

抱茎獐牙菜化学成分的研究

中国医学科学院药用植物资源开发研究所(北京 100094) 王建农* 侯翠英

摘要 自抱茎獐牙菜中分得2个黄酮甙, 3个吡啶甙, 一个吡啶甙元和一个三萜酸。经光谱和理化分析并与现有文献对照, 确定其结构为: 1, 5, 8-三羟基-3-甲氧基吡啶-5-O- β -D-吡喃葡萄糖甙(I)、4', 5-二羟基-7-甲氧基黄酮-6-C- β -D-吡喃葡萄糖甙(II)、1, 3, 5, 8-四羟基吡啶(III)、1, 3, 5, 8-四羟基吡啶-8-O- β -D-吡喃葡萄糖甙(IV)、3', 4', 5, 7-四羟基黄酮-6-C- β -D-吡喃葡萄糖甙(V)、1, 3, 6, 7-四羟基吡啶-2-C- β -D-吡喃葡萄糖甙(VI)和齐墩果酸(VII)。其中I、II、IV、V为首次由该品种中发现。

关键词 獐牙菜属 抱茎獐牙菜 黄酮类成分 吡啶类成分 三萜酸

抱茎獐牙菜 *Swertia franchetiana* H. Smith 系龙胆科獐牙菜属植物。分布于青海、四川及甘肃等地, 为藏族民间常用的一种治疗肝炎的草药, 藏名“蒂达”, 也泛称“藏茵陈”^[1]。

为了更充分利用该药用植物的丰富资源, 为其用药提供科学依据, 我们对其化学成分进行了较深入的研究。

1 仪器和材料

熔点测定仪: X-4型, 未校正; 紫外光谱仪: Philips PYE unicam PU8800型; 红外光谱仪: PERKIN-ELMER 983-G型; 核磁共振(¹³CNMR及¹HNMR)谱仪: FX-100型。

实验植物系1985年采自甘肃省兰州郊区。

2 提取和分离

干燥全草5kg, 切碎后以乙醇浸泡过夜, 50℃以下温浸3h, 共浸3次。然后再用70%乙醇温浸2次, 分别减压浓缩得浸膏。将该浸膏混悬于水中, 水液先以石油醚(60~90℃)萃取3次, 合并萃取液, 回收溶剂得石油醚提取物110g, 水液然后用二氯甲烷萃取7次, 回收溶剂得二氯甲烷提取物, 继续以乙酸乙酯萃取7次, 回收溶剂, 得乙酸乙酯提取物140g, 最后以正丁醇进行萃取, 回收溶剂, 得正丁醇提取物484g。

乙酸乙酯部分经进一步柱层析得化合物I、II, 正丁醇部分经聚酰胺柱分离, Sephadex LH-20柱纯化得III、IV、V、VI, 二氯甲烷部分经硅胶柱, 得化合物VII。

3 鉴定

化合物I: 1, 5, 8-三羟基-3-甲氧基吡啶-5-O- β -D-吡喃葡萄糖甙, 黄白色粉末, mp248~251℃, C₂₀H₂₀O₁₁, Molish反应阳性, 在聚酰胺薄膜上, 紫外灯下观察为单一紫色斑点, 喷三氯化铝试剂变为亮黄色, UV λ_{max}^{EtOH} nm: 246, 266, 308, 326, 382。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3420(整合羟基), 1665, 1630(共轭羰基), 1610, 1580, 1490(芳环骨架), 1220, 1080, 815, 700。¹HNMR(DMSO-d₆) δ ppm: 11.80(1H, s, C₁-OH), 11.30(1H, s, C₈-OH), 7.60(1H, d, J=9Hz, C₆-H), 6.70(1H, d, J=9Hz, C₇-H), 6.68(1H, d, J=2Hz, C₄-H), 6.39(1H, d, J=2Hz, C₂-H), 4.87(1H, d, J=6Hz, 糖的端基氢), 3.90(3H, s, -OCH₃)。

*Address: Wang Jiannong, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 161.5 (C_1), 97.6 (C_2), 166.9 (C_3), 93.1 (C_4), 157.0 (C_{4a}), 102.0 (C_{8b}), 137.0 (C_5), 125.7 (C_6), 109.3 (C_7), 154.3 (C_8), 145.3 (C_{4b}), 107.3 (C_{8a}), 183.4 (C_9), 56.3 ($-\text{OCH}_3$), 102.2 (G_1), 73.3 (G_2), 76.4 (G_3), 69.7 (G_4), 77.1 (G_5), 60.7 (G_6).

EI-MS m/z (%): 274 (M^+-162 , 100), 246 (274-CO, 3), 245 (274-CHO, 22), 163 ($M^+-274+H$, 0.17)。以上 ^1H NMR及 ^{13}C NMR与文献^[2]记载的完全一致。

化合物 II: 4',5-二羟基-7-甲氧基黄酮-6-C- β -D-吡喃葡萄糖甙, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, 为浅黄色结晶性粉末, mp 195~197 $^\circ\text{C}$, 易溶于热甲醇, 盐酸镁粉反应橙红色, 与三氯化铁试剂反应深红棕色, 在聚酰胺薄膜上于紫外灯下观察为单一紫红色斑点, 喷三氯化铝试剂变为黄绿色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 269, 330。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3420, 1650, 1609, 1570, 1490, 1350, 839。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 10.39 (1H, s, C_4' -OH), 7.95 (2H, d, $J=9\text{Hz}$, C_2' -H, C_6' -H), 6.92 (2H, d, $J=9\text{Hz}$, C_3' -H, C_5' -H), 6.88 (1H, s, C_3 -H), 6.83 (1H, s, C_8 -H), 4.60 (1H, d, $J=10\text{Hz}$, 糖的端基氢), 3.89 (3H, s, $-\text{OCH}_3$)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 163.5 (C_2), 102.9 (C_3), 182.0 (C_4), 156.6 (C_5), 109.4 (C_6), 164.7 (C_7), 91.0 (C_8), 163.5 (C_9), 105.2 (C_{10}), 120.0 ($C_{1'}$), 128.4 ($C_{2'}$), 115.9 ($C_{3'}$), 160.1 ($C_{4'}$), 115.9 ($C_{5'}$), 128.4 ($C_{6'}$), 56.8 ($-\text{OMe}$), 72.8 (G_1), 70.9 (G_2), 79.1 (G_3), 70.2 (G_4), 81.7 (G_5), 61.9 (G_6)。EI-MS m/z (%): 446 (M^+ , 0.04), 428 ($M^+-\text{H}_2\text{O}$, 0.98), 410 ($M^+-2\times\text{H}_2\text{O}$, 2.78), 392 ($M^+-3\times\text{H}_2\text{O}$, 21.3), 297 (M^+-149 , 100)。

化合物 III: 1, 3, 5, 8-四羟基黄酮, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6$, 为黄色粉末, mp >290 $^\circ\text{C}$, 易溶于甲醇, 与三氯化铁试剂反应呈黄绿色, 在聚酰胺薄膜上于紫外灯下观察, 为单一紫红色斑点。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 252, 273, 334, 390。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3386, 3109, 1668, 1640, 1615, 1595, 1501, 1149, 819。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 11.90 (1H, s, C_1 -OH), 11.14 (1H, s, C_8 -OH), 9.68 (1H, s, C_3 -OH), 7.22 (1H, d, $J=9\text{Hz}$, C_6 -H), 6.62 (1H, d, $J=9\text{Hz}$, C_7 -H), 6.40 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, C_4 -H), 6.20 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, C_2 -H)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 162.0 (C_1), 98.3 (C_2), 166.2 (C_3), 94.2 (C_4), 157.2 (C_{4a}), 101.1 (C_{8b}), 137.0 (C_5), 123.5 (C_6), 109.1 (C_7), 151.6 (C_8), 143.1 (C_{4b}), 107.1 (C_{8a}), 183.4 (C_9)。EI-MS m/z (%): 260 (100), 259 (12), 130 (5), 116 (5)。

化合物 IV: 1, 3, 5, 8-四羟基黄酮-8-O- β -D-吡喃葡萄糖甙, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$, 为浅黄色粉末, mp 261~264 $^\circ\text{C}$, 可溶于热甲醇, 与三氯化铁试剂反应显褐色, Molish反应阳性, 在聚酰胺薄膜上于紫外灯下观察, 为单一紫红色斑点, 氨熏后变深黄色, 喷三氯化铝试剂变为亮黄绿色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 218, 248, 270, 326, 374, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3490, 1645, 1619, 1580, 1500, 1321, 1075。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 13.14 (1H, s, C_1 -OH), 11.00 (1H, s, C_{13} -OH), 9.90 (1H, s, C_5 -OH), 7.22 (1H, d, $J=10\text{Hz}$, C_6 -H), 7.12 (1H, d, $J=10\text{Hz}$, C_7 -H), 6.37 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, C_4 -H), 6.17 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, C_2 -H), 4.80 (1H, d, $J=7\text{Hz}$, 糖的端基质子)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 162.9 (C_1), 98.7 (C_2), 165.6 (C_3), 94.2 (C_4), 156.9 (C_{4a}), 103.1 (C_{8b}),

141.2 (C₅), 121.3(C₆), 113.3 (C₇), 149.7 (C₈), 145.2 (C_{4b}), 112.2(C_{3a}), 181.1 (C₉), 103.8 (G₁), 73.8 (G₂), 76.1 (G₃), 70.2 (G₄), 77.6 (G₅), 61.3(G₆)。EI-MS m/z (%): 260 (100), 259 (12), 127 (13), 163 (5)。以上数据与文献报道的一致^[2]。

化合物 V: 3', 4', 5, 7-四羟基黄酮-6-C-β-D-吡喃葡萄糖甙。C₂₁H₂₀O₁₁, 为黄色结晶性粉末, mp 240~243°C, 易溶于甲醇, 盐酸镁粉反应桃红色, 在聚酰胺薄膜上, 紫外灯下为单一棕色斑点, 氨熏变为橙色, 喷三氯化铝试剂后变为天兰色荧光。UV λ_{max}^{M₀OH} nm: 208, 252, 267, 336。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3420, 1650, 1621, 1492, 1451, 1350。¹HNMR (DMSO-d₆) δppm: 13.55 (1H, s, C₅-OH), 7.41 (1H, dd, J=9, 2Hz, C₆'-H), 7.40 (d, J=2Hz, C₂'-H), 6.92 (1H, d, J=9Hz, C₅'-H), 6.68 (1H, s, C₃-H), 6.56 (1H, s, C₈-H), 4.60 (1H, d, J=10Hz, 糖的端基氢)。¹³CNMR (DMSO-d₆) δppm: 163.3 (C₂), 103.2 (C₃), 182.1 (C₄), 156.6 (C₅), 108.8 (C₆), 164.0 (C₇), 94.1 (C₈), 160.4 (C₉), 103.8 (C₁₀), 119.4 (C₁'), 113.4 (C₂'), 145.8 (C₃'), 149.7 (C₄'), 116.4 (C₅'), 121.8 (C₆'), 73.4(G₁), 70.7 (G₂), 79.0 (G₃), 70.7 (G₄), 81.7 (G₅), 61.8 (G₆)。EI-MS m/z (%): 430 (M⁺-H₂O, 11), 412 (M⁺-2×H₂O, 8), 394 (M⁺-3×H₂O, 63), 299 (M-149, 100), 286(M⁺-162, 43)。以上光谱数据与文献报道的一致^[3]。

化合物 VI: 1, 3, 6, 7-四羟基吡酮-2-C-β-D-吡喃葡萄糖甙, C₁₉H₁₈O₁₁, 为浅黄色结晶性粉末, mp 250~252°C, 与标准品芒果甙的红外光谱一致, 混合熔点不下降, R_f值在2个系统中层析 (MeOH, 甲酰胺) 分别与标准品一致。

化合物 VII: 齐墩果酸, C₃₀H₄₈O₃, 无色针状结晶, mp 304~306°C (甲醇), 红外光谱与标准品齐墩果酸一致, 和标准品混合熔点不下降, R_f值在2个系统里 [CH₂Cl₂-CH₃OH (15:1)]: [己烷-乙酸乙酯(1:1)] 分别与标准品一致。

化合物 I~VI 的化学结构式见图。

致谢: 原植物样品由朱兆仪研究员鉴定。

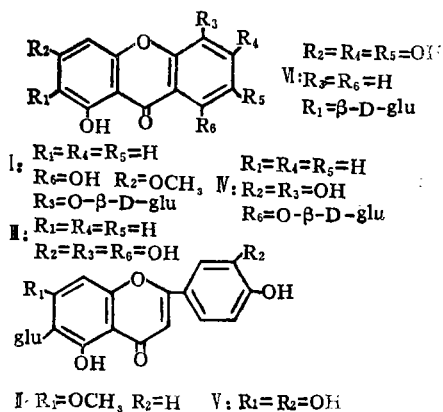


图 化合物 I~VI 的化学结构式

参 考 文 献

- 1 丁经业, 等. 高原生物学集刊. 第一集. 1982. 267
- 2 Sakamoto I, et al. Chem Pharm Bull, 1982, 30 (11): 4088
- 3 Harborne J B. The Flavonoids Advances in Research. London-New York: Chapman and Hall Ltd, 1982. 48

(1992-12-17 收稿)

本刊编辑部现有《中草药》1986~1993年每年合订本, 单价: 40元/本 1994年《中草药》因漏订, 可办理补订, 全年33.30元。以上单价均含邮寄费。欲订购者汇款至《中草药》杂志编辑部。