

## 栀子果实中单萜类化学成分研究

左月明, 张忠立, 杨雅琴, 罗光明\*, 王彦彦

江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330006

**摘要:** 目的 研究栀子 *Gardenia jasminoides* 的干燥成熟果实中单萜类化学成分。方法 采用多种柱色谱方法分离纯化, 通过理化常数测定和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从栀子果实 80%乙醇提取物中分离得到了 12 个单萜类化合物, 分别鉴定为 jasminoside B (1)、jasminoside G (2)、jasminodiol (3)、(7R)-6-羟甲基-1, 1, 5-三甲基环己-3-烯酮 (4)、(7S)-6-羟甲基-1, 1, 5-三甲基环己-3-烯酮 (5)、bornyl-6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranoside (6)、(10R, 11R)-栀子二醇 (7)、(10S, 11S)-栀子二醇 (8)、(5S, 9S)-gardenate A (9)、(5R, 9R)-gardenate A (10)、jasminoside E (11)、5, 6-二羟甲基-1, 1-二甲基环己-4-烯酮 (12)。**结论** 化合物 5、6、8、10 和 12 为首次从栀子中分离得到。

**关键词:** 栀子; 单萜类; (7S)-6-羟甲基-1, 1, 5-三甲基环己-3-烯酮; 5, 6-二羟甲基-1, 1-二甲基环己-4-烯酮; (10S, 11S)-栀子二醇

**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2670(2013)13-1730-04

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.13.006

## Chemical constituents of monoterpenes in fruits of *Gardenia jasminoides*

ZUO Yue-ming, ZHANG Zhong-li, YANG Ya-qin, LUO Guang-ming, WANG Yan-yan

College of Pharmaceutical Sciences, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents of monoterpenes in the fruits of *Gardenia jasminoides*. **Methods** Various column chromatographies were used in the isolation and purification, and the physicochemical constant determination and spectral analysis were adopted to identify the chemical structures of monoterpenes. **Results** Twelve monoterpenes were isolated from *G. jasminoides*, such as jasminoside B (1), jasminoside G (2), jasminodiol (3), crocusatin-C (4), (7S)-6-(hydroxymethyl)-1, 1, 5-trimethylcyclohex-3-enone (5), bornyl-6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranoside (6), (10R, 11R)-gardendiol (7), (10S, 11S)-gardendiol (8), (5S, 9S)-gardenate A (9), (5R, 9R)-gardenate A (10), jasminoside E (11), and 5, 6-dihydroxymethyl-1, 1-dimethylcyclohex-4-enone (12). **Conclusion** Compounds 5, 6, 8, 10, and 12 are first isolated from this plant.

**Key words:** *Gardenia jasminoides* Ellis; monoterpenes; (7S)-6-(hydroxymethyl)-1, 1, 5-trimethylcyclohex-3-enone; 5, 6-dihydroxymethyl-1, 1-dimethylcyclohex-4-enone; (10S, 11S)-gardendiol

栀子为茜草科 (Ruacbieae) 栀子属植物栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的干燥成熟果实, 在我国各地广泛分布, 为临床常见中药, 我国历版药典均有记载<sup>[1-2]</sup>。对栀子化学成分和生物活性的研究主要集中在环烯醚萜类和西红花苷类成分<sup>[3]</sup>, 并已证实其活性成分具有保肝利胆、抗炎镇痛、抗氧化、抗肿瘤、抗动脉粥样硬化、抗焦虑等多种药理活性<sup>[4-5]</sup>。对栀子单萜类成分研究较少, 为了更好地开发利用栀子植物资源, 探索其单萜类化学成分药理活性, 本实验对其化学成分进行了系统的研究, 从栀子果实

80%乙醇提取物中分离纯化得到 12 个单萜类化合物, 分别鉴定为 jasminoside B (1)、jasminoside G (2)、jasminodiol (3)、(7R)-6-羟甲基-1, 1, 5-三甲基环己-3-烯酮 (crocusatin-C, 4)、(7S)-6-羟甲基-1, 1, 5-三甲基环己-3-烯酮 [(7S)-6-hydroxymethyl-1, 1, 5-trimethylcyclohex-3-enone, 5]、bornyl-6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranoside (6)、(10R, 11R)-栀子二醇 [(10R, 11R)-gardendiol, 7]、(10S, 11S)-栀子二醇 [(10S, 11S)-gardendiol, 8]、(5S, 9S)-gardenate A (9)、(5R, 9R)-gardenate A (10)、jasminoside E

收稿日期: 2012-11-09

基金项目: 国家科技部“十二五”科技支撑计划课题 (2011BAI04B01); “道地药材及特色中药资源栀子研究”校级专项课题 (ZX1021)

作者简介: 左月明 (1978—), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士, 硕士生导师, 主要从事中药及天然药物的药效物质基础研究。

E-mail: zuo\_yueming@163.com

\*通信作者 罗光明 E-mail: jzlgm88@163.com

(**11**)、5, 6-二羟甲基-1, 1-二甲基环己-4-烯酮 (5, 6-dihydroxymethyl-1, 1-dimethylcyclohex-4-enone, **12**)。化合物**5**、**6**、**8**、**10** 和 **12** 为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

DTS500 微型浓缩提取罐 (常熟市制药化工机械总厂有限公司); Micromass ZabSpec 高分辨磁质谱仪、Waters 2695 Alliance Separations Module 高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); Inova—500 和 Bruker—400 型超导核磁共振光谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Sephadex LH-20 (美国 GE 公司); 薄层色谱和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); LC3000 型制备高效液相色谱仪 (北京创新通恒科技有限公司); 制备液相色谱柱为 Lichrospher C<sub>18</sub> 柱 (250 mm×10 mm, 10 μm); 所用试剂均为分析纯。

栀子药材于 2010 年 10 月购自江西樟树市药材市场, 经江西中医药大学生药学科罗光明教授鉴定为茜草科栀子属植物栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis. 的干燥成熟果实。标本 (JZ20101021) 保存于江西中医学院江西省中药种质资源工程技术研究中心植物标本室。

## 2 提取与分离

栀子干燥果实 50 kg, 粉碎, 用 6 倍量 80% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 减压浓缩提取液得浸膏 10 kg。浸膏用水混悬, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇分别萃取得到石油醚部位浸膏 125 g、氯仿部位浸膏 314 g、醋酸乙酯部位浸膏 480 g 和正丁醇部位浸膏 800 g。将正丁醇部位和氯仿部位浸膏分别经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇 (100:1→0:1) 梯度洗脱, 合并相同部分, 正丁醇部位得 50 个流分 (ZFr. 1~50), 氯仿部位得 35 个流分 (LFr. 1~35)。ZFr. 10~30 部分反复硅胶柱色谱和制备高效液相柱色谱分离纯化, 得到化合物**1** (12 mg)、**2** (10 mg)、**6** (8 mg) 和 **11** (7 mg)。LFr. 12~24 部分进行反复硅胶柱色谱和制备高效液相柱色谱分离纯化, 得到化合物**3** (6 mg)、**4** (5 mg)、**5** (6 mg)、**7** (8 mg)、**8** (6 mg)、**9** (6 mg)、**10** (8 mg) 及 **12** (7 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物**1**: 淡黄色油状物, FAB-MS *m/z*: 347 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 6.17 (1H, s, H-4), 4.59 (1H, dd, *J* = 17.0, 1.5 Hz, H-10a), 4.16 (1H, dd, *J* = 17.0, 1.5 Hz, H-10b), 3.70 (2H, m,

H-7), 2.62 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2a), 1.91 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2b), 2.00 (1H, t, *J* = 4.0 Hz, H-6), 1.06 (3H, s, H-8), 0.95 (3H, s, H-9), 4.20 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.03 (1H, m, H-2'), 3.41 (1H, m, H-3'), 3.09 (1H, m, H-4'), 3.45 (1H, m, H-5'), 3.64, 4.14 (2H, m, H-6'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 35.0 (C-1), 48.6 (C-2), 198.6 (C-3), 122.9 (C-4), 161.7 (C-5), 48.8 (C-6), 60.5 (C-7), 26.7 (C-8), 28.6 (C-9), 69.3 (C-10), 102.7 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.6 (C-3'), 70.0 (C-4'), 77.0 (C-5'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物**1** 为 jasminoside B。

化合物**2**: 淡黄色油状物, FAB-MS *m/z*: 347 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 6.15 (1H, s, H-4), 4.37 (1H, dd, *J* = 17.6, 1.40 Hz, H-10a), 4.12 (1H, dd, *J* = 17.6, 1.40 Hz, H-10b), 4.05 (1H, dd, *J* = 16.0, 6.4 Hz, H-7a), 3.88 (1H, dd, *J* = 16.0, 6.4 Hz, H-7b), 2.62 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2a), 1.89 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2b), 2.19 (1H, t, *J* = 4.3 Hz, H-6), 1.06 (3H, s, H-8), 0.93 (3H, s, H-9), 4.20 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 3.09 (1H, m, H-2'), 3.42 (1H, m, H-3'), 3.13 (1H, m, H-4'), 3.44 (1H, m, H-5'), 3.65, 4.13 (2H, m, H-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物**2** 为 jasminoside G。

化合物**3**: 淡黄色油状物, EI-MS *m/z*: 184 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.97 (1H, s, H-4), 4.27 (1H, dd, *J* = 17.0, 1.60 Hz, H-10a), 4.02 (1H, dd, *J* = 17.0, 1.60 Hz, H-10b), 3.66 (2H, m, H-7), 2.61 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2a), 1.88 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2b), 1.94 (1H, t, *J* = 4.0 Hz, H-6), 1.06 (3H, s, H-8), 0.93 (3H, s, H-9); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 35.0 (C-1), 48.7 (C-2), 198.5 (C-3), 121.7 (C-4), 166.5 (C-5), 48.8 (C-6), 60.7 (C-7), 26.8 (C-8), 28.63 (C-9), 63.0 (C-10)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物**3** 为 jasminodiol。

化合物**4**: 淡黄色固体 (甲醇), EI-MS *m/z*: 168 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.79 (1H, s, H-4), 3.61, 3.50 (2H, m, H-7), 2.82 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2a), 2.01 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2b), 2.49 (1H, m, H-6), 1.92 (3H, d, *J* = 1.6 Hz, H-10), 1.01 (3H, s, H-8), 0.90 (3H, s, H-9); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 38.9 (C-1), 49.7 (C-2), 197.8 (C-3), 126.6 (C-4), 164.4 (C-5), 45.5 (C-6), 64.5 (C-7), 23.5 (C-8), 24.9 (C-9), 19.5 (C-10)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故

鉴定化合物**4**为(7R)-6-羟甲基-1,1,5-三甲基环己-3-烯酮。

**化合物5:**淡黄色固体(甲醇),EI-MS  $m/z$ : 168 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.80 (1H, s, H-4), 3.70 (2H, d, *J*=4.0 Hz, H-7a, 7b), 2.56 (1H, d, *J*=16.8 Hz, H-2a), 1.84 (1H, d, *J*=16.8 Hz, H-2b), 1.98 (3H, d, *J*=0.8 Hz, H-10), 1.93 (1H, t, *J*=4.0 Hz, H-6), 1.06 (3H, s, H-8), 0.94 (3H, s, H-9); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 34.9 (C-1), 48.3 (C-2), 198.5 (C-3), 126.0 (C-4), 162.4 (C-5), 52.8 (C-6), 59.9 (C-7), 26.7 (C-8), 28.8 (C-9), 23.6 (C-10)。与化合物**4**数据比对,除H-7、C-6和C-7有较大位移外,其他数据基本一致,结合HSQC和HMBC谱确定化合物**5**为化合物**4**的同分异构体(7S)-6-羟甲基-1,1,5-三甲基环己-3-烯酮。

**化合物6:**无色固体(甲醇),FAB-MS  $m/z$ : 449 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 4.57 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1'), 4.38 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1'), 4.27 (1H, brs, H-2), 3.89 (1H, dd, *J*=12.0, 2.0 Hz, H-6'a), 3.80 (1H, dd, *J*=11.6, 5.6 Hz, H-5'b), 3.64 (1H, ddd, *J*=10.6, 9.2, 5.5 Hz, H-4"), 3.48 (1H, ddd, *J*=9.5, 5.5, 2.0 Hz, H-5'), 3.43 (1H, t, *J*=9.2 Hz, H-3"), 3.40 (1H, dd, *J*=9.2, 9.2 Hz, H-3'), 3.36 (1H, dd, *J*=9.5, 9.2 Hz, H-4'), 3.20 (1H, dd, *J*=11.6, 10.6 Hz, H-5'a), 3.18 (1H, dd, *J*=9.2, 7.6 Hz, H-2"), 3.13 (1H, dd, *J*=9.2, 8.1 Hz, H-2'), 3.05 (1H, m, H-6a), 2.96 (1H, m, H-3b), 1.65 (1H, m, H-5b), 1.63 (3H, s, H-10), 1.56 (1H, m, H-4), 1.28 (1H, m, H-6b), 1.25 (1H, m, H-5a), 1.17 (1H, m, H-3a), 1.14 (3H, s, H-8), 0.98 (3H, s, H-9); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 48.6 (C-1), 76.5 (C-2), 38.5 (C-3), 40.1 (C-4), 39.3 (C-5), 39.1 (C-6), 34.8 (C-7), 28.1 (C-8), 29.8 (C-9), 19.2 (C-10), 100.3 (C-1'), 74.1 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.0 (C-4'), 76.5 (C-5'), 67.0 (C-6'), 104.2 (C-1"), 74.0 (C-2"), 76.5 (C-3"), 69.9 (C-4"), 63.0 (C-5")。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>,故鉴定化合物**6**为bornyl-6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranoside。

**化合物7:**淡黄色固体(甲醇),EI-MS  $m/z$ : 198 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.72 (1H, m, H-7), 4.22 (2H, m, H-1), 4.03 (2H, m, H-10), 3.56 (2H, m, H-11), 2.84 (1H, m, H-9), 2.62 (1H, dd, *J*=16.8, 9.0 Hz, H-6a), 2.08 (1H, d, *J*=16.8 Hz, H-6b), 2.02 (1H, m, H-4), 1.52 (1H, m, H-5); <sup>13</sup>C-NMR(100

MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 66.5 (C-1), 171.4 (C-3), 29.3 (C-4), 29.2 (C-5), 38.2 (C-6), 126.7 (C-7), 141.6 (C-8), 34.5 (C-9), 59.2 (C-10), 49.5 (C-11)。以上数据与文献报道的昔元母核一致<sup>[9]</sup>,故鉴定化合物**7**为(10R,11R)-梔子二醇。

**化合物8:**淡黄色固体(甲醇),EI-MS  $m/z$ : 198 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.71 (1H, m, H-7), 4.42 (1H, dd, *J*=10.8, 5.2 Hz, H-1a), 4.02 (1H, t, *J*=10.8 Hz, H-1b), 3.57 (2H, m, H-10), 3.38 (2H, m, H-11), 3.32 (1H, m, H-9), 2.32 (1H, dd, *J*=16.8, 9.0 Hz, H-6a), 2.07 (1H, d, *J*=16.8 Hz, H-6b), 1.57 (1H, m, H-4), 1.40 (1H, m, H-5); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 66.5 (C-1), 172.9 (C-3), 34.5 (C-4), 34.2 (C-5), 37.0 (C-6), 127.4 (C-7), 143.6 (C-8), 38.96 (C-9), 59.5 (C-10), 59.1 (C-11)。以上数据与化合物**7**比对,除10和11位羟甲基位氢有较大位移外,其他数据基本一致<sup>[9]</sup>,结合HSQC和HMBC谱分析得出化合物**8**为化合物**7**的同分异构体(10S,11S)-梔子二醇。

**化合物9:**淡黄色固体(甲醇),EI-MS  $m/z$ : 258 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.73 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-7), 4.05 (2H, d, *J*=16.4 Hz, H-10), 3.98 (1H, dd, *J*=14.8, 3.6 Hz, H-3b), 3.88 (1H, dd, *J*=14.8, 7.2 Hz, H-3a), 3.64 (3H, s, 11-COOCH<sub>3</sub>), 3.51 (3H, s, 1-COOCH<sub>3</sub>), 3.50 (1H, m, H-9), 2.87 (1H, m, H-5), 2.66 (1H, ddd, *J*=14.8, 7.2, 3.6 Hz, H-4), 2.48 (1H, m, H-6a), 2.38 (1H, m, H-6b); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 170.8 (C-1), 64.3 (C-3), 49.4 (C-4), 41.4 (C-5), 37.2 (C-6), 127.1 (C-7), 141.5 (C-8), 51.1 (C-9), 59.1 (C-10), 172.6 (C-11), 51.92 (11-COOCH<sub>3</sub>), 51.11 (1-COOCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>,故鉴定化合物**9**为(5S,9S)-gardenate A。

**化合物10:**淡黄色固体(甲醇),EI-MS  $m/z$ : 258 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.73 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-7), 4.81 (2H, brs, H-10), 4.36 (1H, dd, *J*=11.2, 3.8 Hz, H-3b), 4.30 (1H, dd, *J*=11.2, 7.0 Hz, H-3a), 3.67 (3H, s, 11-COOCH<sub>3</sub>), 3.57 (3H, s, 1-COOCH<sub>3</sub>), 3.68 (1H, m, H-9), 3.17 (1H, m, H-5), 3.05 (1H, ddd, *J*=11.2, 7.0, 3.8 Hz, H-4), 2.65 (1H, m, H-6a), 2.56 (1H, m, H-6b); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 172.6 (C-1), 66.4 (C-3), 58.5 (C-4), 48.2 (C-5), 37.6 (C-6), 127.1 (C-7), 143.7 (C-8), 59.1 (C-9), 61.9 (C-10), 173.9 (C-11), 52.0 (11-COOCH<sub>3</sub>),

51.8 (1-COOCH<sub>3</sub>)。以上数据与化合物 **9** 比对, 除 4、5 和 9 位氢有较大位移外, 其他数据基本一致<sup>[10]</sup>, 结合 HSQC 和 HMBC 谱鉴定化合物 **10** 为化合物 **9** 的同分异构体 (*5R, 9R*)-gardenate A。

化合物 **11**: 淡黄色冻状固体, FAB-MS *m/z*: 331 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 4.48 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-7a), 4.00 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-7b), 2.40 (1H, dd, *J* = 17.2, 5.6 Hz, H-3a), 1.92 (1H, dd, *J* = 17.2, 9.2 Hz, H-3b), 1.78 (1H, dd, *J* = 12.4, 5.6 Hz, H-2a), 1.36 (1H, t, *J* = 12.4 Hz, H-2b), 1.65 (3H, s, H-10), 1.15 (3H, s, H-8), 1.02 (3H, s, H-9), 4.28 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 2.92 (1H, m, H-2'), 3.15 (1H, m, H-3'), 3.10 (1H, m, H-4'), 3.02 (1H, m, H-5'), 3.67, 3.45 (2H, m, H-6'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 35.0 (C-1), 44.8 (C-2), 37.2 (C-3), 171.1 (C-4), 129.0 (C-5), 135.4 (C-6), 70.0 (C-7), 28.38 (C-8), 29.0 (C-9), 20.8 (C-10), 100.8 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.7 (C-3'), 70.0 (C-4'), 76.8 (C-5'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 jasminoside E。

化合物 **12**: 淡黄色固体, EI-MS *m/z*: 184 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 4.90 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-7a), 4.83 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-7b), 4.86 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-8a), 3.90 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-8b), 2.39 (1H, dd, *J* = 15.6, 4.0 Hz, H-3a), 1.83 (1H, dd, *J* = 15.6, 4.0 Hz, H-3b), 1.73 (1H, dd, *J* = 10.8, 8.8 Hz, H-2a), 1.46 (1H, dd, *J* = 10.8, 4.0 Hz, H-2b), 1.15 (3H, s, H-9), 1.13 (3H, s, H-10); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 33.7 (C-1), 46.4 (C-2), 29.6 (C-3), 173.4 (C-4), 121.5 (C-5), 168.4 (C-6), 69.2 (C-7), 63.4 (C-8), 27.8 (C-9, 10)。以上数据与化合物 **11** 相比, 少 1 个甲基, 多 1 个羟甲基外, 其他

数据基本一致, 故鉴定化合物 **12** 为 5, 6-二羟甲基-1, 1-二甲基环己-4-烯酮。

#### 参考文献

- [1] 付小梅, 葛菲, 赖学文, 等. 桔子的本草考证 [J]. 江西中医学报, 2000, 12(2): 68-69.
- [2] 付小梅, 赖学文, 葛菲, 等. 中药桔子类药材资源调查和商品药材鉴定 [J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(5): 23-25.
- [3] 于洋, 高昊, 戴毅, 等. 桔子属植物化学成分的研究进展 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 148-153.
- [4] 孟祥乐, 李红伟, 李颜, 等. 桔子化学成分及其药理作用研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2011, 20(11): 959-967.
- [5] 张海燕, 邬伟魁, 杨军宣. 桔子对心脑血管系统的作用研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(14): 294-298.
- [6] Chen Q C, Youn U J, Min B S, et al. Pyronane monoterpenoids from the fruit of *Gardenia jasminoides* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(6): 995-999.
- [7] Chang W L, Wang H Y, Shi L S, et al. Immuno-suppressive iridoids from the fruits of *Gardenia jasminoides* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(11): 1683-1685.
- [8] Watanabe N, Nakajima R, Watanabe S, et al. Linalyl and bornyl disaccharide glycosides from *Gardenia jasminoides* flowers [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 457-459.
- [9] Yu Y, Xie Z L, Gao H, et al. Bioactive iridoid glucosides from the fruit of *Gardenia jasminoides* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(8): 1459-1464.
- [10] Koichi M, Kazumi O, Mutsumi I, et al. Studies of the Constituents of *Gardenia* Species. II. Terpenoids from *Gardeniae Fructus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(5): 746-748.
- [11] Machida K, Onodera R, Furuta K, et al. Studies of the constituents of *Gardenia* species. I. Monoterpenoids from *Gardeniae Fructus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(8): 1295-1300.