

黄花獐牙菜的化学成分研究

张海涛¹, 张小龙¹, 代东海², 纪兰菊^{1*}

(中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001; 2 青海普兰特药业公司, 青海 西宁 810007)

摘要: 目的 研究黄花獐牙菜 *Swertia kingii* 的化学成分。方法 用各种色谱柱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱解析鉴定其化学结构。结果 从黄花獐牙菜中分离到 15 个化合物, 鉴定了其中的 11 个化合物, 分别为 β -谷甾醇(β -sitosterol, **1**)、1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基 酮(甲基獐牙菜宁, methylswertianin, **2**)、1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基 酮(gentiacaulein, **3**)、1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基 酮(印度獐牙菜素, swerchirin, **4**)、8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-1, 3, 7-三羟基 酮(8-*O*- β -D-glucopyranosyl-1, 3, 7-trihydroxyxanthone, **5**)、芒果苷(mangiferin, **7**)、1-*O*-[β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖]-7-羟基-3, 8-二甲氧基 酮(1-*O*-[β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-7-hydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone, **8**)、8-*O*-[β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖]-1, 7-二羟基-3-甲氧基 酮(8-*O*-[β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-glucopyranosyl]-1, 7-dihydroxy-3-methoxyxanthone, **9**)、1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-7-羟基-3, 8-二甲氧基 酮(1-*O*- β -D-glucopyranosyl-7-hydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone, **10**)、异荭草苷(isoorientin, **11**)、8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-1, 3, 5-三羟基 酮(8-*O*- β -D-glucopyranosyl-1, 3, 5-trihydroxyxanthone, **13**)。其余 4 个还在结构鉴定中。结论 所有化合物 **1**~**11** 均为首次从该植物中得到。

关键词: 黄花獐牙菜; 酮; 酮苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)09-1430-03

Chemical constituents of *Swertia kingii*

ZHANG Hai-tao¹, ZHANG Xiao-long¹, DAI Dong-hai², JI Lan-ju¹

(1 Northwest Plateau Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China;

2 Qinghai Plateau Pharmaceutical Co., Ltd., Xining 810007, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from *Swertia kingii*. **Methods** The constituents were isolated and purified by column chromatography methods. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and special analysis. **Results** Fifteen compounds were obtained from this plant and **11** of them were identified as β -sitosterol (**1**), methylswertianin (**2**), gentiacaulein (**3**), swerchirin (**4**), 8-*O*- β -D-glucopyranosyl-1, 3, 7-trihydroxyxanthone (**5**), mangiferin (**7**), 1-*O*-[β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-7-hydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone (**8**), 8-*O*-[β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-glucopyranosyl]-1, 7-dihydroxy-3-methoxyxanthone (**9**), 1-*O*- β -D-glucopyranosyl-7-hydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone (**10**), isoorientin (**11**), 8-*O*- β -D-glucopyranosyl-1, 3, 5-trihydroxyxanthone (**13**). Four compounds are being identified. **Conclusion** All compounds are first found from this plant.

Key words: *Swertia kingii* Hook. f.; xanthone; xanthone glucoside

黄花獐牙菜 *Swertia kingii* Hook. f. 系龙胆科獐牙菜属植物, 分布于西藏等地, 为民间常用的一种治疗肝炎的草药, 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。从黄花獐牙菜中分离到 15 个化合物, 鉴定了其中的 11 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, **1**)、1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基 酮(甲基獐牙菜素, methylswertianin,

2)、1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基 酮(gentiacaulein, **3**)、1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基 酮(印度獐牙菜素, swerchirin, **4**)、8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-1, 3, 7-三羟基 酮(8-*O*- β -D-glucopyranosyl-1, 3, 7-trihydroxyxanthone, **5**)、芒果苷(mangiferin, **7**)、1-*O*-[β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖]-7-羟基-3, 8-二甲氧基 酮(1-*O*-[β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-7-hydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone, **8**)、

* 收稿日期: 2010-03-26

基金项目: 青海龙胆科主要药用植物指纹图谱研究(2004-N-142)

作者简介: 张海涛(1983-), 女, 西宁人, 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) 8010092 E-mail: Jilanju@eyou.com

8-*O*-[β -*D*-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)-*D*-吡喃葡萄糖]-1, 7-二羟基-3-甲氧基 酮(8-*O*-[β -*D*-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)-glucopyranosyl]-1, 7-dihydroxy-3-methoxy-xanthone, **9**)、1-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖-7-羟基-3, 8-二甲氧基 酮(1-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-7-hydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone, **10**)、异荛草苷(isoorientin, **11**)、8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖-1, 3, 5-三羟基 酮(8-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-1, 3, 5-trihydroxyxanthone, **13**)。其中化合物均为首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

核磁共振($^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$)谱仪: Bruker DRX400 型。熔点用显微熔点仪测定。DMSO-*d*₆ 为溶剂, TMS 为内标。

显色剂: UV 254 nm 观察紫外吸收, 5% H₂SO₄, 柱色谱硅胶: 青岛海洋化工厂的产品(100~200 目或200~300 目), 薄层硅胶, MCI: Mitsubishi Chemical 的产品(75~150 μm), 石油醚、醋酸乙酯、甲醇、丙酮等试剂均为分析纯。

黄花簕牙菜 *Swertia kingii* Hook. f 于 2005 年采自西藏, 由中国科学院西北高原生物研究所孙洪发研究员鉴定。

2 提取与分离

黄花簕牙菜全草 2 kg, 寸断, 用 95% 乙醇浸泡 24 h, 加热回流提取 3 次, 减压回收乙醇得浸膏 2 000 mL。将浸膏分散于水中, 以等体积的石油醚(30~60 $^{\circ}\text{C}$)、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 浓缩, 得到浸膏, 石油醚部分 14.1 g, 醋酸乙酯部分 41.9 g, 正丁醇部分 58.4 g, 水部分 103.5 g。取石油醚部分浸膏, 用硅胶拌样碾匀后进行色谱分离, 用石油醚-甲醇系统洗脱, 最后用甲醇冲柱。得到化合物 **1~4**。

醋酸乙酯部分用石油醚-丙酮梯度洗脱, 最后用甲醇冲柱, 得到化合物 **2, 3, 5, 6**。

正丁醇部分用硅胶(100~200 目)柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到化合物 **7~12**, 点薄层, 合并。将氯仿-甲醇(8:2)合并为 A 部分、将氯仿-甲醇(7:3)合并为 B 部分、将氯仿-甲醇(6:4)合并为 C 部分、氯仿-甲醇(5:5)合并后为 D 部分, E 部分(甲醇)。

A 部分用硅胶(100~200 目)柱色谱, 用氯仿-甲醇(20:1~1:1)梯度洗脱, 合并氯仿-甲醇(10:1)部分经 MCI 柱色谱, 用水-乙醇(1:0~0:10)梯度洗脱, 得到化合物 **12** 和 **13**。B 部分用硅胶(100~200 目)柱色谱, 用氯仿-甲醇(20:1~1:1)梯度洗脱得化合物 **14**。D 部分用硅胶(100~200 目)柱色谱, 得

化合物 **15**。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, mp 140~141 $^{\circ}\text{C}$ 。与 β -谷甾醇对照品测混合熔点不下降。TLC 鉴定与 β -谷甾醇对照品在相同 R_f 值处呈现相同颜色斑点。 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道^[1]一致, 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 淡黄色针晶, mp 192~194 $^{\circ}\text{C}$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 238, 261, 206, 328。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃) δ : 12.07, 11.94(各 1H, s), 7.26, 6.83(各 1H, d, J =8.9 Hz, H-5, 6), 6.37, 6.31(各 1H, d, J =2.25 Hz, H-2, 4), 3.95, 3.88(各 3H, s)。数据与 1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基 酮^[2,3]相符。

化合物 **3**: 淡黄色结晶, mp 192~193 $^{\circ}\text{C}$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 237, 255, 311, 374。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃) δ : 13.15(1H, s), 7.41, 7.20(各 1H, d, J =8.95 Hz, H-5, 6), 6.40, 6.37(各 1H, d, J =2.25 Hz, H-2, 4), 4.07, 3.92(各 3H, s)。故鉴定为 1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基 酮^[3,4]。

化合物 **4**: 黄色结晶, mp 186~187 $^{\circ}\text{C}$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 252, 276, 330, 390。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃) δ : 11.98, 11.39(各 1H, s), 7.23, 6.71(各 1H, d, J =8.95 Hz, H-6, 7), 6.55, 6.35(各 1H, d, J =2.26 Hz, H-2, 4), 3.95, 3.89(各 3H, s)。鉴定为 1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基 酮^[5]。

化合物 **5**: 乳白色粉末, mp 220~223 $^{\circ}\text{C}$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 260, 306。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.97, 11.03, 9.05(各 1H, s), 6.18, 6.32(各 1H, d, J =9.0 Hz, H-5, 6), 7.31, 7.42(各 1H, d, J =2.0 Hz, H-2, 4), 4.96(d, J =7.5 Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.3(C=O), 165.6(C-3), 162.9(C-1), 156.7(C-4a), 149.5(C-8), 146.3(C-4b), 141.7(C-7), 125.1(C-6), 115.5(C-5), 114.3(C-8a), 104.9(C-8b), 103.1(C-1'), 98.1(C-2), 93.2(C-4), 77.5(C-5'), 75.9(C-3'), 73.7(C-2'), 69.5(C-4'), 60.7(C-6')。其结构与 8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖-1, 3, 7-三羟基 酮一致^[6]。

化合物 **7**: 淡黄色针晶, mp 252~254 $^{\circ}\text{C}$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 239, 257, 318, 366。TLC 测定与芒果苷对照品在相同的 R_f 处呈现相同的斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (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^[3,7]。

化合物 **8**: UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 240, 250, 302, 360。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.72, 6.77 (各 1H, d, $J = 2.36$ Hz, H-2, 4), 7.15, 7.29 (各 1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5, 6), 4.92 (H-1'), 4.89 (H-1''), 3.80, 3.88 (各 3H, s), 2.9~4.1 (m, 糖质子)。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 180.1 (C=O), 164.1 (C-3), 159.0 (C-1), 157.7 (C-4a), 148.5 (C-8), 146.8 (C-4b), 145.1 (C-7), 122.9 (C-6), 117.3 (C-8a), 112.2 (C-5), 107.5 (C-8b), 104.1 (C-1'), 102.7 (C-1''), 100.1 (C-2), 94.8 (C-4), 76.5 (C-5'), 75.9 (C-3'), 75.87 (C-3''), 75.8 (C-2''), 73.3 (C-2'), 69.7 (C-4'), 69.5 (C-4''), 68.6 (C-6'), 65.6 (C-5''), 60.8 (OCH_3), 55.9 (OCH_3)。其波谱数据与 1-O- β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖]-7-羟基-3,8-二甲氧基 酮一致^[8]。

化合物 9: 淡黄色粉末。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 237, 261, 314。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.06, 9.17 (各 1H, s), 3.89 (3H, s), 5.04 (H-1'), 5.02 (H-1''), $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 180.6 (C=O), 166.2 (C-3), 162.7 (C-1), 156.4 (C-4a), 149.6 (C-4b), 146.3 (C-8), 141.5 (C-7), 125.0 (C-6), 114.4 (C-8a), 114.2 (C-5), 104.2 (C-1'), 103.5 (C-1''), 103.3 (C-8b), 96.9 (C-2), 91.9 (C-4), 76.8 (C-5'), 76.3 (C-3''), 76.1 (C-3'), 73.6 (C-2''), 73.1 (C-2'), 69.4 (C-4''), 68.6 (C-4'), 67.8 (C-6'), 65.4 (C-5''), 56.1 (OCH_3)。参考文献报道^[8], 鉴定其结构为 8-O- β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)-D-吡喃葡萄糖]-1,7-二羟基-3-甲氧基 酮。

化合物 10: 黄色粉末。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 231, 267, 309, 360。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.05 (1H, s), 9.39 (1H, s), 7.29, 7.15 (各 1H, s, $J = 9.03$ Hz, H-5, 6), 6.78, 6.73 (各 1H, s, $J =$

2.18 Hz), 4.89 (d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.80, 3.88 (各 3H, s)。鉴定为 1-O- β -D-吡喃葡萄糖-7-羟基-3,8-二甲氧基 酮^[8]。

化合物 11: 淡黄色粉末。mp 243~246 °C。TLC 测定与异荛草苷对照品在相同的 R_f 处呈现相同的斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.53, 10.59 (各 1H, s), 7.40 (1H, dd, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, s, H-8), 4.54 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1')。鉴定为异荛草苷^[9]。

化合物 13: 淡黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.97 (1H, s), 11.03 (1H, s), 9.05 (1H, s), 7.39, 7.29 (各 1H, d, $J = 9.15$ Hz, H-5, 6), 6.31, 6.17 (各 1H, d, $J = 2.06$ Hz, H-2, 4), 5.01 (d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 鉴定为 8-O- β -D-吡喃葡萄糖-1,3,5-三羟基 酮^[10]。

参考文献:

- [1] 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
- [2] 肖 怀, 刘光明, 王 卓, 等. 丽江獐牙菜化学成分研究 [J]. 中国现代应用医学杂志, 2007, 24(2): 120-122
- [3] 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
- [4] 谭桂山, 徐康平, 徐平声, 等. 川东獐牙菜化学成分研究 [J]. 药学报, 2002, 37(8): 630-632
- [5] 张媛媛, 管 隼, 谢青兰, 等. 大籽獐牙菜化学成分研究 [J]. 中国医疗前沿, 2007, 42(17): 1299-1300
- [6] 卞庆亚, 侯翠英, 陈建民. 抱茎獐牙菜的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 10(1): 1-5
- [7] 许旭东, 杨峻山. 毛獐牙菜中 酮类化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(9): 657-659
- [8] 曾光尧, 谭桂山, 徐康平, 等. 川东獐牙菜水溶性化学成分研究 [J]. 药学报, 2004, 39(5): 351-353
- [9] 王世盛, 徐 青, 肖红斌, 等. 抱茎獐牙菜中的苷类成分 [J]. 中草药, 2004, 35(8): 847-849
- [10] 潘 莉, 张晓峰, 王明奎, 等. 祁连獐牙菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 583-586

细梗胡枝子化学成分的研究(II)

夏新中¹, 周思祥², 屠鹏飞^{2*}

(1 长江大学医学院, 湖北 荆州 434023; 2 北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

摘要: 目的 研究细梗胡枝子 *Lespedeza virgate* 全草的化学成分。方法 采用多种色谱技术对其进行分离纯化, 根据光谱数据和理化性质鉴定化合物结构。结果 从细梗胡枝子 70% 乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇萃取部分分离鉴定了 9 个化合物, 分别为大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷(1)、胡萝卜苷棕榈酸酯(2)、芦丁(3)、山奈酚-3-O- β -D-

* 收稿日期: 2010-01-06

基金项目: 湖北省自然科学基金(2007ABA234)

作者简介: 夏新中(1959-), 男, 湖北武汉人, 主任药师, 主要研究天然产物的化学成分及其质量分析。

Tel: 13986690826 E-mail: xiaxinzhong@yangtzeu.edu.cn