

## 诺丽果的化学成分研究

刘树民, 王宇, 张洪财\*, 苗静因, 邱军强, 王可心

黑龙江中医药大学中医药研究院, 黑龙江 哈尔滨 150040

**摘要:** 目的 对诺丽 *Morinda citrifolia* 新鲜果实进行化学成分研究, 为其开发利用提供依据。方法 应用硅胶柱色谱、ODS、制备型高效液相色谱等方法进行分离纯化, 通过波谱解析进行结构鉴定。结果 从新鲜诺丽果正丁醇萃取组分中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 3-甲基丁-3-烯基-6-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、xeroboside (2)、3-甲氧基-4-羟基-5-[(8'*S*)-3-甲氧基-4-羟苯丙基醇]-*E*-肉桂醇-4-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、canthoside A (4)、(2*R*, 3*S*)-2, 3-dihydro-2-(4'-hydroxy-3'-methoxy-phenyl)-3-(hydroxymethyl)-7-methoxy-5-benzofuranpropapol-4'-*O*- $\beta$ -glucopyranoside (5)、异落叶松脂素-2a-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、淫羊藿次苷 D<sub>2</sub> (7)、松柏苷 (8)、2-甲氧基-4-(2'-羟乙基)-苯酚-1-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、七叶苷 (10)、3-甲基丁-3-烯基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (11)。结论 化合物 2~4 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 5~10 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 诺丽; xeroboside; 3-甲氧基-4-羟基-5-[(8'*S*)-3-甲氧基-4-羟苯丙基醇]-*E*-肉桂醇-4-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷; 淫羊藿次苷 D<sub>2</sub>; 松柏苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)11-2150-04

## Chemical constituents from fruits of *Morinda citrifolia*

LIU Shu-min, WANG Yu, ZHANG Hong-cai, MIAO Jing-nan, QIU Jun-qiang, WANG Ke-xin

Research Institute of Traditional Chinese Medicine, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China

**Key words:** *Morinda citrifolia* L.; xeroboside; 3-methoxy-4-hydroxy-5-[(8'*S*)-3-methoxy-4-hydroxyphenylpropylalcohol]-*E*-cinnamic alcohol-4-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside; icariside D<sub>2</sub>; abietin

诺丽 *Morinda citrifolia* L., 又名热带海巴戟、海巴戟天、四季果等。属茜草科巴戟天属植物。产于南太平洋热带诸岛, 我国海南、西沙和台湾有分布。可用于抗衰老, 治疗糖尿病、肿瘤、结核病、高血压和口腔溃疡等<sup>[1-4]</sup>。诺丽果实资源丰富, 但开发和利用较少。文献报道主要集中在药理作用方面, 对其化学成分研究较少<sup>[5]</sup>。本实验对该植物的新鲜果实进行了化学成分研究, 采用硅胶柱色谱、ODS、HPLC 等方法, 从正丁醇萃取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 3-甲基丁-3-烯基-6-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (3-methylbut-3-enyl-6-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside, 1)、xeroboside (2)、3-甲氧基-4-羟基-5-[(8'*S*)-3-甲氧基-4-羟苯丙基醇]-*E*-肉桂醇-4-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (3-methoxy-4-hydroxy-5-[(8'*S*)-3-methoxy-4-hydroxyphenylpropylalcohol]-*E*-cinnamicalcohol-4-*O*- $\beta$ -glu-

copyranoside, 3)、canthoside A (4)、(2*R*, 3*S*)-2, 3-dihydro-2-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-3-(hydroxylmethyl)-7-methoxy-5-benzofuranpropapol-4'-*O*- $\beta$ -glucopyranoside (5)、异落叶松脂素-2a-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [(-)-isolariciresinol 2a-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, 6]、淫羊藿次苷 D<sub>2</sub> (icariside D<sub>2</sub>, 7)、松柏苷 (abietin, 8)、2-甲氧基-4-(2'-羟乙基)-苯酚-1-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [2-methoxy-4-(2'-hydroxyethyl)-phenol-1-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, 9]、七叶苷 (esculin, 10)、3-甲基丁-3-烯基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (3-methylbut-3-enyl-6-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside, 11)。其中, 化合物 2~4 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 5~10 为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker—400 型超导核磁共振光谱仪 (美国 Bruker 公司), XT—4 显微熔点仪 (上海华岩仪器

收稿日期: 2012-02-23

作者简介: 刘树民 (1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为中药药效物质基础。Tel: (0451)82196181 E-mail: lsm@hljucm.net

\*通讯作者 张洪财 Tel: (0451)82193624 E-mail: zhanghongcai-237@163.com

设备有限公司), Agilent 1100 制备型 HPLC (美国 Agilent 公司, G1361A 型泵, G1315B 型 UV-vis 检测器), Agilent 1100 Series LC ChemStation 工作站, C<sub>18</sub> 反相色谱柱 (Zorbax SB-C<sub>18</sub>, 250 mm × 9.4 mm, 5 μm); 柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂, 140~200、200~300 目); 薄层色谱用硅胶板 (Silica gel 60 F254) 和 RP18 反相色谱板为德国 Merck 公司产品; 柱色谱用反相 ODS 为日本 YMC 公司产品; 化学试剂为分析纯 (天津市富宇精细化工有限公司生产)。

新鲜诺丽果于 2010 年 7 月采自海南, 经黑龙江中医药大学中药鉴定学教研室孙慧峰副教授鉴定为茜草科巴戟天属植物诺丽 *Morinda citrifolia* L. 的新鲜果实, 标本 (20100720) 保存于黑龙江中医药大学中医药研究院。

## 2 提取与分离

新鲜诺丽果 26 kg, 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 每次乙醇用量 20 L, 滤过, 减压回收溶剂, 得浸膏 210 g。将浸膏混悬于 10 L 水中, 分别用等体积的石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇梯度萃取, 每种溶剂萃取 3 次, 减压浓缩, 得到石油醚萃取物 20 g、氯仿萃取物 4 g、醋酸乙酯萃取物 5 g、正丁醇萃取物 150 g。正丁醇萃取物经反复硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、制备 HPLC 得到化合物 **1** (84 mg)、**2** (51 mg)、**3** (46 mg)、**4** (67 mg)、**5** (49 mg)、**6** (29 mg)、**7** (35 mg)、**8** (52 mg)、**9** (62 mg)、**10** (43 mg)、**11** (27 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, mp 146~148 °C, HR-ESI-MS  $m/z$ : 411.184 4 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub>, 不饱和度为 3。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 3.99 (1H, dt,  $J$  = 9.6, 7.2 Hz, H-1a), 3.64 (1H, dt,  $J$  = 9.6, 7.2 Hz, H-1b), 2.35 (2H,  $J$  = 7.2 Hz, H-2), 4.75 (2H, m, H-4), 1.75 (3H, s, H-5), 4.26 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-1'), 3.18 (1H, m, H-2'), 3.33 (2H, m, H-3', 4'), 3.47 (1H, m, H-5'), 4.07 (1H, dd,  $J$  = 11.5, 2.0 Hz, H-6'), 3.73 (1H, dd,  $J$  = 11.5, 5.7 Hz, H-6'), 4.31 (1H, d,  $J$  = 7.4 Hz, H-1''), 3.19 (1H, m, H-2''), 3.34 (1H, m, H-3''), 3.28 (1H, m, H-4''), 3.21 (1H, m, H-5''), 3.85 (1H, dd,  $J$  = 11.4, 5.3 Hz, H-6''), 3.66 (1H, m, H-6''); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 69.5 (C-1), 38.7 (C-2), 144.0 (C-3), 112.1 (C-4), 23.0 (C-5), 104.4 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.0 (C-5'), 69.8 (C-6'), 105.5 (C-1''), 75.0

(C-2''), 77.7 (C-3''), 71.2 (C-4''), 77.0 (C-5''), 64.4 (C-5'')。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 3-甲基丁-3-烯基-6-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, 异羟肟酸铁反应呈阳性, mp 195~196 °C, HR-ESI-MS  $m/z$ : 487.421 7 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>13</sub>, 不饱和度为 9。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.31 (1H, d,  $J$  = 9.4 Hz, H-3), 7.90 (1H, d,  $J$  = 9.4 Hz, H-4), 7.23 (1H, s, H-5), 3.91 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 7.21 (1H, s, H-8), 4.99 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, Glc-H-1'), 3.32~3.72 (sugar-H), 4.94 (1H, d,  $J$  = 2.6 Hz, Api-H-1''), 3.98 (1H, d,  $J$  = 2.6 Hz, H-2''), 4.06 (1H, d,  $J$  = 9.7 Hz, H-4''a), 3.76 (1H, d,  $J$  = 9.7 Hz, H-4''b), 3.62 (2H, s, H-5''); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 163.8 (C-2), 114.5 (C-3), 145.8 (C-4), 110.7 (C-5), 150.8 (C-6), 150.7 (C-7), 105.5 (C-8), 102.2 (Glc-C-1'), 111.2 (Api-C-1''), 65.6~80.5 (sugar-C)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 xeroboside。

化合物 **3**: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, 三氯化铁反应呈阳性, mp 111~112 °C, HR-ESI-MS  $m/z$ : 523.450 3 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>11</sub>, 不饱和度为 10。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.93 (1H, d,  $J$  = 1.7 Hz, H-2), 6.91 (1H, d,  $J$  = 1.7 Hz, H-6), 6.57 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz, H-7), 6.29 (1H, dt,  $J$  = 5.6, 15.8 Hz, H-8), 4.21 (2H, dd,  $J$  = 5.6, 1.2 Hz, H-7), 6.55 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-2'), 6.58 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'), 6.47 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.8 Hz, H-6'), 2.96 (1H, dd,  $J$  = 13.8, 5.6 Hz, H-7'a), 2.71 (1H, dd,  $J$  = 13.8, 9.4 Hz, H-7'b), 3.94 (1H, m, H-8'), 3.76 (1H, m, H-9'a), 3.66 (1H, m, H-9'b), 3.68 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.82 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 4.67 (1H, d,  $J$  = 7.4 Hz, Glc-H-1''), 3.09~3.80 (sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 135.4 (C-1), 119.1 (C-2), 139.0 (C-3), 145.0 (C-4), 153.5 (C-5), 109.1 (C-6), 131.5 (C-7), 129.7 (C-8), 63.7 (C-9), 133.2 (C-1'), 113.7 (C-2'), 148.4 (C-3'), 145.4 (C-4'), 115.7 (C-5'), 122.6 (C-6'), 39.2 (C-7'), 42.8 (C-8'), 66.8 (C-9'), 105.4 (Glc-C-1''), 62.5~78.1 (sugar-C)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 3-甲氧基-4-羟基-5-[(8'*S*)-3-甲氧基-4-羟苯丙基醇]-*E*-肉桂醇-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, mp 111~112 °C, HR-ESI-MS  $m/z$ : 447.134 6 [M+H]<sup>+</sup>,

分子式  $C_{19}H_{26}O_{12}$ , 不饱和度为 7。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.37 (1H, dd,  $J = 8.4, 0.7$  Hz, H-3), 7.56 (1H, m, H-4), 7.12 (1H, dt,  $J = 7.7, 0.96$  Hz, H-5), 7.76 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.7$  Hz, H-6), 3.88 (3H, s, -COOCH<sub>3</sub>), 4.84 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, Glc-H-1'), 4.99 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, Api-H-1''), 3.32~4.08 (sugar-H);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 122.4 (C-1), 158.7 (C-2), 119.1 (C-3), 135.3 (C-4), 123.7 (C-5), 132.1 (C-6), 168.5 (-COOCH<sub>3</sub>), 52.8 (-COOCH<sub>3</sub>), 104.1 (Glc-C-1'), 111.2 (Api-C-1''), 65.5~80.5 (sugar-C)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 4 为 canthoside A。

化合物 5: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, mp 120~122 °C, HR-ESI-MS  $m/z$ : 545.367 3  $[M+Na]^+$ , 分子式  $C_{26}H_{34}O_{11}$ , 不饱和度为 10。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.02 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2), 7.13 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.92 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.9$  Hz, H-6), 5.54 (1H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-7), 3.46 (1H, m, H-8), 3.75 (1H, m, H-9a), 3.46 (1H, m, H-9b), 3.85 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 6.71 (1H, s, H-2'), 6.71 (1H, s, H-6'), 2.62 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-7'), 1.80 (2H, m, H-8'), 3.56 (2H, m, H-9'), 3.82 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 4.89 (1H, m, Glc-H-1''), 3.12~3.86 (sugar-H);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 138.4 (C-1), 111.2 (C-2), 151.0 (C-3), 147.5 (C-4), 119.4 (C-5), 118.1 (C-6), 88.5 (C-7), 55.7 (C-8), 65.1 (C-9), 137.1 (C-1'), 114.2 (C-2'), 145.3 (C-3'), 147.6 (C-4'), 129.6 (C-5'), 117.9 (C-6'), 35.8 (C-7'), 32.9 (C-8'), 62.2 (C-9'), 102.8 (C-1''), 74.9 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.4 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 5 为 (2*R*, 3*S*)-2, 3-dihydro-2-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-7-methoxy-5-benzofuran-propapal-4'-*O*- $\beta$ -glucopyranoside。

化合物 6: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, 三氯化铁反应呈阳性, HR-ESI-MS  $m/z$ : 545.220 9  $[M+Na]^+$ , 分子式  $C_{26}H_{34}O_{11}$ , 不饱和度为 10。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.64 (1H, s, H-2), 6.17 (1H, s, H-5), 2.82 (2H, m, H-7), 1.85 (1H, m, H-8), 3.58 (1H, m, H-9a), 3.20 (1H, m, H-9b), 3.80 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 6.78 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.73 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, H-6'), 4.06 (1H, m, H-7'), 2.08 (2H, m, H-8'), 3.27 (1H, m, H-9'a), 3.74 (1H, m, H-9'b), 3.79 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 4.11 (1H, m,

Glc-H-1''), 3.16~3.84 (sugar-H);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 134.4 (C-1), 114.3 (C-2), 148.9 (C-3), 145.2 (C-4), 116.1 (C-5), 123.1 (C-6), 48.4 (C-7), 47.9 (C-8), 69.5 (C-9), 129.2 (C-1'), 112.4 (C-2'), 147.2 (C-3'), 145.9 (C-4'), 117.4 (C-5'), 138.7 (C-6'), 33.9 (C-7'), 39.5 (C-8'), 65.2 (C-9'), 105.2 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.7 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 6 为异落叶松脂素-2a-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 7: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, HR-ESI-MS  $m/z$ : 301.115 4  $[M+H]^+$ , 分子式  $C_{14}H_{20}O_7$ , 不饱和度为 5。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.13 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2, 6), 7.01 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3, 5), 2.75 (2H, t,  $J = 7.1$  Hz, H-7), 3.69 (2H, m, H-8),  $\delta$  4.84 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, Glc-H-1'), 3.37~3.89 (sugar-H);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 134.3 (C-1), 130.9 (C-2, 6), 117.8 (C-3, 5), 157.7 (C-4), 39.4 (C-7), 64.4 (C-8), 102.6 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 7 为淫羊藿次苷 D<sub>2</sub>。

化合物 8: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, HR-ESI-MS  $m/z$ : 343.138 2  $[M+H]^+$ , 分子式  $C_{16}H_{22}O_8$ , 不饱和度为 6。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.06 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2), 7.10 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.94 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.9$  Hz, H-6), 6.54 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 6.27 (1H, dt,  $J = 15.9, 5.7$  Hz, H-8), 4.20 (2H, dd,  $J = 5.7, 1.4$  Hz, H-9), 3.87 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 4.89 (1H, m, Glc-H-1'), 3.15~3.88 (sugar-H);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 133.1 (C-1), 111.9 (C-2), 151.8 (C-3), 147.9 (C-4), 118.6 (C-5), 120.0 (C-6), 130.4 (C-7), 128.0 (C-8), 64.0 (C-9), 102.9 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.2 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.5 (C-6'), 56.8 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 8 为松柏苷。

化合物 9: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, HR-ESI-MS  $m/z$ : 353.136 1  $[M+Na]^+$ , 分子式  $C_{15}H_{22}O_8$ , 不饱和度为 5。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.88 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2), 7.07 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 6.75 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.9$  Hz, H-6), 2.76 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-7), 3.72 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-8), 3.85 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 4.83 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz,

Glc-H-1'), 3.36 ~ 3.87 (sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 134.0 (C-1), 113.1 (C-2), 149.2 (C-3), 144.9 (C-4), 121.0 (C-5), 116.8 (C-6), 38.3 (C-7), 62.8 (C-8), 101.6 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.3 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.7 (C-5'), 61.0 (C-6'), 55.2 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 2-甲氧基-4-(2'-羟乙基)-苯酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末, Molish 反应呈阳性, 异羟肟酸铁反应呈阳性, HR-ESI-MS *m/z*: 341.080 3 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>, 不饱和度为 8。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.28 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 7.82 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4), 7.20 (1H, s, H-5), 7.03 (1H, s, H-8), 4.97 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, Glc-H-1'), 3.24~3.94 (sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 163.7 (C-2), 114.7 (C-3), 145.6 (C-4), 113.9 (C-5), 150.6 (C-6), 149.6 (C-7), 105.4 (C-8), 103.1 (C-1'), 74.7 (C-2'), 77.5 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.4 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为七叶苷。

化合物 **11**: 白色粉末, HR-ESI-MS *m/z*: 271.120 9 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, 不饱和度为 2。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 4.01 (1H, dt, *J* = 14.6, 7.0 Hz, H-1a), 3.65 (1H, m, H-1b), 2.35 (2H, *J* = 7.2 Hz, H-2), 4.74 (2H, m, H-4), 1.75 (3H, s, H-5), 4.26 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, Glc-H-1'), 3.15 (1H, dd, *J* = 7.8, 9.0 Hz, H-2'), 3.25 (2H, m, H-3', 4'), 3.47 (1H, m, H-5'), 3.86 (1H, dd, *J* = 12.1, 1.8 Hz, H-6'a), 3.66 (1H, m, H-6'b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 69.3 (C-1), 38.7 (C-2), 144.0 (C-3), 112.0 (C-4), 22.9 (C-5), 104.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 3-甲基丁-3-烯基-β-D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

[1] Yanine C B, Fabrice V. The noni fruit (*Morinda citrifolia* L.): A review of agricultural research, nutritional and therapeutic properties [J]. *J Food Comp Anal*, 2006,

6(19): 645-654.

[2] 彭 勇, 肖 伟, 刘 勇. 世界药用植物新宠——海巴戟果 [J]. 国外医药: 植物药分册, 2007, 22(3): 93-96.

[3] Wang M Y, West B J, Jensen C J, *et al.* *Morinda citrifolia* (noni): a literature review and recent advances in noni research [J]. *Acta Pharmacol Sin*, 2003, 23(12): 1127-1141.

[4] Potterat O, Hamburger M. *Morinda citrifolia* (noni) fruit phytochemistry pharmacology safety [J]. *Planta Med*, 2007, 73(3): 1991-1999.

[5] 苏文潘, 吕 平, 韦丽君, 等. 海巴戟研究进展 [J]. 广西热带农业, 2006(2): 37-39.

[6] Wang M F, Kikuzaki H, Jin Y, *et al.* Novel glycosides from noni (*Morinda citrifolia*) [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(8): 1182-1183.

[7] 张光浓, 张朝凤, 罗 英, 等. 球花石斛的化学成分 (II) [J]. 中国天然药物, 2005, 5(3): 287-290.

[8] Tan L, Wang B, Zhao Y Y. A lignan glucoside from *Bupleurum scorzoniferifolium* [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(9): 1053-1056.

[9] Kanchanapoom T, Kasai R, Yamasaki K. Iridoid and phenolic diglycosides from *Canthium berberidifolium* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(4): 461-464.

[10] Erika M, Koichi M, Masao K. Studies on the constituents of *Hypericum* species. II. Megastigmane glucosides from *Hypericum erectum* Thunb. [J]. *J Tohoku Pharm Univ*, 2005, 52(12): 33-38.

[11] Cai W H, Matsunami K, Otsuka H, *et al.* Lignan and neolignan glucosides, and tachioside 2'-O-4"-O-methylgallate from the leaves of *Glochidion rubrum* [J]. *J Nat Med*, 2009, 63(4): 408-414.

[12] 张罗红, 彭 艳, 都述虎. 红景天苷原料药中有关物质的分离与结构鉴定 [J]. 中药与临床, 2010, 1(3): 21-23.

[13] 王 岩, 张海宁, 王文婧, 等. 椿皮化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(4): 649-652.

[14] 成 军, 梁 鸿, 王 媛, 等. 中药鸡血藤化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(12): 1153-1155.

[15] 李 帅, 匡海学, 冈田嘉仁, 等. 鬼针草有效成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2004, 35(9): 972-975.

[16] Samoylenko V, Zhao J P, Dunbar D C. New constituents from noni (*Morinda citrifolia*) fruit juice [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(17): 6398-6402.