

栀子花的化学成分研究

冯 宁^{1,2}, 卢成淑^{1,2}, 南 国^{1,2}, 张 鹏^{1,2}, 朱 彦^{1,2}, 高秀梅^{1,2}, 吴红华^{1,2*}

1. 天津中医药大学 天津市现代中药重点实验室, 天津 300193

2. 天津国际生物医药联合研究院 中药新药研发中心, 天津 300457

摘 要: **目的** 对栀子 *Gardenia jasminoides* 花进行化学成分研究。**方法** 采用大孔吸附树脂、硅胶柱色谱和高效液相色谱等方法进行分离纯化, 并通过理化常数和各种波谱学技术鉴定所分离化合物的化学结构。**结果** 共分离并鉴定了 10 个化合物, 分别为山柰酚 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(1)、山柰酚 3-*O*- β -D-吡喃半乳糖苷(2)、山柰酚 3-*O*-洋槐糖苷(3)、山柰酚 3-*O*-芸香糖苷(4)、(6*S*,9*S*)-长寿花糖苷(5)、反式对羟基肉桂酸甲酯(6)、香草醛(7)、咖啡酸(8)、原儿茶酸(9)和 β -谷甾醇(10); 其中, 化合物 1~4 为 4 个黄酮苷类化合物, 化合物 5 为单萜苷类化合物, 化合物 6~9 为 3 个酚酸类化合物。

结论 化合物 2、3、5~7 为首次从栀子属植物中分离得到, 化合物 1、4、8 和 9 为首次从栀子的干燥花中分离得到。

关键词: 栀子; 黄酮苷; 山柰酚 3-*O*-洋槐糖苷; (6*S*,9*S*)-长寿花糖苷; 香草醛

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)02-0200-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.02.003

Chemical constituents from flowers of *Gardenia jasminoides*

FENG Ning^{1,2}, LU Cheng-shu^{1,2}, NAN Guo^{1,2}, ZHANG Peng^{1,2}, ZHU Yan^{1,2}, GAO Xiu-mei^{1,2}, WU Hong-hua^{1,2}

1. Tianjin State Key Laboratory of Modern Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Research and Development Center of TCM, Tianjin International Joint Academy of Biotechnology and Medicine, Tianjin 300457, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the flowers of *Gardenia jasminoides*. **Methods** The compounds were isolated by extensive chromatographic methods, including macroporous adsorption resin, silica gel column chromatography, and HPLC method. Their structures were elucidated on the basis of physiochemical properties and spectroscopic data. **Results** Ten compounds were obtained and identified as kaempferol 3-*O*- β -D-glucopyranoside (1), kaempferol 3-*O*- β -D-galactopyranoside (2), kaempferol 3-*O*-robinobioside (3), kaempferol 3-*O*-rutinoside (4), corchoionoside C (5), (*E*)-*p*-hydroxycinnamic acid methyl ester (6), vanillin (7), caffeic acid (8), protocatechuic acid (9), and β -sitosterol (10). Among them, compounds 1—4 belong to flavonoid glucosides. **Conclusion** Compounds 2, 3, and 5—7 are first isolated from the plants of *Gardenia* Ellis and compounds 1, 4, 8 and 9 are first isolated from the flowers of *G. jasminoides*.

Key words: *Gardenia jasminoides* Ellis; flavonoid glycosides; kaempferol 3-*O*-robinobioside; corchoionoside C; vanillin

栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis 为茜草科 (Rubiaceae) 栀子属 *Gardenia* Ellis 灌木植物, 在我国分布较为广泛, 主要分布于浙江、江西、福建、湖南、湖北等省^[1-2]。栀子性寒, 味苦, 具有清热利湿、凉血止血、泻火除烦的功效, 主治肺热咳嗽、鼻咯、痔疮肿毒、肝火目赤等病症^[3]。目前为止, 国内外研究者已经从栀子的花部位中分离得到环烯

醚萜类、黄酮类、二萜类、三萜类、酚酸类和有机酸酯类等化学成分^[4-8]。为进一步研究该部位的化学成分, 本课题组对采自江西省东乡县与余江县交界地带的栀子的干燥花的化学成分进行了系统研究, 从其 95%乙醇提取物中共分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(kaempferol 3-*O*- β -D-glucopyranoside, 1)、山柰酚 3-*O*- β -D-吡

收稿日期: 2015-09-21

基金项目: 国家“重大新药创制”科技重大专项 (2012ZX09304007)

作者简介: 冯 宁, 女, 在读硕士研究生, 研究方向为中药化学。Tel: 15332052919 E-mail: 853439238@qq.com

*通信作者 吴红华, 男, 博士, 助理研究员, 主要从事中药活性成分的发现研究。Tel: 18522371544 E-mail: wuhonghua2003@163.com

喃半乳糖苷(kaempferol 3-*O*- β -*D*-galactopyranoside, 2)、山柰酚 3-*O*-洋槐糖苷(kaempferol 3-*O*-robinobioside, 3)、山柰酚 3-*O*-芸香糖苷(kaempferol 3-*O*-rutinoside, 4)、(6*S*,9*S*)-长寿花糖苷(corchoionoside C, 5)、反式对羟基肉桂酸甲酯[(*E*)-*p*-hydroxycinnamic acid methyl ester, 6]、香草醛(vanillin, 7)、咖啡酸(caffeic acid, 8)、原儿茶酸(protocatechuic acid, 9)和 β -谷甾醇(β -sitosterol, 10)。其中, 化合物2、3、5~7为首次从梔子属植物中分离得到, 化合物1、4、8和9为首次从梔子的干燥花中分离得到。

1 仪器与材料

A1204 万分之一电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; EL 系列千分之一电子天平(常州市天之平仪器设备有限公司); Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); Waters 2489 制备液相色谱仪(美国 Waters 公司); Synapt G2 mass 质谱仪(美国 Waters 公司); Bruker AV-III 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); Eclipse XDB-C₁₈ Prep HT 制备柱(美国 Agilent 公司); 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(瑞士 GE Healthcare 公司); XAD-16 大孔吸附树脂(天津海光化工有限公司); 高效液相用甲醇为色谱纯(天津市康科德科技有限公司), 其余试剂均为分析纯(天津市大茂化学试剂厂)。

梔子花干燥品于2013年6月15日采集于江西省东乡县与余江县交界地带, 经天津中医药大学李天祥副教授鉴定为茜草科梔子属植物梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的干燥花, 凭证标本(No.B00220)存放于天津中医药大学滨海现代中药实验室的中药化学与分析部。

2 提取与分离

梔子花干燥品 8.7 kg, 80 L 95%乙醇浸渍 2 d 后渗漉提取 3 次, 收集渗漉液, 减压浓缩至 2 L, 加水分散至 5 L 后, 依次用等体积石油醚、醋酸乙酯、正丁醇分别萃取 3 次, 得到石油醚萃取浸膏 180 g, 醋酸乙酯萃取浸膏 280 g, 正丁醇萃取浸膏 560 g。正丁醇萃取浸膏经 D101 大孔树脂柱进行粗分后得到 5 个流分, 分别为水及 30%、50%、70%和 95%乙醇洗脱流分。合并水层和 30%乙醇洗脱流分, 经 XAD-16 大孔树脂(甲醇-水梯度洗脱)柱色谱得到 12 个流分, 其中 50%甲醇-水洗脱流分经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (纯甲醇等度洗脱)柱色谱纯化

后得到化合物 5 (75 mg), 其他流分经制备型高效液相色谱分离得到化合物 1 (7 mg)、2 (9 mg) 和 6 (20 mg)。醋酸乙酯萃取浸膏经硅胶柱二氯甲烷-甲醇(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱, 色谱粗分后, 所得二氯甲烷-甲醇(100:1)洗脱流分中析出化合物 10 (500 mg), 另所得纯甲醇洗脱流分经制备型高效液相色谱分离得到化合物 3 (50 mg)、4 (70 mg)、7 (15 mg)、8 (8 mg) 和 9 (57 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末(甲醇), 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁。ESI-MS *m/z*: 447.2 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.05 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.23 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, Glc-H-1"), 3.21~3.68 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.5 (C-4), 166.9 (C-7), 163.3 (C-5), 161.7 (C-4'), 159.1 (C-2), 158.7 (C-9), 135.6 (C-3), 132.4 (C-2', 6'), 123.0 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 105.7 (C-10), 104.3 (Glc-C-1), 100.1 (C-6), 94.8 (C-8), 78.6 (Glc-C-5), 78.2 (Glc-C-3), 75.9 (Glc-C-2), 71.5 (Glc-C-4), 62.8 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 1 为山柰酚 3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 2: 黄色粉末(甲醇), 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁。ESI-MS *m/z*: 447.4 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.08 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.13 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Gal-H-1"), 3.43~3.82 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.8 (C-4), 166.2 (C-7), 163.2 (C-5), 161.8 (C-4'), 159.2 (C-2), 158.6 (C-9), 135.7 (C-3), 132.5 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 116.3 (C-3', 5'), 105.8 (C-10), 105.2 (Gal-C-1), 99.9 (C-6), 94.9 (C-8), 77.3 (Gal-C-5), 75.2 (Gal-C-3), 73.2 (Gal-C-2), 70.2 (Gal-C-4), 62.1 (Gal-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[10]。故鉴定化合物 2 为山柰酚 3-*O*- β -*D*-吡喃半乳糖苷。

化合物 3: 淡黄色粉末(甲醇), 分子式为 C₂₇H₃₀O₁₅。ESI-MS *m/z*: 593.8 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.09 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, brs, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 5.03 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Gal-H-1), 4.52 (1H, s, Rha-H-1), 3.72 (1H, dd, *J* =

5.6, 10.4 Hz, Gal-H-6), 3.39 (1H, dd, $J = 6.4$, 10.4 Hz, Gal-H-6), 1.18 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6), 3.49~3.81 (8H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.7 (C-4), 166.2 (C-7), 163.1 (C-5), 161.7 (C-4'), 159.5 (C-9), 158.7 (C-2), 135.9 (C-3), 132.6 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 116.3 (C-3', 5'), 105.7 (C-10), 105.7 (Gal-C-1), 102.1 (Rha-C-1), 100.2 (C-6), 95.1 (C-8), 75.5 (Gal-C-5), 75.1 (Gal-C-3), 74.0 (Rha-C-4), 73.1 (Rha-C-2), 72.4 (Rha-C-3), 72.2 (Gal-C-2), 70.3 (Gal-C-4), 69.9 (Rha-C-5), 67.6 (Gal-C-6), 18.1 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为山柰酚 3-*O*-洋槐糖苷。

化合物 **4**: 淡黄色针晶 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ 。ESI-MS m/z : 593.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.05 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.90 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.40 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.12 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, Glc-H-1), 4.51 (1H, s, Rha-H-1), 3.80 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, Glc-H-6), 3.39 (1H, dd, $J = 5.2$, 10.8 Hz, Glc-H-6), 1.11 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, Rha-H-6), 3.26~3.63 (8H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (C-4), 166.0 (C-7), 163.0 (C-5), 161.5 (C-4'), 159.4 (C-9), 158.5 (C-2), 135.5 (C-3), 132.4 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 105.7 (C-10), 104.6 (Glc-C-1), 102.4 (Rha-C-1), 100.0 (C-6), 94.9 (C-8), 78.1 (Glc-C-3), 77.2 (Glc-C-5), 75.8 (Glc-C-2), 73.9 (Rha-C-4), 72.3 (Rha-C-3), 72.1 (Rha-C-2), 71.4 (Glc-C-4), 69.7 (Rha-C-5), 68.6 (Glc-C-6), 17.9 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚 3-*O*-芸香糖苷。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_8$ 。ESI-MS m/z : 387.5 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.97 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 5.86 (1H, s, H-4), 5.72 (1H, dd, $J = 15.6$, 7.2 Hz, H-8), 4.53 (1H, m, H-9), 4.26 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc-H-1'), 2.60 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-2), 2.16 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-2), 1.94 (3H, d, $J = 1.6$ Hz, H-13), 1.28 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 1.01 (3H, s, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 201.4 (C-3), 167.2 (C-5), 133.9 (C-7), 133.8 (C-8), 127.3 (C-4), 101.4 (Glc-C-1), 80.1 (C-6), 78.5 (Glc-C-5), 78.3 (Glc-C-3), 75.1 (C-9), 74.8 (Glc-C-2), 71.8 (Glc-C-4), 63.0 (Glc-C-6), 50.9 (C-2), 42.6 (C-1), 24.9 (C-12),

23.6 (C-11), 22.4 (C-10), 19.7 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 (6*S*,9*S*)-长寿花糖苷。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。ESI-MS m/z : 179.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.09 (1H, brs, 1-OH), 7.57 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.54 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.79 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 6.39 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.69 (3H, s, 9-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 170.0 (C-9), 159.9 (C-4), 144.7 (C-7), 130.3 (C-2, 6), 125.0 (C-1), 115.7 (C-3, 5), 113.8 (C-8), 51.2 (9-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为反式对羟基肉桂酸甲酯。

化合物 **7**: 黄色油状物质 (氯仿-甲醇), 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ 。ESI-MS m/z : 151.2 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.70 (1H, s, -CHO), 3.81 (3H, s, -OCH₃), 7.37 (1H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.33 (1H, brs, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 190.5 (-CHO), 154.8 (C-3), 148.5 (C-4), 127.5 (C-1), 126.6 (C-6), 115.6 (C-5), 110.4 (C-2), 55.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 与香草醛对照品共薄层, 其 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **7** 为香草醛。

化合物 **8**: 淡黄色粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.46 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.90 (1H, dd, $J = 8.0$, 2.0 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.25 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 与咖啡酸对照品共薄层, 其 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **8** 为咖啡酸。

化合物 **9**: 白色针晶 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (1H, brs, H-2), 7.43 (1H, dd, $J = 8.0$, 2.0 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 与原儿茶酸对照品共薄层, 其 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **9** 为原儿茶酸。

化合物 **10**: 白色针晶 (氯仿), 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 。ESI-MS m/z : 415.6 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.33 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-26), 0.84 (3H, m, H-21), 0.81 (6H, m, H-29), 0.67 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-18)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 与 β -谷甾醇对照品共薄层, 其 R_f 值

一致, 故鉴定化合物 **10** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 付小梅, 赖学文, 葛菲, 等. 中药栀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] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版, 1999.
- [4] 梁惠玲, 郑惠兰, 陈泗英. 黄栀子花中的色素 [J]. 云南植物研究, 1991(1): 95-96.
- [5] 宋家玲, 杨永建, 戚欢阳, 等. 栀子花化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(5): 752-755.
- [6] Song J L, Wang R, Shi Y P, *et al.* Iridoids from the flowers of *Gardenia jasminoides* Ellis and their chemotaxonomic significance [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2014, 56(5): 267-270.
- [7] Ragasa C Y, Pimenta L N, Rideout J A. Iridoids from *Gardenia jasminoides* [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(12): 1078-1084.
- [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] Feng W S, Hao Z Y, Zheng X K, *et al.* Chemical constituents from leaves of *Celastrus gemmatus* Loes [J]. *Acta Pharm Sin*, 2007, 42(6): 625-630.
- [10] 高慧媛, 隋安丽, 陈艺虹, 等. 中药黄独的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(3): 178-180.
- [11] Hou W C, Lin R D, Lee T H, *et al.* The phenolic constituents and free radical scavenging activities of *Gynura formosana* Kiamra [J]. *Sci Food Agric*, 2005, 85(4): 615-621.
- [12] 李干鹏, 杨丽娟, 赵静峰, 等. 滇黔野桐的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(6): 804-806.
- [13] 常忠义, 龚维红. 丽江蚤缀的化学成分 [J]. 广西植物, 2005, 25(3): 278-280.
- [14] 左文健, 陈惠琴, 李晓东, 等. 苦丁茶叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(1): 18-20.
- [15] 张翠, 刘占云, 於洪建, 等. 黑豆种皮的酚酸类成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3440-3443.
- [16] Zhang Q J, Yang X S, Zhu H Y, *et al.* Chemical constituents of *Glechome Longituba* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2006, 18(1): 55-57.