

前仅在决明属 (cassia)植物中有所发现(如番泻叶),从豆科密花豆属植物中发现蒽醌类化合物,尚为首次,为豆科植物化学分类学的研究提供了新的科学资料

References

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol I .
- [2] Jiang T, Tang C P, Li J H, et al. Effects of *Spatholobus suberectus* Dunn. on the contraction of rat aortic ring [J]. *Acad J Guangdong Coll Pharm* (广东药学院学报), 1996, 12(1): 33-35.
- [3] Yan Q X, Li P, Wang D. Study on the liposoluble components of the caulis *Spatholobi* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2001, 32(5): 336-338.
- [4] Reynolds W F, Mclean S, Boplowski J. Total assignment of

- ¹³C and ¹H spectra of three isomeric triterpene derivatives by 2D NMR. An investigation of potential utility of ¹H chemical shift in structure investigation of complex natural products [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42(13): 1319.
- [5] Chen R, Jiang S. Identification of chrysophanol of *Rhizoma et Radix Baphicacanthis Cusae* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1990, 13(5): 29-30.
- [6] Min D, Xu L P, Zhang Z Z, et al. Study on the components of *Rheum wittrochii* Lunds. (I) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 416-418.
- [7] Ribarren A M, Pomilio A B. Steroid 3-O-β-D-xylopyranoside from *Bauhinia acandicans* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(9): 3087.
- [8] Chen Z N, Sun S S, Wu Z L, et al. Study on the components of cholericics of Yemeigen [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(11): 2-3.

藏药抱茎獐牙菜中的呷酮类成分研究

王世盛¹,肖红斌¹,刘秀梅²,杜昱光¹,韩秀文²,梁鑫淼^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所,辽宁 大连 116011; 2. 中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室,辽宁 大连 116023)

抱茎獐牙菜 *Swertia franchetiana* H. Smith 系龙胆科獐牙菜属植物,生长于西藏、青海、四川、甘肃等高寒地区。为常用藏药,藏名“蒂达”,俗称“藏茵陈”。全草入药,有清热解暑、舒肝利胆之功效,主治各种肝胆疾病。与同科植物川西獐牙菜 *S. mussotii* Franch. 同等入药,已有制剂生产,临床对急性黄疸性肝炎、慢性肝炎、慢性胆囊炎等症疗效显著^[1]。

对于其化学成分,前人已有报道,主要为游离呷酮、呷酮苷、黄酮苷、齐墩果酸等^[2-4]。其中呷酮类化合物体外有显著的单胺氧化酶(MAO)抑制作用,是潜在的抗抑郁剂^[5],因而近年来备受国外学者的重视。为了深入探讨抱茎獐牙菜的作用机制,对其化学成分进行了进一步的研究。本文报道从中得到的8种成分,包括6个游离呷酮:1,5,8-三羟基-3-甲氧基呷酮(bellidifolin, I)、1,7-二羟基-3,8-二甲氧基呷酮(gentiacaulein, II)、1-羟基-2,3,5,7-四甲氧基呷酮(1-hydroxy-2,3,5,7-tetramethoxyxanthone, III)、1,8-二羟基-3,7-二甲氧基呷酮(methylswertianin, IV)、1-羟基-3,7,8-三甲氧基呷酮(decussatin, V)、1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基呷酮(1-hydroxy-2,3,4,5-tetramethoxyxanthone, VI)以及二

十四烷酸(tetracosanoic acid, VII)和β-谷甾醇(β-sitosterol, VIII)。化合物II, III, VI, VII, VIII均为首次从该植物中得到,其中III为首次从獐牙菜属植物中得到。

1 仪器和试剂

X-4数字显示显微熔点测定仪(温度未校正); Perkin-Elmer 983G型红外光谱仪(KBr压片); 岛津 UV-240型紫外分光光度仪; Bruker DRX-400型核磁共振仪; 柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 化学试剂均为分析纯。抱茎獐牙菜全草2001年采自青海省黄南县,由中国科学院西北高原生物研究所刘尚武研究员鉴定。

2 提取与分离

抱茎獐牙菜全草12.5 kg,工业甲醇渗漉提取,得粗提物浸膏2900 g。浸膏用5倍量蒸馏水热溶,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,分别得到石油醚部分360 g,氯仿部分220 g,醋酸乙酯部分110 g,正丁醇部分502 g。氯仿部分(200 g)用硅胶减压柱色谱粗分段,依次用石油醚、石油醚-醋酸乙酯(9:1-1:9)梯度洗脱。石油醚-醋酸乙酯(8:2)洗脱部分经过硅胶柱层析,得到化合物II(20 mg),

* 收稿日期: 2002-12-10

基金项目: 国家 9732项目(G1999054406)及中国科学院知识创新工程领域前沿项目(K2002A10)资助

作者简介: 王世盛(1969-),男,中国科学院化学物理研究所博士研究生,2000年于大连理工大学化工学院获得硕士学位,现主要从事天然产物化学研究。Tel (0411) 3677951

III (35 mg);石油醚-醋酸乙酯 (3:7)洗脱部分析出黄色固体,反复重结晶得化合物I (2.5 g) 石油醚部分 (300 g)进行硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,得到 16个流份。第 7~9份经过硅胶反复色谱,分别得到化合物IV (50 mg),V (110 mg),VI (10 mg);从第 5份中得到白色固体VII (2.8 g);第 15份中析出固体经反复重结晶,得化合物VIII (1.9 g)

3 结构鉴定

化合物I:黄色针晶,mp 266 °C~268 °C (甲醇)。UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR光谱数据与文献^[6]报道的 1,5,8-三羟基-3-甲氧基吡酮一致。

化合物II:淡黄色针状结晶,mp 186 °C~187 °C (氯仿-甲醇)。UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR光谱数据与文献^[7,8]报道的 1,7-二羟基-3,8-二甲氧基吡酮一致。

化合物III:淡黄色针状结晶,mp 185 °C~187 °C (氯仿-甲醇)。UV λ_{max}^{MeOH} nmr 226, 248, 266, 306, 378 ¹H-NMR(CDCl₃) δ 12.80(1H, s, 1-OH), 7.09(1H, d, J=2.4 Hz, H-8), 6.78(1H, d, J=2.4 Hz, H-6), 6.55(1H, s, H-4), 3.97(3H, s, 5-OCH₃), 3.95(3H, s, 3-OCH₃), 3.92(3H, s, 2-OCH₃), 3.87(3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ 180.63(C=O), 153.72(C-1), 131.62(C-2), 159.78(C-3), 90.61(C-4), 153.01(C-4a), 141.59(C-4b), 149.12(C-5), 106.26(C-6), 155.88(C-7), 95.15(C-8), 120.79(C-8a), 103.98(C-8b), 60.82(2-OCH₃), 56.32(3,5-OCH₃), 55.75(7-OCH₃)。由以上数据推定为 1-羟基-2,3,5,7-四甲氧基吡酮^[8,9],并通过二维核磁共振(NOESY, HMQC和 HMBC)得到确认。

化合物IV:黄色针状结晶,mp 178 °C~180 °C (甲醇) 以 UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR光谱数据与文献^[10]报道的 1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮一致。

化合物V:淡黄色针状结晶,mp 157 °C~159 °C (甲醇) 以 UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR光谱数据与文献^[10]报道的 1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮一致。

化合物VI:黄色针状结晶,mp 145 °C~146 °C (甲醇) 以 UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与文献^[11,12]报道的 1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基吡酮一致。

化合物VII:白色片状固体,mp 76 °C~78 °C。
¹H-NMR(CDCl₃) δ 8.54(1H, br, COOH), 2.36

(2H, t, J=7.6 Hz, α-CH₂), 1.62(2H, m, β-CH₂), 1.25(40H, m), 0.88(3H, t, J=6.8 Hz, CH₃)。 ¹³C-NMR(CDCl₃) δ 179.91, 33.93, 31.92, 29.42, 24.64, 22.69, 14.12 以上数据为含 24个碳的饱和直链脂肪酸,与文献^[10]报道的二十四烷酸一致。

化合物VIII:白色片状结晶,mp 133 °C~135 °C (甲醇) IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3420, 2960, 2940, 1640, 1465, 1390, 1060 以上数据与文献^[13]报道的 β-谷甾醇一致, TLC与标准品对照完全相同,混合熔点不下降。

References

- [1] Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences. *Tibetan Medicine Glossary (藏药志)* [M]. Xining Qinghai People's Publishing House, 1991.
- [2] Ding J Y, Fan S F, Hu B L, et al. Isolation and identification of the xanthone constituents from *Swertia franchetiana* H. Smith [J]. *Acta Biol Plat Sin (高原生物学集刊)*, 1982, 1: 267-269.
- [3] Ding J Y, Fang S F, Hu B L, et al. On the xanthone glycosides and flavonoid glucoside from *Swertia franchetiana* H. Smith [J]. *Acta Bot Sin (植物学报)*, 1988, 30(40): 414-419.
- [4] Wang J N, Hou C Y. Studies on chemical constituents of *Swertia franchetiana* H. Smith [J]. *Chin Tradit Herb Drugs (中草药)*, 1994, 25(8): 401-403.
- [5] Ohishi N, Suzuki T, Ogasawara T, et al. Xanthone derivatives as inhibitors for monoamine oxidase [J]. *J Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2000, 10: 291-294.
- [6] Tan G S, Xu P S, Tian H Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Swertia davidi* [J]. *Chin Pharm J (中国药理学杂志)*, 2000, 35(7): 441-443.
- [7] Fukamiya N, Okano M. Xanthenes from *Swertia punicea* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1543-1547.
- [8] Luo X N, Ji L J, Sun H F. ¹H-NMR and ¹³C-NMR study of polysubstituted xanthenes and corresponding O-glycosides [J]. *Chin J Magn Resonance (波谱学杂志)*, 1996, 13(6): 557-565.
- [9] Sun H F, Hu B L, Ding J Y, et al. Three new glycosides from *Halenia elliptica* [J]. *Acta Bot Sin (植物学报)*, 1987, 29(4): 422-428.
- [10] Xiao H, Lu Y, Chen N Z, et al. Chemical studies on new xanthone from *Swertia deawra* [J]. *Chin Pharm J (中国药理学杂志)*, 2001, 36(5): 302-304.
- [11] Liu J S, Huang M F. Isolation and identification of xanthenes from *Swertia millesis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs (中草药)*, 1982, 13(10): 433-434.
- [12] Li Z R, Chiu M H, Nie R L. Two xanthone glycosides from *Veratilla baillonii* France [J]. *Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发)*, 1999, 11(2): 8-11.
- [13] Liao Z X, Hu B L, Ji L J, et al. Study on chemical constituents of *Swertia verticillifolia* [J]. *Acta Bot Sin (植物学报)*, 1991, 33(12): 968-970.