

抱茎獐牙菜中的苷类成分

王世盛^{1,2}, 徐青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)

摘要:目的 研究藏药抱茎獐牙菜 *Swertia franchetiana* 中的苷类成分。方法 用各种柱色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱解析鉴定其化学结构。结果 从抱茎獐牙菜的水溶性部分得到 11 个化合物, 分别鉴定为芒果苷(mangiferin,)、异荭草苷(isoorientin,)、当药黄素(swertisin,)、当药醇苷(swertianolin,)、1-羟基-3,5-二甲氧基 酮-1-O- β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖()、1-羟基-3,7,8-三甲氧基 酮-1-O- β -D-吡喃葡萄糖()、1-羟基-2,3,5-三甲氧基 酮-1-O- β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖()、5-醛基-1-异色满酮()、獐牙菜苦苷(swertiamarin,)、龙胆苦苷(gentipicroside,)和獐牙菜苷(sweroside,)。结论 化合物 ~ 均为首次从该植物中得到, 其中 为首次从獐牙菜属植物中得到。

关键词:抱茎獐牙菜; 龙胆科; 酮苷; 黄酮苷; 裂环烯醚萜苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253 2670(2004)08 0847 03

Glycoside constituents from *Swertia franchetiana*

WANG Shi-sheng^{1,2}, XU Qing¹, XIAO Hong-bin¹, LIU Xiu-mei²,

DU Yr-guang¹, HAN Xiu-wen², LIANG Xin-miao¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116011, China; 2. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: **Object** To study the glycosides from a Tibetan medicine, *Swertia franchetiana* H. Smith.

Methods The constituents were isolated and purified by column chromatography methods. Their structures were identified on the basis of physiochemical properties and spectral analysis. **Results** Eleven compounds were obtained from the aqueous parts of the methanol extract and identified as mangiferin(), isoorientin(), swertisin(), swertianolin(), 1-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-3, 5-dimethoxy-xanthone(), 1-O- β -D-glucopyranosyl]-3, 7, 8-trimethoxyxanthone(), 1-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-2, 3, 5-trimethoxyxanthone(), and 1-oxo-isochroman-5-carboxaldehyde(), swertiamarin(), gentipicroside(), sweroside(). **Conclusion**

Compounds ~ are first found from this plant, and is obtained from the plants of *Swertia* L. for the first time.

Key words: *Swertia franchetiana* H. Smith; Gentianaceae; xanthone glycoside; flavone glycoside; secoiridoid glycoside

抱茎獐牙菜 *Swertia franchetiana* H. Smith 系龙胆科(Gentianaceae)獐牙菜属植物, 分布地中国西南部的西藏、青海、四川、甘肃等高寒地区。该属植物全世界约有 170 种, 其中我国分布有 79 种, 约有 20 种可作药用, 主要用于治疗肝胆疾病和炎症性疾病。抱茎獐牙菜为常用藏药, 藏名“蒂达”, 俗称“藏茵陈”。全草入药, 有清热解毒、舒肝利胆的功效, 主

治各种急慢性肝炎、慢性胆囊炎^[1]。其化学成分曾有报道^[2~4], 主要为吡喃酮类和黄酮类成分。笔者对其全草的化学成分进行了系统研究, 除了已从脂溶性部位得到的 8 种化合物外, 又从水溶性部位得到了 11 个化合物, 分别鉴定为芒果苷(mangiferin,)、异荭草苷(isoorientin,)、当药黄素(swertisin,)、当药醇苷(swertianolin,)、1-羟基-3,5-二甲氧

* 收稿日期: 2003-10-22

基金项目: 国家 973 项目(G19999054406); 中科院知识创新工程领域前沿项目(K2002A10)

作者简介: 王世盛(1969-), 男, 博士研究生, 研究方向为天然产物化学和中药活性组份研究与开发。

Tel: (0411) 3677951 E-mail: wangssg@sina.com

* 通讯作者

基吡喃酮-1-O-[β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖()、1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡喃酮-1-O- β -D-吡喃葡萄糖()、1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡喃酮-1-O-[β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖()、5-醛基-1-异色满酮()、獐牙菜苦苷(swertiamarin,)、龙胆苦苷(gentipicroside,)和獐牙菜苷(sweroside,)。其中化合物 ~ 为首次从该植物中获得,化合物为獐牙菜属植物中首次报道。

1 仪器和试剂

熔点测定用 X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度未校正);红外光谱用 Perkin-Elmer 983 G 型红外光谱仪测定(KBr 压片);紫外光谱用岛津 UV-240 型紫外分光光度仪测定;核磁共振用 Bruker DRX-400 型磁共振仪测定;APCI-MS 用 Finigan TSQ 型质谱仪测定;制备 HPLC 用 Waters Delta Prep 4000 型高效液相色谱仪, Waters 996 型光二级管阵列检测器, Waters C₁₈ 色谱柱(250 mm $\times$ 4.0 mm, 5 μ m);柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品;聚酰胺(30~60 目)购自上海化学试剂公司;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品化学试剂均为分析纯。抱茎獐牙菜全草 2001 年 7 月采自青海省黄南地区,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 2.9 kg。浸膏和 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。正丁醇部分(200 g)用聚酰胺柱色谱粗分段,依次以水、20%乙醇、40%乙醇、60%乙醇和 95%乙醇洗脱,40%乙醇洗部分(25.8 g)用硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(9:1~6:4)梯度洗脱,得到化合物 ~;20%乙醇洗脱部分(10.5 g)用硅胶柱色谱,氯仿-95%乙醇(9:1~1:1)梯度洗脱,Sephadex LH-20(甲醇洗脱)纯化,得化合物 ~;水洗脱部分(2.5 g)用制备高效液相色谱分离,流动相为甲醇-水(12:88),得到化合物 ~。

3 结构鉴定

化合物 :淡黄色粉末,mp 265~268 (甲醇)。UV、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[5]报道的 1,3,6,7-四羟基吡喃酮-2-C- β -D-吡喃葡萄糖即芒果苷一致。

化合物 :淡黄色粉末,mp 243~246 (甲醇)。UV、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[6]报

道的 3',4',5,7-四羟基黄酮-6-C- β -D-吡喃葡萄糖即异荛草苷一致。

化合物 :淡黄色粉末,mp 194~195 (甲醇)。UV、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[4]报道的 4',5-二羟基-7-甲氧基黄酮-6-C- β -D-吡喃葡萄糖即当药黄素一致。

化合物 :黄色粉末,mp 209~211 (95%乙醇)。UV、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[7]报道的 1,5,8-三羟基-3-甲氧基 酮-8-O- β -D-吡喃葡萄糖即当药醇苷一致。

化合物 :黄色针状结晶,mp 244~247 (95%乙醇)。UV、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[3]报道的 1-羟基-3,5-二甲氧基 酮-1-O-[β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖一致。

化合物 :黄色粉末,mp 208~211 (甲醇)。UV、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[8]报道的 1-羟基-3,7,8-三甲氧基 酮-1-O- β -D-吡喃葡萄糖一致。

化合物 :黄色粉末,mp 172~175 (甲醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm:242,248,270,291,347。(+)APCI-MS m/z :597.6[M+H]⁺,303.3[M+H-xyl-glc]⁺。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ :7.67(1H,d,J=8.0 Hz,H-8),7.45(1H,d,J=8.0 Hz,H-6),7.34(1H,t,J=8.0 Hz,H-7),7.10(1H,s,H-4),4.96(1H,d,J=7.6 Hz,H-1),4.18(1H,d,J=7.6 Hz,H-1'),3.97,3.92,3.73(each 3H,s,2,3,5-OCH₃);¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ :175.2(C=O),148.6(C-1),139.2(C-2),159.3(C-3),97.4(C-4),153.9(C-4a),144.8(C-4b),147.9(C-5),115.8(C-6),123.9(C-7),116.5(C-8),122.4(C-8a),109.0(C-8b),103.5(C-),73.3(C-2'),76.6(C-3'),69.4(C-4'),76.6(C-5'),68.0(C-6'),104.3(C-1'),73.9(C-2'),76.3(C-3'),69.6(C-4'),65.4(C-5'),60.6,56.8,56.2(2,3,5-OCH₃ $\times$ 3)。以上数据与文献^[9]报道的 1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡喃酮-1-O-[β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖一致。

化合物 :浅棕色粉末。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm:226,248(sh),296。(+)APCI-MS m/z :177.4[M+H]⁺。¹H-NMR(CDCl₃) δ :10.22(1H,s,-CHO),8.39(1H,d,J=7.6 Hz,H-8),8.06(1H,d,J=7.6 Hz,H-6),7.64(1H,t,J=7.6 Hz,H-7),4.57(2H,t,J=6.0 Hz,H-3),3.59(2H,t,J=6.0 Hz,H-4);¹³C-NMR(CDCl₃) δ :191.8(CHO),164.1(C=O),66.7(C-3),24.6(C-4),132.6(C-5),135.6(C-6),127.8(C-7),138.4(C-8),126.9(C-9),141.1(C-

10)。以上数据与文献^[10]报道的 5-醛基-1-异色满酮一致。

化合物 : 白色粉末, 苦味, mp 101 ~ 104 (甲醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 238。 (+)-APCFMS m/z : 375.4 [M + H]⁺, 374.4 M⁺。 ¹H-NMR (C₅D₅N) δ : 7.87 (1H, s, H-3), 5.91 (1H, s br, H-1), 5.28 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1), 5.02 ~ 5.20 (3H, m, H-8, 10), 2.96 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-9), 1.70 ~ 1.80 (2H, m, H-6); ¹³C-NMR (C₅D₅N) δ : 97.6 (C-1), 152.3 (C-3), 109.7 (C-4), 64.1 (C-5), 32.9 (C-6), 64.5 (C-7), 132.8 (C-8), 50.8 (C-9), 121.0 (C-10), 165.1 (C-11), 99.1 (C-1), 74.6 (C-2), 78.4 (C-3), 71.4 (C-4), 79.0 (C-5), 62.4 (C-6)。以上数据与文献^[11]报道的獐牙菜苦苷一致。

化合物 : 白色粉末, 苦味。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 242, 274。 (-)-APCFMS m/z : 356.3 [M⁻], 355.3 [M - H]⁻, 193.2 [M - H - Glc]⁻。其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[12]报道的龙胆苦苷一致。

化合物 : 白色粉末, 苦味。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 246。 (+)-APCFMS m/z : 359.4 [M + H]⁺, 197.2 [M + H - Glc]⁺。其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[13]报道的獐牙菜苷一致。

References:

- [1] Northwest Institute of Plateau Biology, The Chinese Academy of Sciences. *The Tibetan Medicine Glossary* (藏药志) [M]. Xining: Qinghai People's Press, 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, Fan S F, Hu B L, et al. On the xanthone glycosides and flavonoid lucoside from *Swertia franchetiana* H. Smith [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1988, 30(4): 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] Kong D Y, Jiang Y, Yao Y, et al. Glycosides from *Seertia elongata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(1): 7-10.
- [6] Li Y L, Ding C X, Liu J Q, et al. Glycosides from *Swertia erythrosticta* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(2): 104-106.
- [7] Bian Q Y, Hou C Y, Chen J M. Chemical constituents from *Swertia calycina* Franch [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1998, 10(1): 1-5.
- [8] Prakash A, Basumatary P C, Ghosal S, et al. Chemical constituents of *Swertia paniculata* [J]. *Planta Med*, 1982, 45(1): 61-62.
- [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, Yang L, Chen Z N, et al. New xanthones from *Swertia decora* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2001, 10(4): 172-174.
- [11] Luo Y H, Nie R L. Studies on iridoid glycosides from *Swertia angustifolia* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1992, 27(2): 125-129.
- [12] Zhang Y M, Xu X D, Hou C Y, et al. Studies on chemical constituents of *Swertia pubescens* Franch [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996, 21(2): 103-104.
- [13] He R Y, Nie R L. Studies on bitter principles from *Swertia mileensis* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1980, 2(4): 480-482.

Lignans in flower buds of *Magnolia biondii*

GUO Qun, FANG Hong, SU Wei*

(Hubei Academy of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy, Wuhan 430074, China)

Abstract : Object To investigate the chemical constituents in flower buds of *Magnolia biondii* in order to seek reference materials for making the quality standard of *Flos Magnoliae*, and also get further knowledge about its effective components. **Methods** Compounds were isolated by column chromatography with silica gel. Their structures were identified by spectral analysis (IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR). **Results** Four lignans and a neolignan were obtained and identified. They are veraguensin (), pinoresinol dimethyl ether (), magnolin (), lirioreinol-B dimethyl ether (), and denudatone (). **Conclusion** Compound and are found in this plant for the first time.

Key words : *Magnolia biondii* Pamp. ; *Flos Magnoliae* ; lignan ; neolignan ; veraguensin ; denudatone

* 收稿日期: 2003-10-05

基金项目: “九五” 国家科技攻关项目 (96-903-02-04)

作者简介: 郭群, 女, 硕士, 主任药师, 从事中草药研究。 Tel: (027) 87439959 E-mail: guoqun @public. wh. hb. cn