

葶叶獐牙菜的化学成分研究

张小龙, 张海涛, 纪兰菊*

中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001

摘要: 目的 研究葶叶獐牙菜 *Swertia phragmitiphylla* 的化学成分。方法 用柱色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱解析鉴定化学结构。结果 从葶叶獐牙菜中分离到 17 个化合物, 鉴定了其中的 9 个化合物, 分别为 β -谷甾醇 (1)、1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基咕吨酮 (2)、1, 3, 8-三羟基-7-甲氧基咕吨酮 (4)、1, 7, 8-三羟基-3-甲氧基咕吨酮 (5)、1, 5, 8-三羟基-3-甲氧基咕吨酮 (6)、1, 3, 5, 8-四羟基咕吨酮 (7)、8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-1, 5-二羟基-3-甲氧基咕吨酮 (8)、8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-1, 3, 5-三羟基咕吨酮 (9)、芒果苷 (10)。其余 8 个还在鉴定中。结论 化合物 1~10 均为首次从该种植物中得到。

关键词: 葶叶獐牙菜; 咕吨酮; 咕吨酮苷; 1, 3, 8-三羟基-7-甲氧基咕吨酮; 1, 3, 5, 8-四羟基咕吨酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)10-1933-03

Chemical constituents of *Swertia phragmitiphylla*

ZHANG Xiao-long, ZHANG Hai-tao, JI Lan-ju

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

Key words: *Swertia phragmitiphylla* T. N. He et S. W. Liu; xanthone; xanthone glucoside; 1, 3, 8-trihydroxy-7-methoxyxanthone; 1, 3, 5, 8-tetrahydroxyxanthone

葶叶獐牙菜 *Swertia phragmitiphylla* T. N. H et S. W. Liu 为龙胆科獐牙菜属植物, 产于我国西藏等地, 为传统藏药, 是民间用于治疗肝炎的草药^[1], 但其化学成分的研究尚未见报道。为了更充分地利用该药用植物的丰富资源, 为其用药提供科学依据, 本实验首次对其化学成分进行了较深入的研究。从葶叶獐牙菜中分离到 17 个化合物, 鉴定了其中的 9 个化合物, 分别为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 1)、1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基咕吨酮 (1, 7-dihydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone, 2)、1, 3, 8-三羟基-7-甲氧基咕吨酮 (1, 3, 8-trihydroxy-7-methoxyxanthone, 4)、1, 7, 8-三羟基-3-甲氧基咕吨酮 (1, 7, 8-trihydroxy-3-methoxyxanthone, 5)、1, 5, 8-三羟基-3-甲氧基咕吨酮 (1, 5, 8-trihydroxy-3-methoxyxanthone, 6)、1, 3, 5, 8-四羟基咕吨酮 (1, 3, 5, 8-tetrahydroxyxanthone, 7)、8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-1, 5-二羟基-3-甲氧基咕吨酮 (8-*O*- β -D-glucopyranosyl-1, 5-dihydroxyxanthone, 8)、8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-1, 3, 5-三羟基咕吨酮 (8-*O*- β -D-glucopyranosyl-1, 3,

5-trihydroxyxanthone, 9)、芒果苷 (mangiferin, 10)。其余 8 个还在结构鉴定中。化合物 1、2、4~10 均为首次从该种植物中得到。

1 仪器与材料

核磁共振 (^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR) 谱仪: Bruker DRX400 型; 显微熔点仪, DMSO- d_6 和 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 薄层硅胶、柱色谱硅胶 100~200、200~300 目购于青岛海洋化工厂, MCI (75~150 μm) 购于 Mitsubishi Chemical; 所有试剂均为分析纯。

葶叶獐牙菜 *Swertia phragmitiphylla* T. N. He et S. W. Liu 于 2007 年采自西藏, 由中国科学院西北高原生物研究所卢学峰研究员鉴定。

2 提取与分离

葶叶獐牙菜全草 2.3 kg 寸断, 用甲醇浸泡 12 h, 加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 冷藏 48 h 后, 离心, 减压回收甲醇得浸膏 2.3 L。将浸膏分散于水中, 以等体积的石油醚、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 得到 4 个部分萃取物, 石油醚部分 15.7 g、醋酸乙酯部分 55.4 g、正丁醇部分 63.8 g、水部分 115.5 g。

收稿日期: 2011-01-28

基金项目: 青海省科技厅重点攻关项目“青海省龙胆科主要药用植物指纹图谱研究”(2004-N-142)

作者简介: 张小龙 (1980—) 女, 陕西人, 在读硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。

*通讯作者 纪兰菊 Tel: (0971)5366052 E-mail: Jilanju@eyou.com

取石油醚部分采用硅胶柱色谱进行分离,依次用石油醚-氯仿(10:0→0:1)梯度洗脱,得化合物**1**、**2**。醋酸乙酯部分用硅胶柱色谱进行分离,依次用石油醚-氯仿(10:0→0:1)梯度洗脱,再用氯仿-甲醇(10:0→0:1)梯度洗脱,得化合物**2**~**6**。正丁醇部分用硅胶柱色谱分离,依次用石油醚-氯仿(10:0→0:1)梯度洗脱,再用氯仿-甲醇(10:0→0:1)梯度洗脱,得化合物**5**~**9**。水部分先用大孔吸附树脂进行粗分,再用半制备高效液相色谱对5%乙醇水溶液洗脱部分和95%乙醇水溶液洗脱部分进行细分,5%乙醇水溶液洗脱部分细分得化合物**10**~**15**,5%乙醇水溶液洗脱部分细分得化合物**16**、**17**。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色无定形粉末,mp 140~141℃。与β-谷甾醇对照品混合熔点不下降。与β-谷甾醇对照品共薄层,在相同R_f值处呈现相同颜色斑点。¹H-NMR数据与文献报道一致^[2],故鉴定化合物**1**为β-谷甾醇。

化合物**2**:黄色针晶(95%乙醇),mp 192~193℃。UV λ_{max}^{MeOH}(nm):237,265,311,374;¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃)、¹³C-NMR(75 MHz, CDCl₃)核磁共振

谱数据见表1、2,与文献报道一致^[3],鉴定化合物**2**为1,7-二羟基-3,8-二甲氧基咕吨酮。

化合物**4**:淡黄色针状结晶(95%乙醇),UV λ_{max}^{MeOH}(nm):237,262,324。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆)、¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*₆)核磁共振谱数据见表1、2,数据与文献报道一致^[3],故鉴定化合物**4**为1,3,8-三羟基-7-甲氧基咕吨酮。

化合物**5**:黄色针状结晶(95%乙醇),mp 226℃,UV λ_{max}^{MeOH}(nm):239,267,312,330。¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃)、¹³C-NMR(75 MHz, CDCl₃)核磁共振谱数据见表1、2,数据与文献报道一致^[4],鉴定化合物**5**为1,7,8-三羟基-3-甲氧基咕吨酮。

化合物**6**:淡黄色粉末(95%乙醇),mp 207~210℃。UV λ_{max}^{MeOH}(nm):229,254,279,334。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆)、¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*₆)核磁共振谱数据见表1、2,数据与文献报道一致^[5-6],鉴定化合物**6**为1,5,8-三羟基-3-甲氧基咕吨酮。

化合物**7**:淡黄色粉末(95%乙醇),mp 260~262℃,UV λ_{max}^{MeOH}(nm):252,274,334。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆)、¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*₆)核磁共振谱数据见表1、2,数据与文献报道一致^[5-6],

表1 化合物**2**、**4**~**9**的¹H-NMR数据
Table 1 ¹H-NMR data of compounds **2** and **4**~**9**

位置	2 **	4 *	5 **	6 *	7 *	8 *	9 *
2	6.35 (d, <i>J</i> = 2.22 Hz)	6.41 (d, <i>J</i> = 2.01 Hz)	6.34 (d, <i>J</i> = 2.01 Hz)	6.37 (d, <i>J</i> = 2.01 Hz)	6.22 (d, <i>J</i> = 2.19 Hz)	6.38 (d, <i>J</i> = 2.19 Hz)	6.18 (d, <i>J</i> = 2.19 Hz)
4	6.38 (d, <i>J</i> = 2.22 Hz)	6.62 (d, <i>J</i> = 2.01 Hz)	6.41 (d, <i>J</i> = 2.01 Hz)	6.58 (d, <i>J</i> = 2.01 Hz)	6.41 (d, <i>J</i> = 2.19 Hz)	6.58 (d, <i>J</i> = 2.19 Hz)	6.38 (d, <i>J</i> = 2.19 Hz)
5	7.18 (d, <i>J</i> = 8.94 Hz)	6.65 (d, <i>J</i> = 8.79 Hz)	6.84 (d, <i>J</i> = 8.79 Hz)				
6	7.36 (d, <i>J</i> = 8.94 Hz)	7.26 (d, <i>J</i> = 8.79 Hz)	7.30 (d, <i>J</i> = 8.79 Hz)	7.29 (d, <i>J</i> = 8.79 Hz)	7.24 (d, <i>J</i> = 8.76 Hz)	7.27 (d, <i>J</i> = 8.97 Hz)	7.25 (d, <i>J</i> = 8.97 Hz)
7				6.89 (d, <i>J</i> = 8.79 Hz)	6.63 (d, <i>J</i> = 8.76 Hz)	7.13 (d, <i>J</i> = 8.97 Hz)	7.12 (d, <i>J</i> = 8.97 Hz)
1'						4.81 (d, <i>J</i> = 7.50 Hz)	4.77 (d, <i>J</i> = 7.50 Hz)
2'						3.2~4.6	3.2~4.6
-OH	13.1 (s)	11.9 (s)	11.9 (s)	11.9 (s)	11.9 (s)	13.1 (s)	13.1 (s)
	—	11.1 (s)	11.8 (s)	11.6 (s)	11.2 (s)	10.0 (s)	11.0 (s)
		9.70 (s)	—	9.37 (s)	11.1 (s)		9.94 (s)
					9.61 (s)		
-OCH ₃	4.05 (s)		3.90 (s)	3.90 (s)		3.89 (s)	
	3.90 (s)						

*溶剂为DMSO-*d*₆, **溶剂为CDCl₃, 表2同

*Solvent is DMSO-*d*₆, **Solvent is CDCl₃, Table 2 is same

表2 化合物2、4~9的¹³C-NMR数据
Table 2 ¹³C-NMR data of compounds 2 and 4-9

位置	2**	4*	5**	6*	7*	8*	9*
C=O	181.1	184.0	184.4	184.2	183.7	181.0	180.7
1	163.6	161.9	161.7	161.8	162.2	162.7	163.0
2	97.4	97.2	97.3	97.1	98.4	97.1	98.2
3	166.8	167.0	167.0	167.0	166.4	166.3	165.5
4	92.7	92.9	93.0	92.7	94.3	92.2	93.5
4a	157.6	157.3	157.6	157.6	137.2	156.4	156.5
4b	147.7	148.0	148.0	147.0	157.4	145.0	144.9
5	113.8	106.0	106.4	140.6	143.2	140.9	141.0
6	125.3	123.8	122.5	124.1	123.6	121.1	121.0
7	146.5	137.4	140.4	107.3	109.4	112.3	112.2
8	150.7	147.1	147.1	147.9	151.8	149.4	149.4
8a	115.6	107.3	107.3	105.9	107.3	111.9	111.8
8b	104.0	102.1	101.9	101.7	101.2	103.1	102.6
OCH ₃	56.6	56.2	55.9	56.2		56.1	
1'						103.5	103.3
2'						73.5	73.5
3'						76.1	76.0
4'						69.7	69.7
5'						77.4	77.4
6'						60.8	60.8

故鉴定化合物7为1, 3, 5, 8-四羟基咕吨酮。

化合物8: 淡黄色粉末(95%乙醇), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 251, 270, 332。 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆)、¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 核磁共振谱数据见表1、2, 数据与文献报道一致^[7], 鉴定化合物8为8-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖-1, 5-二羟基-3-甲氧基咕吨酮。

化合物9: 淡黄色粉末(95%乙醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 252, 275, 334, 390。 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆)、¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 核磁共振谱数据见表1、2, 数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物9为8-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖-1, 3, 5-三羟基咕吨酮。

化合物10: 淡黄色针晶, mp 252~254 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 239, 257, 318, 366。与芒果苷对照品共薄层, 在相同的R_f处呈现相同的斑点。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.36, 6.85, 7.38 (各1H, s) 4.59 (1H, d, *J* = 9.5 Hz), 与芒果苷数据一致^[9-10], 故鉴定化合物10为芒果苷。

参考文献

[1] 杨永昌. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991.

- [2] 艾凤伟, 张 嵩, 马英丽, 等. 白附子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 201-203.
- [3] 纪兰菊, 丁经业, 孙洪发, 等. 细萼扁蕾的化学成分研究 [J]. 植物学报, 1992, 34(3): 203-207.
- [4] 孙洪发, 丁经业. 川西獐牙菜中咕吨酮成分的分离与鉴定 [J]. 植物学报, 1981, 23(6): 464-469.
- [5] Sakamoto I, Tanaka T, Tanaka O, *et al.* Xanthone glucosides of *Swertia japonica* Makino and a related plant: Structure of a new glucoside, isoswertianolin and structure revision of swertianolin and norswertianolin [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(11): 4088-4091.
- [6] 谭 沛, 刘永隆, 侯翠英. 紫红獐牙菜中紫葳的结构 [J]. 药学报, 1992, 27(6): 476-479.
- [7] 胡伯林, 孙洪发, 丁经业, 等. 红直獐牙菜的咕吨酮成分 [J]. 植物学报, 1992, 34(11): 886-888.
- [8] 曾光尧, 谭桂山, 徐康平, 等. 川东獐牙菜水溶性化学成分 [J]. 药学报, 2004, 39(5): 351-353.
- [9] 周慧敏, 刘永隆. 大籽獐牙菜中大籽獐牙菜苷的结构 [J]. 药学报, 1990, 25(2): 123-126.
- [10] 许旭东, 杨峻山. 毛獐牙菜中咕吨酮类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(9): 657-659.