

水栀子中酚性成分研究

曹彦刚^{1,3}, 郑晓珂^{2,3}, 齐 曼^{2,3}, 李 方^{2,3}, 任英杰^{2,3}, 郭孟焕^{2,3}, 匡海学¹, 冯卫生^{2,3*}

1. 黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040

2. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

3. 呼吸疾病诊疗与新药研发河南省协同创新中心, 河南 郑州 450046

摘要: 目的 研究水栀子 *Gardenia jasminosides* var. *radicans* 的酚性成分。方法 采用硅胶、Toyopearl HW-40、Sephadex LH-20、MCI gel CHP-20、ODS 柱色谱法及制备液相进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从水栀子醋酸乙酯部位分离得到 17 个酚性化合物, 分别鉴定为 3,3',5'-trimethoxy-9,9'-epoxylignane-4,4'-diol (1)、3,4-二香草酰基四氢呋喃 (2)、marphenol C (3)、芥子醛 (4)、对羟基肉桂酸 (5)、异阿魏酸 (6)、咖啡酸 (7)、异秦皮啶 (8)、异茛菪内酯 (9)、6-甲氧基-7-羟基香豆素 (10)、6,7-二羟基香豆素 (11)、丁香酸 (12)、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸 (13)、3,4-二羟基苯甲酸 (14)、对羟基苯甲酸 (15)、没食子酸-3-甲基醚 (16)、没食子酸 (17)。结论 以上化合物均为首次从水栀子中分离得到。

关键词: 水栀子; 酚性成分; 3,4-二香草酰基四氢呋喃; 芥子醛; 异秦皮啶

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)22-4615-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.22.004

Phenolic constituents from fruit of *Gardenia jasminosides* var. *radicans*

CAO Yan-gang^{1,3}, ZHENG Xiao-ke^{2,3}, QI Man^{2,3}, LI Fang^{2,3}, REN Ying-jie^{2,3}, GUO Meng-huan^{2,3}, KUANG Hai-xue¹, FENG Wei-sheng^{2,3}

1. College of Pharmacy, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China

2. College of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

3. Collaborative Innovation Center for Respiratory Disease Diagnosis and Treatment and Chinese Medicine Development of Henan Province, Zhengzhou 450046, China

Abstract: Objective To investigate the phenolic constituents in the fruit of *Gardenia jasminosides* var. *radicans*. **Methods** The phenolic constituents were isolated and identified by chromatography on silica gel, Toyopearl HW-40, Sephadex LH-20, MCI gel CHP-20, ODS, and RP-HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Seventeen compounds were isolated from 50% aqueous acetone extract from the fruit of *Gardenia jasminosides* var. *radicans* and identified as 3,3',5'-trimethoxy-9,9'-epoxylignane-4,4'-diol (1), 3,4-divanillyltetrahydrofuran (2), marphenol C (3), sinapaldehyde (4), hydroxycinnamic acid (5), isoferulic acid (6), caffeic acid (7), isofraxidin (8), isoscopoletin (9), 6-methoxy-7-hydroxycoumarin (10), 6,7-dihydroxycoumarin (11), syringic acid (12), 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid (13), 3,4-dihydroxybenzoic acid (14), *p*-hydroxybenzoate (15), 4,5-dihydroxy-3-methoxy-benzoic acid (16), and gallic acid (17). **Conclusion** All 17 compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Gardenia jasminosides* Ellis var. *radicans* (Thunb.) Makino; phenolic constituents; 3,4-divanillyltetrahydrofuran; sinapaldehyde; isofraxidin

收稿日期: 2017-06-19

基金项目: 教育部科学技术研究重点资助项目 (DF2003078)

作者简介: 曹彦刚 (1987—), 男, 河南郑州人, 博士研究生, 主要从事中药药效物质基础研究。

Tel: 13939059797 E-mail: caoyangang1987@126.com

*通信作者 冯卫生 (1960—), 男, 博士, 二级教授, 博士生导师, 主要从事中药药效物质基础研究。

Tel/Fax: (0371)60190296 E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

水栀子为茜草科 (Rubiaceae) 栀子属植物水栀子 *Gardenia jasminosides* Ellis var. *radicans* (Thunb.) Makino 的干燥成熟果实。水栀子为栀子 *Gardenia jasminosides* Ellis 的 1 个变种, 在我国长江以南大部分省区均有分布和人工栽培, 主产于江西、湖南、湖北、浙江、福建、四川等省。水栀子是一种较为理想的天然色素原料, 具有着色好、安全性高等优点, 是近几年来世界流行的新型天然色素, 被广泛应用于食品、医药、化妆品等领域。现代药理学研究表明, 水栀子具有解热、降温、抗炎、致泻的作用^[1]。迄今为止, 有关栀子属其他植物的化学成分研究比较透彻, 但对于水栀子的研究却鲜有报道。为探索水栀子中所含活性成分, 扩大药用植物资源, 本课题组对采自河南省唐河县的水栀子进行系统的化学成分研究, 从中分离得到 17 个酚性化合物, 分别鉴定为 3,3',5-trimethoxy-9,9'-epoxylignane-4,4'-diol (1)、3,4-二香草酰基四氢呋喃 (3,4-divanillyltetrahydrofuran, 2)、marphenol C (3)、芥子醛 (sinapaldehyde, 4)、对羟基肉桂酸 (hydroxycinnamic acid, 5)、异阿魏酸 (isoferulic acid, 6)、咖啡酸 (caffeic acid, 7)、异秦皮啉 (isofraxidin, 8)、异茛菪内酯 (isoscopoletin, 9)、6-甲氧基-7-羟基香豆素 (6-methoxy-7-hydroxycoumarin, 10)、6,7-二羟基香豆素 (6,7-dihydroxycoumarin, 11)、丁香酸 (syringic acid, 12)、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸 (3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid, 13)、3,4-二羟基苯甲酸 (3,4-dihydroxybenzoic acid, 14)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoate, 15)、没食子酸-3-甲基醚 (4,5-dihydroxy-3-methoxybenzoic acid, 16) 和没食子酸 (gallic acid, 17)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司), N-1100 型旋转蒸发仪 (上海爱朗仪器有限公司), A-1000S 型水流抽气机 (上海爱朗仪器有限公司), N-1111 型冷冻水循环装置 (上海爱朗仪器有限公司), 赛谱锐思 LC50 型高压制备液相色谱仪 (赛谱锐思北京科技有限公司), UV200 型紫外检测器, YMC-Pack ODS-A 色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μm, 日本 YMC 有限公司)。柱色谱填料 MCI gel CHP-20 (日本三菱化学公司), Toyopearl HW-40 (日本 TOSOH 公司), Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司), 柱色谱所用硅胶 H (160~

200 目, 青岛海洋化工厂), 薄层色谱硅胶 (颗粒范围 10~40 μm, 青岛海洋化工厂), 以 0.7% CMC-Na 制板, 阴干, 105 °C 活化 0.5 h, 其他试剂均为分析纯或优级纯。

水栀子于 2016 年 1 月采自河南省唐河县, 经河南中医药大学陈随清教授鉴定为茜草科栀子属植物水栀子 *Gardenia jasminosides* Ellis var. *radicans* (Thunb.) Makino 的干燥成熟果实, 凭证标本 (20160109) 保存于河南中医药大学中药化学实验室。

2 提取与分离

干燥水栀子 (9.8 kg) 用 50% 含水丙酮组织破碎提取 3 次, 滤过, 合并提取液, 然后低温减压浓缩得到总浸膏 2.3 kg。浸膏加 8 L 水混悬, 依次用石油醚 (5×8 L)、醋酸乙酯 (5×8 L)、水饱和正丁醇 (5×8 L) 萃取, 减压浓缩后得到石油醚萃取部位 (104.8 g)、醋酸乙酯萃取部位 (199.1 g)、正丁醇萃取部位 (650.2 g)。醋酸乙酯部位经硅胶柱 (100~200 目) 色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 薄层检识合并后得到 8 个流分 A1~A8。A3 (34.2 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (100:1→1:1) 梯度洗脱, 得到 10 个亚流分段 A3-1~A3-10。A3-9 (1.3 g) 经 Toyopearl HW-40C 柱, 甲醇洗脱得到 5 个亚流分段 A3-9-1~A3-9-5。A3-9-4 (47.2 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 60:40) 制备得到化合物 2 (3.68 mg)、4 (1.15 mg)、9 (2.39 mg)、10 (1.98 mg)。A3-9-5 (40.1 mg) 经制备液相 (甲醇-水 35:65) 制备得到化合物 3 (27.15 mg)。A3-10 (3.7 g) 经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇-水 (70:30) 洗脱得到 4 个亚流分段 A3-10-1~A3-10-4。A3-10-2 (38.8 mg) 经制备液相 (甲醇-水 50:50) 制备得到化合物 1 (1.35 mg)、8 (1.46 mg)。A4 (21.0 g) 经 MCI gel CHP-20 柱, 甲醇-水 (80:20→100:0) 梯度洗脱得到 6 个亚流分段 A4-1~A4-6。A4-1 (12.6 g) 经 ODS 中压柱, 甲醇-水 (30:70→100:0) 梯度洗脱, 得到 4 个亚流分段 A4-1-1~A4-1-4。A4-1-1 (7.5 g) 再经 ODS 中压柱, 甲醇-水 (10:90→100:0) 梯度洗脱, 得到 15 个亚流分段 A4-1-1-1~A4-1-1-15。A4-1-1-3 (539.24 mg) 经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇-水 (30:70) 洗脱得到 7 个亚流分段 A4-1-1-3-1~A4-1-1-3-7。A4-1-1-3-7 经制备液相 (甲醇-水 25:75) 得到化合物 13 (5.31 mg)、15 (8.69 mg)。A4-1-1-5 (213.06 mg) 经 Toyopearl HW-40C 柱, 甲醇-水 (30:70)

洗脱, 得到7个亚流分段 A4-1-1-5-1~A4-1-1-5-7。A4-1-1-5-6 (8.20 mg) 经制备液相 (甲醇-水 35:65) 得到化合物 **16** (1.79 mg)。A4-1-1-6 (492.92 mg) 经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇-水 (30:70) 洗脱得到 5 个亚流分段 A4-1-1-6-1~A4-1-1-6-5。A4-1-1-6-4 (38.68 mg) 经制备液相 (甲醇-水 30:70) 得到化合物 **12** (7.43 mg)。A4-1-1-6-5 (90.03 mg) 经制备液相 (甲醇-水 30:70) 得到化合物 **7** (6.32 mg)、**11** (7.96 mg)。A4-1-1-9 (199.01 mg) 经制备液相 (甲醇-水 20:80) 得到化合物 **6** (7.47 mg)。A4-1-2 (1.0 g) 经硅胶柱石油醚-醋酸乙酯 (16:1→1:1) 梯度洗脱得到 7 个亚流分段 A4-1-2-1~A4-1-2-7。A4-1-2-6 (18.23 mg) 经制备液相 (甲醇-水 27:63) 得到化合物 **5** (4.86 mg)。A4-3 (1.7 g) 经硅胶柱二氯甲烷-甲醇 (50:1→1:1) 梯度洗脱, 得到 5 个亚流分段 A4-3-1~A4-3-5。A4-3-1 (637.08 mg) 经硅胶柱, 二氯甲烷-甲醇 (80:1→50:1) 梯度洗脱得到 4 个亚流分段 A4-3-1-1~A4-3-1-4。A4-3-1-2 (17.34 mg) 经制备液相 (甲醇-水 30:70) 得到化合物 **14** (1.46 mg)。A5 (12.2 g) 经中压 ODS 柱, 甲醇-水 (10:90→100:0) 梯度洗脱, 得到 36 个亚流分段 A5-1~A5-36。A5-7 (45.09 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 13:87) 得到化合物 **17** (2.89 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 373 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{21}H_{26}O_6$ 。 $[\alpha]_D^{25} -34.2^\circ$ (c 0.03, $CHCl_3$)。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.57 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.48 (1H, brs, H-2'), 6.24 (2H, brs, H-2, 6), 3.93 (1H, overlapped, H-9a), 3.92 (1H, overlapped, H-9'a), 3.83 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.52 (1H, overlapped, H-9b), 3.51 (1H, overlapped, H-9'b), 2.61~2.50 (4H, overlapped, H-7, 7'), 2.15 (2H, overlapped, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 146.9 (C-3, 5), 146.4 (C-3'), 143.9 (C-4'), 133.0 (C-4), 132.3 (C-1), 131.5 (C-1'), 121.3 (C-6'), 114.1 (C-5'), 111.0 (C-2'), 105.2 (C-2, 6), 73.3 (C-9'), 73.2 (C-9), 56.2 (3, 5-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃), 46.4 (C-8, 8'), 39.8 (C-7'), 39.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[2], 故鉴定化合物 **1** 为 3,3',5-trimethoxy-9,9'-epoxylignane-4,4'-diol。

化合物 **2**: 白色粉末, 三氯化铁反应阳性。

ESI-MS m/z : 343 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.78 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6, 6'), 6.56 (2H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-5, 5'), 6.49 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2, 2'), 3.90 (2H, dd, $J = 8.6, 6.6$ Hz, H-9a, 9'a), 3.82 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.52 (2H, dd, $J = 8.6, 5.7$ Hz, H-9b, 9'b), 2.57 (2H, m, $J = 13.7, 6.6$ Hz, H-7a, 7'a), 2.51 (2H, dd, $J = 13.7, 7.8$ Hz, H-7b, 7'b), 2.15 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 146.4 (C-2, 2'), 143.9 (C-4, 4'), 132.2 (C-1, 1'), 121.3 (C-6, 6'), 114.1 (C-5, 5'), 111.0 (C-2, 2'), 73.2 (C-9, 9'), 55.7 (3, 3'-OCH₃), 46.4 (C-8, 8'), 39.1 (C-7, 7')。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为 3,4-二香草酰基四氢呋喃。

化合物 **3**: 白色粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{13}H_{18}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 7.25 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.14 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.02 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 4.81 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 4.46~4.30 (4H, overlapped, H-7', 9'), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃), 3.61 (1H, m, H-8'), 3.21 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 179.0 (C-9), 149.0 (C-3), 148.4 (C-4), 131.2 (C-1), 119.8 (C-6), 116.5 (C-5), 110.9 (C-2), 86.7 (C-7), 70.4 (C-9'), 70.3 (C-7'), 56.0 (-OCH₃), 48.6 (C-8), 46.7 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为 marphenol C。

化合物 **4**: 黄色粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 207 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{11}H_{12}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.57 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9), 7.58 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 6.99 (2H, brs, H-2, 6), 6.67 (1H, dd, $J = 15.7, 7.8$ Hz, H-8), 3.89 (3H, s, 3, 5-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 196.1 (C-9), 156.5 (C-8), 149.6 (C-3, 5), 140.8 (C-4), 127.1 (C-7), 126.5 (C-1), 107.6 (C-2, 6), 56.9 (3, 5-OCH₃)。以上报道与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为芥子醛。

化合物 **5**: 白色羽状结晶 (甲醇), 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 163 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_9H_8O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.69 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.44 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.80 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 6.27 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 171.0 (C-9), 161.2 (C-4), 146.6 (C-7), 131.1 (C-2, 6), 127.2 (C-1), 116.8 (C-3, 5), 115.7 (C-8)。以上数据与文献报

道^[6]基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为对羟基肉桂酸。

化合物 **6**: 白色粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 193 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.59 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.16 (1H, brs, H-2), 7.05 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.80 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.30 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 3.88 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 171.0 (C-9), 150.5 (C-4), 149.4 (C-3), 146.9 (C-7), 127.8 (C-1), 124.0 (C-8), 116.5 (C-6), 115.9 (C-5), 111.7 (C-2), 56.4 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为异阿魏酸。

化合物 **7**: 白色针晶 (甲醇), 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 179 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_9H_8O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.40 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.01 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.16 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 167.9 (C-9), 148.1 (C-4), 145.6 (C-3), 144.6 (C-7), 125.7 (C-1), 121.2 (C-5), 115.8 (C-2), 115.2 (C-6), 114.7 (C-8)。以上数据与文献报道^[8]基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为咖啡酸。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 223 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{11}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 6.92 (1H, s, H-5), 6.22 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 8-OCH₃), 3.90 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 163.4 (C-2), 147.5 (C-6), 146.5 (C-4), 145.8 (C-9), 144.7 (C-7), 136.3 (C-8), 112.9 (C-3), 112.2 (C-10), 105.1 (C-5), 61.7 (8-OCH₃), 56.9 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 6,8-二甲氧基-7-羟基香豆素, 即异秦皮啶。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 191 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{10}H_8O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.84 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 7.09 (1H, s, H-8), 6.76 (1H, s, H-5), 6.19 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 164.1 (C-2), 153.0 (C-7), 151.4 (C-9), 147.1 (C-6), 146.1 (C-4), 112.6 (C-10), 112.5 (C-5), 109.9 (C-3), 104.0 (C-8), 56.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为异茛菪内酯。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 191 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{10}H_8O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 7.11 (1H, s, H-5), 6.76 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.90 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 164.1 (C-2), 153.2 (C-7), 151.5 (C-9), 147.2 (C-6), 146.1 (C-4), 112.5 (C-3, 10), 109.9 (C-5), 104.0 (C-8), 56.8 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 6-甲氧基-7-羟基香豆素。

化合物 **11**: 无色针状结晶 (甲醇), 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 177 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_9H_6O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.77 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 6.93 (1H, s, H-8), 6.74 (1H, s, H-5), 6.16 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 164.3 (C-2), 152.0 (C-9), 150.5 (C-7), 146.1 (C-6), 144.5 (C-4), 113.0 (C-3), 112.8 (C-5), 112.5 (C-10), 103.6 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 6,7-二羟基香豆素。

化合物 **12**: 无色针状结晶 (甲醇), 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 197 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_9H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.31 (2H, s, H-2, 6), 3.86 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.9 (-COOH), 148.8 (C3, 5), 141.7 (C-4), 121.8 (C-1), 108.3 (C-2, 6), 56.7 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为丁香酸。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 167 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_8H_8O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.55 (1H, brs, H-2), 7.54 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 6.82 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 3.88 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 167.3 (-COOH), 151.1 (C-4), 147.5 (C-3), 125.3 (C-6), 121.8 (C-1), 115.8 (C-2), 113.8 (C-5), 56.4 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为 3-羟基-4-甲氧基-苯甲酸。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 153 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_7H_6O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.43 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.3 (-COOH), 151.5 (C-4), 145.9 (C-3), 123.9 (C-6), 123.0 (C-1), 117.7 (C-5), 115.8 (C-2)。以

上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 **15**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 137 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_7H_6O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.3 (-COOH), 163.4 (C-4), 133.0 (C-2, 6), 122.7 (C-1), 116.0 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **16**: 白色针状结晶 (甲醇), 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 183 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_8H_8O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.18 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 6), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.0 (C-7), 149.0 (C-3), 146.2 (C-5), 141.7 (C-4), 122.1 (C-1), 112.2 (C-6), 106.3 (C-2), 56.6 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为没食子酸-3-甲基醚。

化合物 **17**: 无色针状结晶 (甲醇), 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 169 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_7H_6O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (2H, brs, H-2, 6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.4 (-COOH), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 122.0 (C-1), 110.3 (C-2, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **17** 为没食子酸。

参考文献

- [1] 刘知远, 吴安. 浅谈栀子与水栀子的异同点 [J]. 海峡药学, 2012, 24(9): 31-33.
- [2] Wukirsari T, Nishiwaki H, Hasebe A, et al. First discovery of insecticidal activity of 9, 9'-epoxylignane and dihydroguaiaretic acid against houseflies and the structure-activity relationship [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(18): 4318-4325.
- [3] Pan H F, Lundgren L N. Phenolic extractives from root bark of *Picea Abies* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(6): 1423-1428.
- [4] Yang G Y, Wang R R, Mu H X, et al. Dibenzocyclooctadiene lignans and norlignans from fruits of *Schisandra wilsoniana* [J]. *J Nat Prod*, 2013, 76(2): 250-255.
- [5] 丁林芬, 王海根, 王扣, 等. 香果树化学成分的研究 [J]. 中成药, 2016, 38(12): 2610-2614.
- [6] 刘清茹, 李娟, 赵小芳, 等. 芦竹根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(7): 1084-1089.
- [7] Yang X L, Zhang X, Song S J, et al. A new biphenyl from the fermentation broth of plant endophytic fungus *Pestalotiopsis zonata* isolated from *Cyrtotachys lakka* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(2): 101-104.
- [8] 邓雪红, 郑承剑, 吴宇, 等. 爬岩红化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2013, 48(10): 777-781.
- [9] 段营辉, 戴毅, 高昊, 等. 草珊瑚的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 29-32.
- [10] Fu M Q, Xiao G S, Wu J J, et al. Chemical constituents from *Pericarpium Citri Reticulatae* [J]. *Chin Herb Med*, 2017, 9(1): 86-91.
- [11] 王立业, 王乃立, 姚新生. 龙葵中的非皂苷类成分 [J]. 中药材, 2007, 30(7): 792-794.
- [12] 王延亮, 段松冷, 张庆英, 等. 岩木瓜茎干的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 333-336.
- [13] 张爱军, 任凤霞, 赵毅民. 藏药独一味化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 46(2): 102-104.
- [14] 段营辉, 戴毅, 高昊, 等. 草珊瑚的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 29-32.
- [15] 魏小聪, 赵艳敏, 宋光明, 等. 苹果树枝的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(11): 1845-1849.
- [16] 刘华清, 王天麟. 蒲公英水溶性化学成分研究 [J]. 中药材, 37(6): 989-991.
- [17] 董礼, 陈敏, 李梅, 等. 柴胡红景天中一个新甾苷类化合物 [J]. 药学学报, 2009, 44(12): 1383-1386.
- [18] 宋海超, 白埔, 董强, 等. 蒙药森登-4 有效部位化学成分分离与鉴定 (II) [J]. 内蒙古大学学报: 自然科学版, 2015, 46(1): 71-74.