', 5'-tetramethoxyflavone (10), and tricrin (11); one triterpene: ursolic acid (12). **Conclusion** Compounds 2, 3, and 5—12 are firstly isolated from this plant and compounds 9 and 11 are isolated from the plants of *Gardenia* Ellis for the first time.

Key words: *Gardenia jasminoides* Ellis var. *radicans* (Thunb.) Makino; *Gardenia* Ellis; deacetylasperulosidic acid methyl ester; 5, 7, 3', 5'-tetrahydroxy-6, 4'-dimethoxyflavone; tricrin

水栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis var. *radicans* (Thunb.) Makino 是茜草科(Rubiaceae)栀子属植物, 主要分布于广西、四川、江西、湖北等地。水栀子为栀子的一个新变型^[1], 含有较多色素。多年来, 研究学者对栀子属不同品种的化学成分进行了研究, 但研究尚不充分, 其中国内外对水栀子化学成分的报道较少。因此, 本课题组对江西产水栀子的化学成分进行了系统研究, 从中得到 12 个化合物, 分别鉴定为京尼平苷 (geniposide, 1)、去乙酰车叶

草苷酸甲酯 (deacetylasperulosidic acid methyl ester, 2)、6'-*O*-sinapoylgeniposide (3)、西红花苷-1 (crocetin-1, 4)、西红花酸 (crocetin, 5)、西红花苷-2 (crocetin-2, 6)、西红花苷-3 (crocetin-3, 7)、芦丁 (rutin, 8)、5, 7, 3', 5'-四羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮 (5, 7, 3', 5'-tetrahydroxy-6, 4'-dimethoxyflavone, 9)、5-羟基-7, 3', 4', 5'-四甲氧基黄酮 (5-hydroxyl-7, 3', 4', 5'-tetramethoxyflavone, 10)、麦黄酮 (tricrin, 11)、熊果酸 (ursolic acid, 12), 其中化合物 2、3、5~12

收稿日期: 2011-05-27

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (9451052005001970); 南药资源保护与利用工程技术开发中心项目 (GCZX-B0905)

作者简介: 刘素娟 (1986—), 女, 硕士生, 研究方向为天然药物活性成分。Tel: 15902086174 E-mail: liu880701@126.com

*通讯作者 秦民坚 Tel: (025)86185630 E-mail: minjianqin@163.com

张雷红 Tel: (020)28854200 E-mail: zhangleihong@163.com

为首次从该植物中分离得到,化合物 **9** 和 **11** 为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与仪器

X—4 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Thermo LCQ DECA XP HPLC/ESI 液质联用仪(美国 Thermo 公司); Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪(美国菲尼根质谱公司); Thermo DSQ EI 质谱仪(美国 Thermo 公司); Bruker Avance—300/400 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)、反相 ODS 填料(Merck 公司), 所有化学试剂均为化学纯或分析纯。

实验药材水栀子购于江西吉安, 经中国药科大学秦民坚教授鉴定为水栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis var. *radicans* (Thunb.) Makino 的果实。药材标本存放于广东省中药研究所。

2 提取与分离

水栀子果实 20 kg, 粉碎, 用 95% 乙醇渗漉提取 3 次, 第 1 次浸泡提取 24 h, 第 2、3 次分别浸泡提取 12 h, 合并提取液, 减压浓缩得稠浸膏。加水混悬, 用石油醚萃取数次后得到浸膏 3 kg。浸膏部分经硅胶柱色谱, 分别以石油醚-醋酸乙酯、醋酸乙酯-丙酮梯度洗脱, 得到化合物 **1** (100 mg)、化合物 **7** (50 mg)。所得流分再以醋酸乙酯-丙酮梯度洗脱, 经 Sephadex LH-20 柱、ODS 反相柱色谱等分离纯化, 分别得到化合物 **2** (30 mg)、**3** (10 mg)、**4** (20 mg)、**5** (10 mg)、**6** (10 mg)、**8** (30 mg)、**9** (20 mg)、**10** (10 mg)、**11** (20 mg)、**12** (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶, 分子式为 $C_{17}H_{24}O_{10}$ 。mp 163~164 °C。ESI-MS m/z : 411 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.50 (1H, s, H-3), 5.79 (1H, s, H-7), 5.16 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1), 4.70 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.30 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-10a), 4.18 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-10b), 3.85 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-6'), 3.70 (3H, s, H-12), 3.65 (1H, m, H-6'), 3.30 (1H, m, H-5'), 3.29 (2H, m, H-3', 4'), 3.14~3.23 (2H, m, H-2', 5), 2.70~2.85 (2H, m, H-9, 6a), 2.06~2.14 (1H, m, H-6b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 169.5 (C-11), 153.2 (C-3), 144.8 (C-8), 128.3 (C-7), 112.6 (C-4), 100.4 (C-1'), 98.3 (C-1), 78.4 (C-3'), 77.9 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.7

(C-6'), 61.4 (C-10), 51.7 (C-12), 47.0 (C-9), 39.7 (C-6), 36.6 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[2], 故化合物 **1** 鉴定为京尼平苷。

化合物 **2**: 白色粉末, 分子式为 $C_{17}H_{24}O_{11}$ 。ESI-MS m/z : 427 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 7.65 (1H, s, H-3), 6.01 (1H, s, H-7), 5.05 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-1), 4.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 4.75 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-6), 4.45 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-10a), 4.20 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-10b), 3.74 (3H, s, H-12), 3.58~3.86 (2H, m, H-6'), 3.20~3.41 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.01 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-9), 2.56 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 169.4 (C-11), 155.4 (C-3), 151.5 (C-8), 129.8 (C-7), 108.3 (C-4), 101.5 (C-1'), 100.5 (C-1), 78.5 (C-3'), 77.8 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.8 (C-6'), 61.7 (C-10), 51.8 (C-12), 45.9 (C-6), 42.7 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为去乙酰车叶草苷酸甲酯。

化合物 **3**: 灰黄色粉末, 分子式为 $C_{28}H_{34}O_{14}$ 。mp 105~107 °C。ESI-MS m/z : 617 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 5.12 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1), 7.46 (1H, s, H-3), 3.12 (1H, m, H-5), 2.73 (1H, m, H-6a), 2.11 (1H, m, H-6b), 5.81 (1H, s, H-7), 2.69 (1H, m, H-9), 4.19 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-10a), 4.10 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-10b), 4.72 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-1'), 3.24 (1H, m, H-2'), 3.29 (1H, m, H-3'), 3.40 (1H, m, H-4'), 3.53 (1H, m, H-5'), 4.51 (1H, m, H-6'a), 4.39 (1H, m, H-6'b), 6.81 (2H, s, H-2'', 6''), 7.63 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-7''), 6.36 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-8''), 3.68 (3H, s, H-12), 3.87 (6H, s, $2 \times -OCH_3$); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 98.8 (C-1), 153.4 (C-3), 112.3 (C-4), 36.6 (C-5), 39.7 (C-6), 129.0 (C-7), 144.6 (C-8), 46.8 (C-9), 61.4 (C-10), 169.6 (C-11), 100.5 (C-1'), 74.7 (C-2'), 77.7 (C-3'), 71.6 (C-4'), 75.2 (C-5'), 64.6 (C-6'), 127.1 (C-1''), 106.9 (C-2'', 6''), 149.3 (C-3'', 5''), 139.5 (C-4''), 146.9 (C-7''), 114.9 (C-8''), 169.2 (C-9''), 51.8 (11-OCH₃), 56.9 (3'', 5''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为 6'-*O*-sinapoylgeniposide。

化合物 **4**: 暗红色粉末, 分子式为 $C_{44}H_{64}O_{24}$ 。mp 184~186 °C。ESI-MS m/z : 975 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.35 (2H, d, $J = 13.8$ Hz, H-10, 10'), 6.66 (2H, dd, $J = 15.8, 15.3$ Hz,

H-11, 11'), 6.80 (2H, s, H-12, 12'), 6.53 (2H, m, H-14, 14'), 6.86 (2H, dd, $J = 3.5, 11.3$ Hz, H-15, 15'), 1.97 (6H, s, H-19, 19'), 1.99 (6H, s, H-20, 20'), 5.42 (2H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1, 1'), 4.17 (2H, d, $J = 11.8$ Hz, H-1', 1'''), 3.56~4.00 (4H, m, H-6, 6', 6'', 6'''), 2.92~3.45 (m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 166.2 (C-8, 8'), 144.6 (C-12, 12'), 139.9 (C-10, 10'), 136.9 (C-13, 13'), 136.0 (C-14, 14'), 132.0 (C-15, 15'), 125.3 (C-9, 9'), 123.9 (C-11, 11'), 103.1 (C-1', 1'''), 94.5 (C-1, 1''), 76.9 (C-5, 5', 5'', 5'''), 76.7 (C-3', 3'''), 76.2 (C-3, 3''), 73.4 (C-2', 2'''), 72.4 (C-2, 2''), 69.9 (C-4', 4'''), 69.2 (C-4, 4'), 67.9 (C-6, 6''), 61.0 (C-6', 6'''), 12.7 (C-19, 19'), 12.6 (C-20, 20')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为西红花苷-1。

化合物 **5**: 红色粉末, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 。mp 194~196 °C。EI-MS m/z : 328 $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.20 (2H, s, H-8, 8'), 7.21 (2H, dd, $J = 12.0, 3.0$ Hz, H-10, 10'), 6.61 (2H, m, H-11, 11'), 6.74 (2H, d, $J = 15.0$ Hz, H-12, 12'), 6.50 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-14, 14'), 6.84 (2H, dd, $J = 3.0, 9.0$ Hz, H-15, 15'), 1.92 (6H, s, H-19, 19'), 1.98 (6H, s, H-20, 20'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 169.0 (C-8, 8'), 143.2 (C-12, 12'), 137.9 (C-10, 10'), 136.5 (C-13, 13'), 135.1 (C-14, 14'), 131.5 (C-15, 15'), 126.8 (C-9, 9'), 124.0 (C-11, 11'), 12.7 (C-20, 20'), 12.4 (C-19, 19')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **5** 为西红花酸。

化合物 **6**: 暗红色粉末, 分子式为 $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_{19}$ 。mp 208~210 °C。ESI-MS m/z : 813 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.45 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-10), 7.17 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-10'), 6.63 (2H, dd, $J = 12.0, 3.0$ Hz, H-11, 11'), 6.71 (2H, d, $J = 12.0$ Hz, H-12, 12'), 6.45 (2H, dd, $J = 15.0, 9.0$ Hz, H-14, 14'), 6.80 (2H, dd, $J = 15.0, 9.0$ Hz, H-15, 15'), 2.01 (6H, s, H-19, 19'), 1.98 (6H, s, H-20, 20'), 5.54 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1), 4.17 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1'), 5.54 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.10~3.87 (m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 169.1 (C-8, 8'), 126.5 (C-9), 126.3 (C-9'), 138.9 (C-10, C-10'), 124.8 (C-11, 11'), 143.4 (C-12), 142.4 (C-12'), 137.8 (C-13, 13'), 135.9 (C-14, 14'), 132.4 (C-15, 15'), 13.2 (C-19, 19'), 13.1 (C-20, 20'), 94.4 (C-1), 74.2 (C-2), 76.6 (C-3), 71.3 (C-4), 77.3 (C-5), 69.9 (C-6), 104.9 (C-1'),

74.4 (C-2'), 76.7 (C-3'), 72.1 (C-4'), 78.1 (C-5'), 63.1 (C-6'), 94.4 (C-1''), 73.4 (C-2''), 75.5 (C-3''), 71.9 (C-4''), 78.4 (C-5''), 63.0 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为西红花苷-2。

化合物 **7**: 暗红色粉末, 分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_{14}$ 。mp 202~204 °C。ESI-MS m/z : 675 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.21 (1H, s, H-8'), 7.35 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-10), 7.21 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-10'), 6.66 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-11), 6.71 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-11'), 6.84 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-12), 6.60 (1H, m, H-12'), 6.52 (1H, m, H-14), 6.54 (1H, m, H-14'), 6.86 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-15), 6.78 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-15'), 1.99 (3H, s, H-19), 1.97 (3H, s, H-19'), 1.99 (3H, s, H-20), 1.92 (3H, s, H-20'), 5.42 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1), 4.17 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-1'), 2.95~4.01 (m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 166.2 (C-8), 169.1 (C-8'), 127.0 (C-9), 125.1 (C-9'), 140.0 (C-10), 138.0 (C-10'), 124.2 (C-11), 123.7 (C-11'), 144.7 (C-12), 143.3 (C-12'), 136.9 (C-13), 136.6 (C-13'), 136.0 (C-14), 135.3 (C-14'), 132.0 (C-15), 131.5 (C-15'), 12.5 (C-19), 12.8 (C-19'), 12.5 (C-20), 12.7 (C-20'), 94.5 (C-1), 72.4 (C-2), 76.2 (C-3), 69.2 (C-4), 76.8 (C-5), 67.9 (C-6), 103.0 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.7 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.8 (C-5'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **7** 为西红花苷-3。

化合物 **8**: 黄色针晶, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ 。mp 176~178 °C。ESI-MS m/z : 611 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ : 7.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.64 (1H, dd, $J = 9.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-6), 5.12 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, Glc-H-1), 4.52 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, Rha-H-1), 3.23~3.28 (2H, m, Glc-H-5, Rha-H-4), 3.35~3.47 (4H, m, Glc-H-2, 3, 4, Rha-H-5), 3.50 (1H, m, Glc-H-6), 3.63 (1H, m, Rha-H-2), 3.81 (1H, m, Rha-H-3), 1.12 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ : 159.8 (C-2), 136.0 (C-3), 179.9 (C-4), 163.4 (C-9), 100.4 (C-6), 166.5 (C-7), 95.3 (C-8), 159.0 (C-5), 106.1 (C-10), 123.5 (C-1'), 124.0 (C-6'), 116.5 (C-2'), 118.1 (C-5'), 146.3 (C-3'), 150.2 (C-4'), 105.1 (Glc-C-1), 102.8 (Rha-C-1), 69.0 (Glc-C-6), 70.1 (Rha-C-5), 71.8 (Glc-C-4), 72.5 (Rha-C-3), 72.6 (Rha-C-2), 74.3 (Rha-

C-4), 76.1 (Glc-C-2), 77.6 (Glc-C-5), 78.6 (Glc-C-3), 18.3 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **8** 为芦丁。

化合物 **9**: 灰黄色粉末, 分子式为 $C_{17}H_{14}O_8$ 。EI-MS m/z : 346 $[M]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, s, 7-OH), 9.59 (2H, s, 3', 5'-OH), 6.96 (2H, s, H-2', 6'), 6.61 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, s, H-8), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.75 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 182.0 (C-4), 163.4 (C-2), 157.4 (C-5), 152.7 (C-7), 152.3 (C-9), 151.1 (C-3', 5'), 138.8 (C-4'), 131.3 (C-6), 125.6 (C-1'), 105.6 (C-2', 6'), 104.1 (C-10), 103.7 (C-3), 94.1 (C-8), 59.9 (4'-OCH₃), 59.8 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **9** 为 5, 7, 3', 5'-四羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **10**: 灰黄色粉末, 分子式为 $C_{19}H_{18}O_7$ 。EI-MS m/z : 358 $[M]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.91 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃), 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃), 6.41 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-8), 6.89 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-6), 7.15 (1H, s, H-3), 7.38 (2H, s, H-2', 6'), 12.85 (1H, s, 5-OH)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故化合物 **10** 鉴定为 5-羟基-7, 3', 4', 5'-四甲氧基黄酮。

化合物 **11**: 淡黄色粉末, 分子式为 $C_{17}H_{14}O_7$ 。mp 291~293 °C。ESI-MS m/z : 329 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 7.26 (2H, s, H-2', 6'), 6.68 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.96 (6H, s, 3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为麦黄酮。

化合物 **12**: 白色粉末, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。mp 269~270 °C。EI-MS m/z : 456 $[M]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 5.23 (1H, m, H-12), 3.16 (1H, m, H-3), 1.93 (2H, m, H-18, 19), 0.78 (3H, s, 24-CH₃), 0.85 (3H, s, 23-CH₃), 0.90 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 30-CH₃), 0.94 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 29-CH₃), 0.96 (3H, s,

25-CH₃), 0.98 (3H, s, 26-CH₃), 1.12 (3H, s, 27-CH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 16.38 (C-24), 16.02 (C-25), 17.65 (C-26), 21.57 (C-30), 17.80 (C-29), 24.10 (C-27), 28.77 (C-23), 24.36 (C-11), 19.48 (C-6), 25.32 (C-16), 27.89 (C-2), 29.21 (C-15), 31.77 (C-21), 34.33 (C-7), 38.10 (C-22), 40.00 (C-1), 40.42 (C-20), 40.42 (C-19), 49.28 (C-9), 54.36 (C-18), 56.74 (C-5), 79.70 (C-3), 126.90 (C-12), 39.84 (C-10), 39.84 (C-4), 40.78 (C-8), 43.24 (C-14), 48.15 (C-17), 139.63 (C-13), 181.62 (C-28)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为熊果酸。

参考文献

- [1] 谢宗万. 水栀子的品种考证及品质评价刍议 [J]. 中药材, 1991, 14(7): 45-47.
- [2] 赵超, 康文艺. 栀子中栀子苷的提取工艺研究 [J]. 河南大学学报: 医学版, 2007, 26(1): 43-44.
- [3] 任强, 孙丽华, 廖永红, 等. 栀子的化学成分及抗白血病活性研究 [J]. 广东药学院学报, 2009, 25(2): 141-143.
- [4] Zhou X Q, Bi Z M, Li P, *et al.* A new iridoid glycoside from *Gardenia jasminoides* [J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18 (10): 1221-1223.
- [5] 毕志明, 周小琴, 李萍, 等. 栀子果实的化学成分研究 [J]. 林产化学与工业, 2008, 28(6): 67-69.
- [6] 顾乾坤, 毕志明, 李萍, 等. 大花栀子果实的化学成分研究 [J]. 林产化学与工业, 2009, 29(6): 61-64.
- [7] 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): 418-420.
- [8] Kaul V K, Shawl A S, Bindra R L. Flavonoids and coumarins of *Artemisia salsoloides* and *Artemisia laciniata* [J]. *Indian J Pharm Sci*, 1989, 51(3): 111-112.
- [9] 陈红, 肖永庆, 李丽, 等. 栀子化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(11): 1041-1043.
- [10] 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): 39-41.
- [11] 王晓梅, 张倩, 热娜·卡斯木, 等. 锁阳全草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 458-460.