

(1H, d, $J=16$ Hz, H-8), 6.85 (1H, d, $J=8$ Hz, H-5), 7.03 (1H, dd, $J=8, 2$ Hz, H-6), 7.15 (1H, d, $J=2$ Hz, H-2), 7.53 (1H, d, $J=16$ Hz, H-7), 8.30 (2H, br. s, OH-2); ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3) δ : 6: 127.6 (C-1), 115.2 (C-2), 146.3 (C-3), 148.7 (C-4), 115.3 (C-5), 122.5 (C-6), 145.9 (C-7), 116.0 (C-8), 167.8 (C-9), 51.5 (OCH₃)。以上光谱数据与文献报道^[7]的咖啡酸甲酯光谱数据基本一致, 故确认化合物 VI 为咖啡酸甲酯。

化合物 VII: 无色针晶 (H_2O), mp 216~218 °C。IR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 光谱数据与文献报道^[8]的尿囊素光谱数据基本一致, 故确认化合物 VII 为尿囊素。

化合物 VIII: 白色粉末, mp 307~308 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。与对照品混合熔点不下降, TLC 检测 R_f 值一致, 且以上光谱数据支持这个结构, 故确认化合物 VIII 为齐墩果酸。

化合物 IX: 白色粉末, mp 287~289 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。光谱数据与文献报道^[9]的胡萝卜苷光谱数据基本一致, 故确认化合物 IX 为胡萝卜苷。

致谢: 波谱数据由贵州省、中国科学院天然产物

化学重点实验室张建新副研究员、周欣教授测定。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administrations of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Zhong X Q, Xu H H. The studied survey on the official of *Moraceae Ficus L* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(9): 3-4.
- [3] Liu A, Tian J K, Zou Z M, et al. Studies on chemical constituents of *Uvaria tonkinensis* var. *subglabra* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(3): 205-206.
- [4] Cai J N, Wang Z T, Xu G J, et al. A new angular furanocoumarin isolated from fruit of *Cnidium monnieri* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 31(4): 267-270.
- [5] Meng Z W, He L W. Studies on constituents of *Prunella vulgaris* L. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1995, 26(6): 329-331.
- [6] Tu P F, Wu W Z, Zheng J H. Phenolic acid from the bulbs of *Notholirion bulbiferum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(1): 39-42.
- [7] Zhao X H, Chen D H, Si J Y, et al. Studies on the phenolic acid constituents from Chinese medicine "SHENG MA" [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37(7): 535-538.
- [8] Zhang W L. Isolation and identification of allantoin from *Hypocrellia bambusae* [J]. *J Yunnan Univ* (云南大学学报), 1994, 16(1): 91-92.
- [9] Ma C M, Jia S S, Sun T, et al. Studies on the triterpene and steriodes from *Cynomorium Songaricum* Rupr. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1993, 28(2): 152.

流苏龙胆中的吡酮类成分研究

杨红澎^{1,2}, 刘霞¹, 师彦平^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 目的 研究流苏龙胆 *Gentiana panchaica* 中的吡酮类成分。方法 采用多次的硅胶柱色谱法分离纯化, 并通过理化性质和光谱与波谱分析技术鉴定其化学结构。结果 从流苏龙胆中分离得到 6 个吡酮类化合物, 分别鉴定为: 1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基吡酮(I)、1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡酮(II)、1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基吡酮(III)、1-羟基-2,3,7-三甲氧基吡酮(IV)、1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡酮(V)和 1,7-二羟基-2,3,5-三甲氧基吡酮(VI)。结论 6 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 流苏龙胆; 龙胆科; 吡酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)03-0344-03

Xanthone constituents in *Gentiana panchaica*

YANG Hong-peng^{1,2}, LIU Xia¹, SHI Yan-ping¹

(1. Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Key words: *Gentiana panchaica* Burk.; Gentianaceae; xanthone

收稿日期: 2006-05-20

基金项目: 中国科学院知识创新工程“重要方向性”项目(KGCX2-SW-213)

作者简介: 杨红澎(1976-), 男, 中国科学院兰州化学物理研究所在读博士, 研究方向为天然药物化学和中药新药研发。

* 通讯作者 师彦平 Tel: (0931)4968208 E-mail: shiyp@lzb.ac.cn

流苏龙胆 *Gentiana panchaica* Burk. 系龙胆科龙胆属全年生草本植物,全草入药。龙胆属植物在我国有247种,其中许多植物作为藏药和民间用药。中药中龙胆类主要功效为清热燥湿、泻火,用于治疗湿热黄疸、胆囊炎、食欲不振、目赤、尿路感染、带状疱疹和甲状腺机能亢进等^[1]。流苏龙胆在藏药中作为一味重要的常用药。为此,本实验对流苏龙胆的化学成分进行了系统研究,从中发现6种吡啶类化合物,分别鉴定为:1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基吡啶(I)、1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡啶(II)、1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基吡啶(III)、1-羟基-2,3,7-三甲氧基吡啶(IV)、1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡啶(V)和1,7-二羟基-2,3,5-三甲氧基吡啶(VI)。这6种吡啶类化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

X4型显微熔点测定仪;FTS/65-IR红外光谱仪;Analytic Jena AG紫外光谱仪;Varian INOVA-400FT NMR (USA)核磁共振仪;HP-5988A EI-MS质谱仪;柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品;药材购自青海省西宁市藏医院,植物标本存放于中国科学院兰州化学物理研究所甘肃省天然药物重点实验室。

2 提取与分离

流苏龙胆全草5 kg,用95%乙醇回流提取5次,每次3 d,合并提取液,减压浓缩至无醇味。浓缩浸膏加水,并分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到醋酸乙酯部位18 g。该部位拌样经反复硅胶柱色谱分离得到化合物I~VI。

3 结构鉴定

化合物I:黄色晶体,mp 113~114 °C;EI-MS m/z : 332[M]⁺, 317[M-15]⁺, 302, 289, 287, 274, 259, 245, 203, 175; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 12.66 (s, OH), 7.50 (d, $J=9$ Hz, H-5), 7.35 (dd, $J=9, 3$ Hz, H-6), 7.62 (d, $J=3$ Hz, H-8), 4.15 (s, OCH₃), 3.96 (s, OCH₃), 3.95 (s, OCH₃), 3.92 (s, OCH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 150.7 (C-1), 135.3 (C-2), 154.2 (C-3), 132.4 (C-4), 146.0 (C-4a), 150.9 (C-4b), 119.3 (C-5), 125.3 (C-6), 156.2 (C-7), 105.1 (C-8), 120.3 (C-8a), 151.4 (C=O), 104.9 (C-8b), 62.0, 61.6, 61.1, 55.9 (4×OCH₃); 以上数据与文献报道^[1]的一致,故确定该化合物为1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基吡啶。

化合物II:黄色晶体,mp 185~186 °C;IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 085, 2 530, 1 640, 1 575, 1 495; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 11.97, 11.38 (1H, each, s, C₁, C₈-OH),

7.22 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-7), 6.53 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-4), 6.34 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 3.95, 3.89 (3H, each s, C₃, C₅-OCH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 162.8 (C-1), 97.9 (C-2), 167.4 (C-3), 93.0 (C-4), 157.4 (C-4a), 145.6 (C-4b), 139.8 (C-5), 120.4 (C-6), 109.3 (C-7), 154.1 (C-8), 108.1 (C-8a), 102.8 (C-8b), 184.5 (C=O); 以上数据与文献报道^[7,8]的1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡啶一致。

化合物III:浅黄色晶体,mp 140~142 °C;IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 440, 1 649, 1 612, 1 585, 1 365, 1 269, 1 051; EI-MS m/z : 332[M]⁺, 321, 302, 299, 274, 259, 245, 203, 175; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 12.58 (s, 1-OH), 7.81 (dd, $J=8, 1.6$ Hz, H-8), 7.32 (t, $J=8$ Hz, H-7), 7.26 (dd, $J=8, 1.6$ Hz, H-6), 4.15, 4.03, 4.02, 3.95 (3H, each s, 4×OCH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 150.7 (C-1), 132.9 (C-2), 135.8 (C-3), 112.1 (C-4), 154.2 (C-4a), 145.8 (C-4b), 148.9 (C-5), 116.2 (C-6), 123.7 (C-7), 116.7 (C-8), 121.1 (C-8a), 105.0 (C-8b), 181.4 (C=O), 61.9, 61.7, 61.2, 56.4 (4×OCH₃); 以上数据与文献报道^[1]的数据一致,故确定该化合物为1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基吡啶。

化合物IV:黄色晶体,mp 177~178 °C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 12.55 (s, 1-OH), 7.57 (d, $J=3.3$ Hz, 1H), 7.70 (dd, $J=8.1, 3.3$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 6.46 (s, 1H), 4.11, 4.00, 3.89 (3H, each s); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 154.0 (C-1), 132.0 (C-2), 159.9 (C-3), 90.3 (C-4), 153.4 (C-4a), 150.8 (C-4b), 118.9 (C-5), 124.9 (C-6), 156.1 (C-7), 105.0 (C-8), 120.5 (C-8a), 104.0 (C-8b), 180.8 (C=O), 60.8, 56.2, 55.9 (3×OCH₃); 熔点和¹H-NMR数据与文献报道^[4,5]的一致,故确定该化合物为1-羟基-2,3,7-三甲氧基吡啶。该化合物的¹³C-NMR数据尚未见文献报道。

化合物V:黄色晶体,mp 185~186 °C;UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 235, 243, 253 (sh), 263 (sh), 273 (sh), 304, 363 nm; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 437 (OH), 1 658 (C=O), 1 617, 1 585 (共轭芳环), 1 452, 1 317, 1 232, 1 147, 1 107, 993, 793, 显示吡啶的特征峰; EI-MS m/z : 302[M]⁺, 287[M-15]⁺, 273[M-29]⁺, 259[287-28], 244[295-15], 216[244-28], 188, 122, 107, 93, 77; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 12.76 (1H, s, OH), 7.82 (1H, dd, $J=8.0, 1.4$ Hz, H-8), 7.31 (1H, t,

$J=8.0$ Hz, H-7), 7.22 (1H, dd, $J=8.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 154.1 (C-1), 132.0 (C-2), 160.0 (C-3), 90.9 (C-4), 153.1 (C-4a), 146.3 (C-4b), 148.2 (C-5), 115.5 (C-6), 123.5 (C-7), 116.7 (C-8), 121.5 (C-8a), 104.3 (C-8b), 181.1 (C=O), 60.8, 56.4, 56.4 ($3\times\text{OCH}_3$); 以上理化性质和波谱数据与文献报道^[1,5,6]的一致, 故确定该化合物为 1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡酮。

化合物 VI: 黄色晶体, mp 144~146 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 465 (OH), 2 940, 2 830, 1 662 (共轭 C=O), 1 586, 1 490, 1 448, 1 393, 1 140, 975, 801, 775; EI-MS m/z : 318 [M]⁺, 303 [$100, \text{M}-15$]⁺, 275 [$\text{M}-15-28$]⁺, 232, 166, 69; ^1H -NMR (CDCl_3) δ : 12.75 (1H, s, OH), 10.01 (1H, s, OH), 6.96 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-8), 6.93 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-6), 说明 6 位和 8 位质子是间位偶合, 6.78 (1H, s, H-4) 说明 A 环只有一个位置未被取代, δ 3.92, 3.91, 3.72 (3H, each s) 表明存在 3 个甲氧基; ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 152.9 (C-1), 131.0 (C-2), 159.9 (C-3), 91.3 (C-4), 152.7 (C-4a), 139.7 (C-4b), 149.0 (C-5), 106.7 (C-6), 154.0 (C-7), 98.1 (C-8), 120.5 (C-8a), 103.1

(C-8b), 180.3 (C=O), 60.0, 56.6, 56.1 ($3\times\text{OCH}_3$); 以上理化性质和波谱数据与文献报道^[7]的一致, 故确定该化合物为 1,7-二羟基-2,3,5-三甲氧基吡酮。

References:

- [1] Zhou J Y, Ning B M, Gao Y L, *et al.* Study on the chemical constituents from *Vladimiria denticulate* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2002, 37(8): 574-577.
- [2] Ghosal S, Sharm D V, Chaudhuri R K. Tetra and penta-oxygenated xanthenes of *Swertia Lawii* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14: 1360-1396.
- [3] Zi M, Lu F, Xin X Y, *et al.* Study on the bioactive chemical constituents in *Swertia yunnanensis* [J]. *Chem Ind Forest Prod* (林产化学与工业), 2000, 20(3): 85-87.
- [4] Guo A H, Li J, Fu H Z, *et al.* Xanthone derivatives from medicinal plant *Swertia lewisii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(2): 107-109.
- [5] Stout G H, Christensen E N, Balkenhol W J, *et al.* Xanthenes of the Gentianaceae- I *Frasera albicaulis* Dougl [J]. *Tetrahedron*, 1969, 25: 1961-1973.
- [6] Luo X N, Ji L J, Sun H F. ^1H -NMR and ^{13}C -NMR studies of polysubstituted xanthone-O-glycoside [J]. *Chin J Magn Reson* (波谱学杂志), 1996, 13(6): 554-559.
- [7] Gao J, Wang S J, Fang F, *et al.* Xanthenes from Tibetan medicine *Halenia elliptica* and their antioxidant activity [J]. *Acta Acad Med Sin* (中国医学科学院学报), 2004, 26(4): 364-367.

甜茶叶的化学成分研究

杜晋伟, 杨敬芝, 张东明*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所 中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室, 北京 100050)

甜茶 *Rubus suavissimus* S. Lee 是蔷薇科悬钩子属植物的一个新种^[1], 为多年生灌木, 主产广西。在民间有悠久的历史, 长期以来一直当茶饮, 亦用来代糖加工食品, 还可入药, 有清热润肺、祛痰止咳的功效, 也有人用于止血消肿, 是伤口生肌的良药^[2]。文献曾报道从该植物中得到的化合物主要是萜类化合物^[3]。近年来, 从甜茶中分到一种高甜低热无毒性的甜味剂, 是各国科学家们普遍关注的一种蔗糖替代品, 具有很高的食用和药用开发价值。为了更好的开发和利用我国的甜茶资源, 笔者对其化学成分进行研究, 从甜茶叶的乙醇提取物的醋酸乙酯部分和丙酮部分中, 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-

20 分离并根据光谱数据和理化性质鉴定了 8 个化合物。分别为: 斯替维醇 (steviol, I)、悬钩子苷 (rubusoside, II)、2 α , 3 β -二羟基-乌苏-12-烯-28-酸 (III)、2 α , 3 β , 23-三羟基-乌苏-12-烯-28-酸 (IV)、2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-乌苏-12-烯-28-酸 (V)、2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-齐墩果-12-烯-28-酸 (VI)、槲皮素 (VII) 和胡萝卜苷 (VIII)。

1 仪器与材料

熔点用 XT₄-100 显微熔点测定仪测定。质谱用 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap SL 质谱仪测定。核磁共振用 INOVA-500 型核磁共振仪测定。旋光用 Perkin Elmer Model 341 LC 型旋光计测定。

收稿日期: 2006-06-03

作者简介: 杜晋伟 (1981-), 山西原平人, 中国医学科学院中国协和医科大学药物研究所 2004 级硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: dujinwei@imm.ac.cn

* 通讯作者 张东明 Tel: (010) 63165227 Fax: (010) 63017757 E-mail: zhangdm@imm.ac.cn