

(1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'), 6.72 (1H, s, H-2), 7.29 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-6), 7.32 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-5, 7), 7.75 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-4, 8).  $^{13}\text{C}$  NMR (Py- $d_5$ )  $\delta$  118.63 (C-1), 67.79 (C-2), 134.67 (C-3), 129.09 (C-4, C-8), 127.99 (C-5, C-7), 129.76 (C-6), 105.47 (C-1'), 74.44 (C-2'), 77.96 (C-3'), 71.30 (C-4'), 78.20 (C-5'), 69.82 (C-6'), 102.42 (C-1''), 75.17 (C-2''), 77.78 (C-3''), 71.47 (C-4''), 78.20 (C-5''), 62.72 (C-6'').

## 2 讨论

*D*-苦杏仁苷是一种重要的氰苷类化合物,具有祛痰镇咳等功效,主要存在于中药桃仁和杏仁中。其异构体是与槐糖结合而不是与龙胆二糖结合,存在于唇形科植物白苏中<sup>[2]</sup>,自然界中不存在 *L*-苦杏仁苷。文献报道<sup>[3]</sup> *D*-苦杏仁苷在碱性条件下稳定性较差,可发生差向异构。作者测定了补阳还五汤及桃仁单味药水煎液的酸碱度,结果表明它们均为中性,从而排除了由于碱性溶液环境导致异构的可能。*D*-苦杏仁苷在 100℃水中回流稳定,排除了水本身的溶

剂效应。桃仁单味药水煎煮结果与复方相同,均为 *D*和 *L* 差向异构体共存,95%乙醇回流仅得到 *D*-苦杏仁苷。以上事实说明桃仁中原本存在的是 *D*-苦杏仁苷,其差向异构体的出现是由于高温水环境下桃仁中物质相互作用的结果,非水及溶液 pH 效应,且与补阳还五汤中其它单味药的存在无明显相关性。*L*-苦杏仁苷是复方中的桃仁由于水煎煮而产生的新化合物。这一结论可推广到含桃仁的其它中药复方。也就是说在含桃仁的中药复方中,如桃红四物汤等,其苦杏仁苷的存在方式均为 *D*和 *L* 差向异构体共存,且它们的比例约为 1:1。有关 *D*和 *L* 苦杏仁苷的药理活性差异值得深入研究。作者曾试图用高效液相色谱对其进行拆分但未获成功。

## 参考文献:

- [1] Sadtler Research Laboratories Inc. Sadtler Standard  $^{13}\text{C}$  NMR spectra [M]. 14458C.
- [2] 孙文基,绳金房.天然活性成分简明手册[M].北京:中国医药科技出版社,1998.
- [3] 徐任生.天然产物化学[M].北京:科学出版社,1997.

# 红直獐牙菜的苷类成分

李玉林, 晨旭, 刘健全, 胡凤祖, 廖志新

(中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001)

**摘要:**目的 研究红直獐牙菜的苷类成分。方法 采用硅胶柱层析分离和 Sephadex LH20 纯化, 经理化性质和波谱分析鉴定其化学结构。结果 从红直獐牙菜的水溶性部分得到 7 个化合物, 他们分别为 8- $O\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖-1, 5-二羟基-3-甲氧基吡酮 (I)、8- $O\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖-1, 3, 5-三羟基吡酮 (II)、1- $O\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖-3, 7, 8-三羟基吡酮 (III)、异荭草苷 (IV)、落干酸 (V)、龙胆苦苷 (VI) 和  $\beta$ -龙胆二糖 (VII)。结论 化合物 III、IV、V 和 VII 为首次从该植物中分得。

**关键词:** 红直獐牙菜; 吡酮苷; C-苷黄酮; 环烯醚萜苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)02-0104-03

## Glycosides from *Swertia erythrosticta*

LI Yu-lin, DING Chen-xu, LIU Jian-quan, HU Feng-zu, LIAO Zhi-xin

(Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining Qinghai 810001, China)

**Abstract** Object To study the glycosides from *Swertia erythrosticta* Maxim.. **Methods** The glycosides were isolated on silica gel column and purified by Sephadex LH20, their structures were identified by spectral data and chemical properties. **Results** Seven compounds were obtained from aqueous extract and identified as swertianolin (I), norswertianolin (II), norswertiaoglucoside (III), isoorientin (IV), loganic acid (V), gentiopicroside (VI) and  $\beta$ -gentiobiose (VII). **Conclusion** Compounds III, IV,

收稿日期: 2001-05-08

基金项目: 中国科学院、中共中央组织部“西部之光”人才培养计划资助项目

作者简介: 李玉林 (1970-), 男, 中国科学院西北高原生物研究所藏药现代化研究中心助理研究员, 在职硕士生, 1992年毕业于中山大学化学系化学专业, 2001年攻读中国农业大学应用化学学院农药专业在职硕士研究生, 主要从事天然产物化学方面的研究工作。

V, and VII were first obtained from this plant.

**Key words** *Swertia erythrosticta* Maxim.; xanthone glycoside; C-glucosyl flavonoid; secoiridoid glycoside

红直獐牙菜 *Swertia erythrosticta* Maxim. 为龙胆科獐牙菜属植物,生长于海拔 2 700~ 3 200 m 的林缘、水边、山坡,产于四川、云南、青海、甘肃等地,全草入药可治肺炎、黄疸和咽喉肿痛等症。胡伯林等对其化学成分已进行过研究,从中分离得到 6 种游离呋酮和 2 种呋酮苷类成分<sup>[1,2]</sup>。为扩大青藏高原龙胆科植物中具有抗肝、胆疾病活性的植物药源,寻找“藏茵陈”的代用品,我们对红直獐牙菜的苷类成分做了进一步的研究,除已得到过的两种呋酮苷: 8-*O*-β-D-吡喃葡萄糖-1, 5-二羟基-3-甲氧基呋酮 (swertianolin, I) 和 8-*O*-β-D-吡喃葡萄糖-1, 3, 5-三羟基呋酮 (norswertianolin, II) 外<sup>[2]</sup>, 从中又得到 5 种苷类成分,其中一种呋酮成分: 1-*O*-β-D-吡喃葡萄糖-3, 7, 8-三羟基呋酮 (norswertianoligluconide, III), 一种 C-苷黄酮: 异荭草苷 (isoorientin, IV), 两种环烯醚萜苷: 落干酸 (loganic acid V) 和龙胆苦苷 (gentiopicric acid, VI), 另外还得到一个二糖: β-龙胆二糖 (β-gentiobiose, VII)。红直獐牙菜中呋酮类成分含量较高,且主要为 1, 3, 5, 6 和 1, 3, 7, 8 四氧型呋酮及其葡萄糖苷,该类成分对中枢神经系统有抑制作用,同时具抗惊厥作用<sup>[3]</sup>。另有文献<sup>[4]</sup>报道产于云南丽江的红直獐牙菜中 3 种苦味苷 (獐牙菜苦苷、当药苷、龙胆苦苷) 含量也较高,且植物质量好,资源丰富,值得进一步开发利用。

### 1 仪器与试剂

XRC-1 型微量熔点仪 (温度计未校正), Nicolet 5-DX FT-IR 红外光谱仪 (KBr 压片), Bruker AM400 核磁共振仪 (TMS 为内标), ZAB-HS 质谱仪。柱层析 (100~ 200 目, 200~ 300 目) 和薄层层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH20 为瑞典 Pharmacia 公司生产, AB-8 大孔吸附树脂为南开大学化工厂生产, 化学试剂均为分析纯。红直獐牙菜于 1999 年 9 月采自青海省互助北山国家森林公园区。

### 2 提取与分离

红直獐牙菜全草 7.5 kg, 用 90% 以上乙醇回流提取 3 次, 每次 4 h, 合并提取液, 回收乙醇, 得浸膏 1 500 g, 将浸膏热溶于约 3 000 mL 蒸馏水中, 依次用石油醚脱脂、氯仿除苷元, 再将萃取后的水溶液过 AB-8 大孔吸附树脂, 用 90% 的乙醇解吸, 回收乙

醇, 得吸附物 89 g。将吸附物 89 g 用 100~ 200 目硅胶进行分离 (氯仿-甲醇梯度洗脱), 得若干小部分洗脱物, 再将各小部分用 200~ 300 目硅胶细分 (洗脱剂: 氯仿-甲醇, 乙酸乙酯-甲醇), 结合 Sephadex LH20 纯化, 依次得到化合物 I~ VII。

### 3 结构鉴定

化合物 III: 淡黄色结晶性粉末, mp 196 °C~ 198 °C, Molish 反应呈阳性, 三氯化铁反应呈墨绿色, 喷三氯化铝试剂呈亮黄绿色。FABMS (*m/z*): 423 (*M*+1)<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13.17, 9.20 (each 1H, s, 8, 7-OH), 7.18, 6.82 (each 1H, d, *J*= 8.8 Hz, H-6, 5), 6.61, 6.49 (each 1H, d, *J*= 1.8 Hz, H-4, 2), 4.96 (1H, d, *J*= 7.5 Hz, H-1'); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 181.05 (C=O), 164.71 (C-3), 159.80 (C-1), 158.93 (C-4a), 148.08 (C-8), 147.19 (C-4b), 140.13 (C-7), 122.92 (C-6), 108.59 (C-8a), 104.92 (C-5), 103.69 (C-8b), 101.55 (C-1'), 99.93 (C-2), 96.35 (C-4), 77.37 (C-5'), 76.20 (C-3'), 73.33 (C-2'), 69.48 (C-4'), 60.59 (C-6'), 以上数据推定化合物 III 为: 1-*O*-β-D-吡喃葡萄糖-3, 7, 8-三羟基呋酮<sup>[5]</sup>。

化合物 IV: 淡黄色粉末, mp 244 °C~ 246 °C, 盐酸-镁粉反应呈桃红色。FABMS (*m/z*): 449 (*M*+1)<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13.58, 10.62 (each 1H, s, 5, 7-OH), 7.43 (1H, dd, *J*= 8.4 Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, *J*= 2.0 Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, *J*= 8.4 Hz, H-5'), 6.69 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-8), 4.57 (1H, d, *J*= 10.0 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 181.84 (C=O), 163.62 (C-7), 163.19 (C-2), 160.65 (C-9), 156.16 (C-5), 149.64 (C-4'), 145.70 (C-3'), 121.42 (C-1'), 118.94 (C-6'), 116.01 (C-5), 113.29 (C-2'), 108.84 (C-6), 103.39 (C-10), 102.79 (C-3), 93.46 (C-8), 81.53 (C-5''), 78.90 (C-3''), 73.014 (C-1''), 70.58 (C-2''), 70.17 (C-4''), 61.45 (C-6''), 以上数据与文献<sup>[6]</sup>报道的 3', 4', 5, 7-四羟基黄酮-6-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷即异荭草苷一致。

化合物 V: 白色粉末, mp 103 °C~ 104 °C, 味极苦。FABMS (*m/z*): 377 (*M*+1)<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.31 (1H, s, H-3), 5.10 (1H, d, *J*= 5.2 Hz, H-1), 4.49 (1H, d, *J*= 7.7 Hz, H-1'), 3.44 (1H, dd, *J*=

6. 2, 6. 4 Hz, H-7), 2. 97( 1H, s, H-5), 2. 07( 1H, dd, J= 7. 6, 7. 7 Hz, H-9), 1. 82( 1H, m, H-6a), 1. 72( 1H, s, H-6b), 1. 45( 1H, m, H-8), 1. 00( 1H, s, H-10); <sup>13</sup> CNM R(DM SO-d<sub>6</sub>) δ 168. 05( C= O), 150. 06( C-3), 112. 59( C-4), 98. 54( C-1'), 96. 04( C-1), 77. 23( C-5'), 76. 78( C-3'), 73. 16( C-2'), 72. 14( C-7), 70. 11( C-4'), 61. 16( C-6'), 44. 78( C-9), 41. 76( C-6), 40. 51( C-8), 30. 88( C-5), 13. 54( C-10), 以上数据推断该化合物为落干酸(loganic acid)<sup>[7]</sup>。

化合物VI: 淡黄色粉末,味极苦。其 IR,<sup>1</sup> H <sup>13</sup> CNM R数据与文献<sup>[8]</sup>中的龙胆苦苷基本一致,故鉴定VI为龙胆苦苷。

化合物VII: 白色粉末,其 IR,<sup>1</sup> H <sup>13</sup> CNM R数据与文献<sup>[9]</sup>中的β-龙胆二糖基本一致,故鉴定为VII为β-龙胆二糖

参考文献:

[1] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海植物志(第 3卷) [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1996.

[2] 胡伯林,孙洪发,樊淑芬,等. 红直獐牙菜的吡酮成分 [J]. 植物学报, 1992, 34( 11): 886-888.

[3] 谭沛,刘永隆. 植物吡酮苷类化合物 [J]. 天然产物研究与开发, 1995, 7( 1): 45-54.

[4] 高光跃,李鸣,冯毓秀,等. 11种獐牙菜及近缘植物中有效成分的高压液相色谱测定 [J]. 药化学报, 1994, 29( 12): 910-914.

[5] Tomimori T, Yoshizak M, Namba T. Xanthone constituents of the plants of *Swertia* species [J]. Yakugaku Zasshi, 1974, 94( 5): 647-651.

[6] 张聿梅,许旭东,侯翠英,等. 毛獐牙菜化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1996, 21( 2): 103-104.

[7] 纪兰菊,孙洪发,丁经业,等. 青藏高原四种龙胆植物化学成分初步研究 [J]. 高原生物学集刊, 1992, 11: 113-118.

[8] 张颖君,杨崇仁. 藏药黑边假龙胆的化学研究 [J]. 云南植物研究, 1994, 16( 4): 401-406.

[9] 田军,吴凤镔,丘明华,等. 匙叶翼首花的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12( 1): 35-37.

## 镇痛汤活性成分的研究

张勇忠,郑晓珂,冯卫生,冀春茹,毕跃峰  
(河南中医学院,河南 郑州 450008)

摘要: 目的 研究镇痛汤有效部位的化学成分,阐明其产生镇痛疗效作用的物质基础。方法 采用硅胶柱层析结合制备薄层层析,根据化合物性质和光谱数据鉴定结构。结果 从镇痛汤水煎液的氯仿萃取部位分离得到 11个单体化合物,它们分别为紫堇碱(I)、四氢巴马汀(II)、海罂粟碱(III)、四氢黄连碱(IV)、四氢非洲防己碱(V)、氢化小檗碱(VI)、原阿片碱(VII)、α-别隐品碱(VIII)、隐品碱(IX)、苯甲酰新乌头宁(X)、乌头碱(XI)。结论 11种成分均为生物碱类化合物,且为首次从本复方中分到。

关键词: 中药复方;镇痛汤;生物碱

中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253- 2670(2002) 02- 0106- 04

### Chemical constituents of ZHENTONG TANG\*

ZHANG Yong-zhong, ZHENG Xiao-ke, FENG Wei-sheng, JI Chun-tu, BI Yue-feng  
(He'nan College of TCM, Zhengzhou He'nan 450008, China)

**Key words** compound prescription of Chinese materia medica; ZHENTONG TANG; alkaloid

\* ZHENTONG TANG is a compound prescription of Chinese materia medica. It consists of four Chinese materia medica, such as *Rhizoma Cory dalis*, *Radix Aconit Praeparata*, and *Semen Ziziphi Spinosae*, etc.. It has the analgesic effect for the cancer patient.

镇痛汤系我院尚炽昌教授的临床经验方,由元 胡 乌头等 4味中药组成,临床上用于治疗癌症中晚

收稿日期: 2001-05-14  
基金项目: 河南省自然科学基金资助项目( No. 004020700)  
作者简介: 张勇忠( 1970-),男,河南中医学院植化教研室讲师,博士,1990年考入河南中医学院中药系,1994年毕业攻读药物化学专业硕士研究生,1998年考入北京中医药大学攻读博士学位,2001年毕业后从事中药及复方药效物质基础研究,2001年 12月起在北京军事医学科学院六所从事博士后研究 Tel ( 0371) 5680699