

## 川西獐牙菜化学成分研究

罗翠婷<sup>1</sup>, 毛双双<sup>1</sup>, 陈河如<sup>1,2\*</sup>, 李玉林<sup>3</sup>

1. 暨南大学药学院 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

2. 广东省中药药效物质基础及创新药物研究重点实验室, 广东 广州 510632

3. 中国科学院西北高原微生物研究所, 青海 西宁 810008

**摘要:** 目的 研究川西獐牙菜 *Swertia mussotii* 的化学成分。方法 采用柱色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱解析鉴定化合物结构。结果 从川西獐牙菜 75%乙醇提取物中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为 1-羟基-3, 4, 7, 8-四甲氧基咕吨酮 (1)、1, 7-二羟基-3-甲氧基咕吨酮 (2)、1, 3, 7-三羟基咕吨酮 (3)、1, 3, 7, 8-四羟基咕吨酮 (4)、1, 3, 8-三羟基-7-甲氧基咕吨酮 (5)、1, 3-二羟基-7, 8-二甲氧基咕吨酮 (6)、1, 5, 8-三羟基-3, 4-二甲氧基咕吨酮 (7)、1-羟基-3, 4, 5, 8-四甲氧基咕吨酮 (8)、1-羟基-3, 5, 8-三甲氧基咕吨酮 (9)、(S)-(+)-龙胆内酯 (10a)、(R)-(-)-龙胆内酯 (10b)、1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基咕吨酮 (11)、1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基咕吨酮 (12)、1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基咕吨酮 (13)、1, 7, 8-三羟基-3-甲氧基咕吨酮 (14)、1, 3, 5, 8-四羟基咕吨酮 (15)、1, 7-二羟基-3, 4, 8-三甲氧基咕吨酮 (16)、芒果苷 (17)、齐墩果酸 (18)。结论 化合物 1~9 均为首次从该种植物中分离得到, 化合物 10a 和 10b 为首次从獐牙菜属植物中分离得到。

**关键词:** 川西獐牙菜; 1, 3, 7-三羟基咕吨酮; 龙胆内酯; 芒果苷; 齐墩果酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)08-0942-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.08.004

## Chemical constituents from *Swertia mussotii*

LUO Cui-ting<sup>1</sup>, MAO Shuang-shuang<sup>1</sup>, CHEN He-ru<sup>1,2</sup>, LI Yu-lin<sup>3</sup>

1. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Product, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of Traditional Chinese Medicine and New Drugs Research, Guangzhou 510632, China

3. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents of *Swertia mussotii*. **Methods** Various chromatographic methods were employed to isolate the compounds and their structures were established by spectroscopic analysis. **Results** Nineteen compounds were isolated from 75% ethanol extract of *S. mussotii* and identified as 1-hydroxyl-3, 4, 7, 8-tetramethoxyxanthone (1), 1, 7-dihydroxyl-3-methoxyxanthone (2), 1, 3, 7-trihydroxyxanthone (3), 1, 3, 7, 8-tetrahydroxyxanthone (4), 1, 3, 8-trihydroxyl-7-methoxyxanthone (5), 1, 3-dihydroxyl-7, 8-dimethoxyxanthone (6), 1, 5, 8-trihydroxyl-3, 4-dimethoxyxanthone (7), 1-hydroxyl-3, 4, 5, 8-tetramethoxyxanthone (8), 1-hydroxyl-3, 5, 8-trimethoxyxanthone (9), (S)-(+)-gentirolactone (10a), (R)-(-)-gentirolactone (10b), 1, 8-dihydroxyl-3, 7-dimethoxyxanthone (11), 1-hydroxyl-3, 7, 8-trimethoxyxanthone (12), 1, 7-dihydroxyl-3, 8-dimethoxyxanthone (13), 1, 7, 8-trihydroxyl-3-methoxyxanthone (14), 1, 3, 5, 8-tetrahydroxyxanthone (15), 1, 7-dihydroxyl-3, 4, 8-trimethoxyxanthone (16), mangiferin (17), and oleanolic acid (18), respectively. **Conclusion** Compounds 1—9 are firstly isolated from *S. mussotii*. Compounds 10a and 10b are firstly isolated from the plants in *Swertia* L.

**Key words:** *Swertia mussotii* Franch.; 1, 3, 7-trihydroxyxanthone; gentirolactone; mangiferin; oleanolic acid

川西獐牙菜 *Swertia mussotii* Franch. 是龙胆科 (Geniianaceae) 獐牙菜属 *Swertia* L. 植物, 藏译音名“桑滴”, 俗称藏茵陈。具有清热利胆、除湿、平肝风、舒肝健胃、强心、养血、解毒等作用, 主要用于治疗肝功能紊乱和黄疸, 具有抗炎、退热、利胆及利尿等功效, 分布于我国西藏、青海、甘肃、

收稿日期: 2012-11-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81172982); 广东省科技计划项目 (2010A030100006)

作者简介: 罗翠婷 (1986—), 女, 硕士研究生, 从事天然药物化学研究。

\*通信作者 陈河如 Tel: (020)38375299 E-mail: thrchen@jnu.edu.cn

四川等地,是八大特色藏药之一<sup>[1]</sup>。据文献报道,川西獐牙菜的主要化学成分为游离咕吨酮及其苷、环烯醚萜类、黄酮类、内酯、齐墩果酸等三萜类化合物<sup>[2-3]</sup>。为了进一步揭示藏茵陈的药效物质基础,本实验对其化学成分进行了较深入的研究,通过多种色谱方法结合现代波谱技术,从川西獐牙菜中分离到22个化合物,鉴定了其中19个化合物,分别为1-羟基-3,4,7,8-四甲氧基咕吨酮(1-hydroxyl-3,4,7,8-tetramethoxyxanthone, **1**)、1,7-二羟基-3-甲氧基咕吨酮(1,7-dihydroxyl-3-methoxyxanthone, **2**)、1,3,7-三羟基咕吨酮(1,3,7-trihydroxyxanthone, **3**)、1,3,7,8-四羟基咕吨酮(1,3,7,8-tetrahydroxyxanthone, **4**)、1,3,8-三羟基-7-甲氧基咕吨酮(1,3,8-trihydroxyl-7-methoxyxanthone, **5**)、1,3-二羟基-7,8-二甲氧基咕吨酮(1,3-dihydroxyl-7,8-dimethoxyxanthone, **6**)、1,5,8-三羟基-3,4-二甲氧基咕吨酮(1,5,8-trihydroxyl-3,4-dimethoxyxanthone, **7**)、1-羟基-3,4,5,8-四甲氧基咕吨酮(1-hydroxyl-3,4,5,8-tetramethoxyxanthone, **8**)、1-羟基-3,5,8-三甲氧基咕吨酮(1-hydroxyl-3,5,8-trimethoxyxanthone, **9**)、(*S*)-(+)-龙胆内酯 [(*S*)-(+)-gentiolactone, **10a**]、(*R*)-(-)-龙胆内酯 [(*R*)-(-)-gentiolactone, **10b**]、1,8-二羟基-3,7-二甲氧基咕吨酮(1,8-dihydroxyl-3,7-dimethoxyxanthone, **11**)、1-羟基-3,7,8-三甲氧基咕吨酮(1-hydroxyl-3,7,8-trimethoxyxanthone, **12**)、1,7-二羟基-3,8-二甲氧基咕吨酮(1,7-dihydroxyl-3,8-dimethoxyxanthone, **13**)、1,7,8-三羟基-3-甲氧基咕吨酮(1,7,8-trihydroxyl-3-methoxyxanthone, **14**)、1,3,5,8-四羟基咕吨酮(1,3,5,8-tetrahydroxyxanthone, **15**)、1,7-二羟基-3,4,8-三甲氧基咕吨酮(1,7-dihydroxyl-3,4,8-trimethoxyxanthone, **16**)、芒果苷(mangiferin, **17**)、齐墩果酸(oleanolic acid, **18**)。化合物**1**~**9**均为首次从该植物中分离得到,化合物**10a**和**10b**为首次从獐牙菜属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Jasco V—550 紫外/可见光谱仪(日本 Jasco 公司); Jasco FI/IR—480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪(日本 Jasco 公司); Jasco P—1020 旋光仪(日本 Jasco 公司); Bruker Advance-300 MHz 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪(美国热电公司); Agilent 1200 分析型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); 上海伍丰—100 制备型高效液相色谱仪(上海伍丰科学仪器有

限公司)。薄层硅胶、柱色谱硅胶(100~200, 200~300 目)为烟台化学工业研究所产品; Sephadex LH-20 (25~100  $\mu\text{m}$ ) 为 GE HealthCare 公司产品; 氘代试剂为北京大学 babei 公司产品, 所用试剂为色谱纯甲醇、色谱纯乙腈, 其他试剂均为分析纯。

川西獐牙菜于2010年采自青海玉树县仲达乡,由中国科学院西北高原微生物研究所孙菁副研究员鉴定为川西獐牙菜 *Swertia mussotii* Franch.。

## 2 提取与分离

川西獐牙菜药材2.5 kg, 将其研磨成粉末, 用75%乙醇浸提3次, 每次2、2、1 h, 滤过, 将提取液合并, 回收溶剂, 然后在60℃真空箱干燥, 得干浸膏509.7 g。将浸膏研碎, 溶于水中, 以等体积的石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 得到5个萃取部位, 即石油醚部位35 g、二氯甲烷部位92 g、醋酸乙酯部位42.2 g、正丁醇部位170 g 以及水部位170.5 g。取二氯甲烷部位采用硅胶柱色谱进行分离, 依次用石油醚-醋酸乙酯(15:1→0:1)梯度洗脱, 得到馏份 Fr. 1~5。Fr. 1 用凝胶柱色谱(氯仿-甲醇1:1)分离得到化合物**8**和**9**; Fr. 2~3 进一步用硅胶柱色谱分离得到化合物**1**~**7**和少量化合物**18**; Fr. 4 通过重结晶得化合物**10**、**12**~**14**。化合物**10**为一对对应异构体的混晶, 进一步用手性柱(Chiral CD-Ph S5)进行拆分, 通过测定比旋光度确定它们的绝对构型, 分别得到化合物**10a**和**10b**。通过制备 HPLC 对 Fr. 5 进行分离纯化(甲醇-水), 得到化合物**15**~**18**。从 Fr. 5 中也得到少量化合物**11**~**14**。

## 3 结构鉴定

化合物**1**: 淡黄色针晶(氯仿)。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 237, 265, 323, 381; ESI-MS  $m/z$ : 333  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.14 (1H, s, -OH), 7.34 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 7.26 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5), 6.36 (1H, s, H-2), 4.00 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.95 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.93 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 181.4 (C=O), 159.6 (C-1), 159.4 (C-3), 151.0 (C-4a), 149.3 (C-7), 148.9 (C-8), 148.8 (C-4b), 128.1 (C-4), 128.0 (C-6), 115.5 (C-5), 113.1 (C-8a), 103.5 (C-8b), 94.5 (C-2), 61.7 (-OCH<sub>3</sub>), 61.6 (-OCH<sub>3</sub>), 57.1 (-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物**1**为1-羟基-3,4,7,8-四甲氧基咕吨酮。

化合物**2**: 淡黄色针晶(氯仿)。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm):

239, 262, 325, 382; ESI-MS  $m/z$ : 259  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.86 (1H, s, -OH), 10.06 (1H, s, -OH), 7.49 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-5), 7.42 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-8), 7.30 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-6), 6.58 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 6.36 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-2), 3.87 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 180.1 (C=O), 166.3 (C-3), 162.5 (C-1), 157.4 (C-4b), 154.1 (C-7), 149.0 (C-4a), 124.8 (C-6), 120.4 (C-8a), 119.0 (C-5), 108.0 (C-8), 102.8 (C-8b), 96.8 (C-2), 92.5 (C-4), 61.6 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 1, 7-二羟基-3-甲氧基咕吨酮。

化合物 **3**: 淡黄色针晶 (氯仿)。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 238, 263, 323, 388; ESI-MS  $m/z$ : 245  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.47 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-5), 7.35 (1H, d,  $J=1.7$  Hz, H-8), 7.24 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-6), 6.31 (1H, d,  $J=1.7$  Hz, H-4), 6.16 (1H, d,  $J=1.7$  Hz, H-2); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 181.8 (C=O), 167.1 (C-3), 164.6 (C-1), 159.5 (C-4a), 155.3 (C-7), 151.2 (C-4b), 125.3 (C-6), 122.2 (C-8b), 119.8 (C-5), 109.4 (C-8), 103.7 (C-8b), 98.9 (C-2), 94.8 (C-4)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 1, 3, 7-三羟基咕吨酮。

化合物 **4**: 淡黄色粉末 (甲醇)。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 238, 265, 331, 386; ESI-MS  $m/z$ : 259  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 11.87 (1H, s, -OH), 11.70 (1H, s, -OH), 11.16 (1H, s, -OH), 9.32 (1H, s, -OH), 7.26 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-6), 6.87 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-5), 6.34 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 6.20 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-2); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 183.9 (C=O), 166.4 (C-3), 162.2 (C-1), 157.8 (C-4a), 147.9 (C-4b), 147.0 (C-8), 140.4 (C-7), 123.9 (C-6), 107.2 (C-8a), 106.0 (C-5), 100.8 (C-8b), 98.2 (C-2), 94.0 (C-4)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 1, 3, 7, 8-四羟基咕吨酮。

化合物 **5**: 淡黄色针晶 (甲醇)。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 236, 262, 330, 381; ESI-MS  $m/z$ : 273  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 11.87 (1H, s, -OH), 11.77 (1H, s, -OH), 7.46 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 6.94 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5), 6.32 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 6.18 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-2), 3.81 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 183.9 (C=O), 166.7 (C-3), 162.2 (C-1), 157.8 (C-4a), 149.1 (C-4b), 148.7

(C-8), 142.5 (C-7), 121.0 (C-6), 107.0 (C-8a), 105.6 (C-5), 100.8 (C-8b), 98.3 (C-2), 94.2 (C-4), 56.54 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 1, 3, 8-三羟基-7-甲氧基咕吨酮。

化合物 **6**: 淡黄色粉末 (甲醇)。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 237, 264, 328, 385; ESI-MS  $m/z$ : 289  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 13.26 (1H, s, -OH), 7.55 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 7.28 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5), 6.22 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 6.07 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-2), 3.85 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 182.4 (C=O), 167.1 (C-3), 165.0 (C-1), 158.9 (C-4a), 152.1 (C-4b), 150.7 (C-7), 149.5 (C-8), 121.8 (C-6), 116.4 (C-8a), 114.1 (C-5), 104.1 (C-8b), 99.0 (C-2), 94.4 (C-4), 62.0 (-OCH<sub>3</sub>), 57.5 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 1, 3-二羟基-7, 8-二甲氧基咕吨酮。

化合物 **7**: 淡黄色粉末 (甲醇)。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 237, 266, 326, 379; ESI-MS  $m/z$ : 303  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 11.59 (1H, s, -OH), 11.29 (1H, s, -OH), 7.46 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 6.71 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-7), 6.34 (1H, s, H-2), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.82 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 183.7 (C=O), 159.7 (C-3), 157.1 (C-1), 153.0 (C-8), 149.4 (C-4a), 144.8 (C-4b), 139.9 (C-5), 127.9 (C-4), 121.4 (C-6), 109.2 (C-7), 104.1 (C-8b), 101.1 (C-8a), 98.7 (C-2), 60.7 (-OCH<sub>3</sub>), 57.3 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 1, 5, 8-三羟基-3, 4-二甲氧基咕吨酮。

化合物 **8**: 淡黄色粉末 (甲醇)。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 236, 265, 325, 378; ESI-MS  $m/z$ : 333  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 11.11 (1H, s, -OH), 7.46 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 6.71 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-7), 3.91 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.81 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 180.6 (C=O), 159.2 (C-3), 158.2 (C-1), 153.1 (C-8), 147.6 (C-4a), 146.8 (C-4b), 141.6 (C-5), 127.6 (C-4), 118.9 (C-6), 110.2 (C-7), 105.7 (C-8a), 102.8 (C-8b), 94.8 (C-2), 60.8 (-OCH<sub>3</sub>), 56.9 (-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 1-羟基-3, 4, 5, 8-四甲氧基咕吨酮。

化合物 **9**: 淡黄色粉末 (甲醇)。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm):

238, 265, 331, 383; ESI-MS  $m/z$ : 303  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 13.27 (1H, s, -OH), 7.45 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 6.90 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-7), 6.56 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 6.31 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-2), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.86 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 180.5 (C=O), 166.0 (C-3), 162.8 (C-1), 156.2 (C-4a), 152.9 (C-8), 146.6 (C-4b), 141.4 (C-5), 118.1 (C-6), 110.8 (C-7), 105.7 (C-8a), 103.6 (C-8b), 97.3 (C-4), 92.1 (C-2), 56.5 (-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (-OCH<sub>3</sub>), 56.2 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 1-羟基-3, 5, 8-三甲氧基咕吨酮。

化合物 **10a**: 白色方晶 (氯仿)。 $[\alpha]_D^{22} +110.5$  (c 0.1, MeOH); UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 206, 222; ESI-MS  $m/z$ : 211  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.10~4.91 (1H, d,  $J=18.0$  Hz, H-3), 4.41~4.36 (1H, brs, H-7), 4.05 (1H, s, 9-OH), 2.73~2.52 (1H, brs, H-6), 1.81~1.66 (1H, brs, H-8), 0.86 (3H, t,  $J=7.4$  Hz, H-10); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 172.3 (C-1), 161.6 (C-11), 153.4 (C-4), 119.4 (C-5), 72.0 (C-9), 66.5 (C-3), 66.2 (C-7), 30.4 (C-8), 22.3 (C-6), 7.5 (C-10)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **10a** 为 (S)-(+)-龙胆内酯。

化合物 **10b**: 白色方晶 (氯仿)。 $[\alpha]_D^{22} -110.6$  (c 0.1, MeOH); UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 206, 222; ESI-MS  $m/z$ : 211  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.10~4.91 (1H, d,  $J=18.0$  Hz, H-3), 4.41~4.36 (1H, brs, H-7), 4.05 (1H, s, 9-OH), 2.73~2.52 (1H, brs, H-6), 1.81~1.66 (1H, brs, H-8), 0.86 (3H, t,  $J=7.4$  Hz, H-10); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 172.3 (C-1), 161.6 (C-11), 153.4 (C-4), 119.4 (C-5), 72.0 (C-9), 66.5 (C-3), 66.2 (C-7), 30.4 (C-8), 22.3 (C-6), 7.5 (C-10)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **10b** 为 (R)-(-)-龙胆内酯。

化合物 **11**: 淡黄色针晶 (氯仿)。UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 237, 264, 327, 384; ESI-MS  $m/z$ : 289  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 12.07 (1H, s, -OH), 11.93 (1H, s, -OH), 7.26 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 6.83 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5), 6.35 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 6.30 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-2), 3.94 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基咕吨酮。

化合物 **12**: 淡黄色针晶 (氯仿)。UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm):

239, 259, 312, 373; ESI-MS  $m/z$ : 303  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 13.22 (1H, s, -OH), 7.32 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 7.13 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5), 6.29 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 6.26 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-2), 3.97 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基咕吨酮。

化合物 **13**: 淡黄色针晶 (氯仿)。UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 238, 266, 328, 388; ESI-MS  $m/z$ : 287  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 13.21 (1H, s, -OH), 7.38 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 7.16 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5), 6.34 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 6.31 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-2), 4.03 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基咕吨酮。

化合物 **14**: 淡黄色针晶 (氯仿)。UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 238, 260, 311, 382; ESI-MS  $m/z$ : 273  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 11.90 (1H, s, -OH), 11.79 (1H, s, -OH), 9.41 (1H, s, -OH), 7.31 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 7.28 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5), 6.58 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 6.38 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-2), 3.94 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为 1, 7, 8-三羟基-3-甲氧基咕吨酮。

化合物 **15**: 淡黄色粉末 (甲醇)。UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 239, 264, 331, 381; ESI-MS  $m/z$ : 259  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.15 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 6.56 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-7), 6.16 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-2), 6.30 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4)。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为 1, 3, 5, 8-四羟基咕吨酮。

化合物 **16**: 淡黄色粉末 (甲醇), UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 238, 263, 325, 380; ESI-MS  $m/z$ : 317  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 13.14 (1H, s, -OH), 9.61 (1H, s, -OH), 7.38 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 7.27 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5), 6.51 (1H, s, H-2), 3.91 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.81 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.77 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为 1, 7-二羟基-3, 4, 8-三甲氧基咕吨酮。

化合物 **17**: 淡黄色粉末 (甲醇)。UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 237, 265, 323, 377; ESI-MS  $m/z$ : 445  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 13.76 (1H, s, -OH),

10.38 (1H, s, -OH), 10.38 (1H, s, -OH), 7.38 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, s, H-5), 6.37 (1H, s, H-4), 4.58 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, Glc-H-1)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **17** 为芒果苷。

化合物 **18**: 白色针晶(甲醇)。mp 307~309 °C。与齐墩果酸对照品共薄层, 相同 R<sub>f</sub> 值处呈现相同颜色斑点 (R<sub>f</sub>=0.68, 展开剂为环己烷-醋酸乙酯 6:4)。ESI-MS  $m/z$ : 935 [2M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>5</sub>N<sub>5</sub>D) 5.51 (1H, t,  $J=3.0$  Hz, H-12), 3.34 (1H, dd,  $J=12.0, 3.0$  Hz, H-3), 1.29, 1.25, 1.03, 1.03, 1.02, 0.96, 0.90 (3H, s, 7×-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **18** 为齐墩果酸。

#### 参考文献

- [1] 孟宪华, 陈德道, 张樱山, 等. 川西獐牙菜的化学成分、药理作用和临床应用研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2012, 27(2): 176-179.
- [2] 郭爱华. 龙胆科獐牙菜属药用植物化学成分和药理作用的研究进展 [J]. 山西中医学院学报, 2005, 6(1): 23-26.
- [3] 罗 钊, 辛晓燕, 字 敏, 等. 药用植物獐牙菜属活性成分研究 [J]. 云南化工, 2000, 27(4): 29-30.
- [4] Silveira E R, Falcão M J, Menezes A J, et al. Penta-oxygenated xanthenes from *Bredemeyera floribunda* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(6): 1433-1436.
- [5] Ando H, Hirai Y, Fujii M, et al. The chemical constituents of fresh *Gentian* root [J]. *J Nat Med*, 2007, 61(3): 269-279.
- [6] Wang H, Ye G, Ma C H, et al. Identification and determination of four metabolites of mangiferin in rat urine [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2007, 45(5): 793-798.
- [7] 袁 怡, 李 帅. 长梗喉毛花保肝活性化学成分研究 [D]. 北京: 北京协和医学院研究生院, 2010.
- [8] Bennett G J, Lee H H, Lee L P. Synthesis of minor xanthenes from *Garcinia mangostana* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1463-1470.
- [9] Cortez D A G, Young M C M, Marston A, et al. Xanthenes, triterpenes and a biphenyl from *Kielmeyera coriacea* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(7): 1367-1374.
- [10] 徐康平, 李福双, 刘建峰, 等. 显脉樟牙菜化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(21): 1612-1615.
- [11] Ghosal S, Sharma P V, Chaudhuri R K. Chemical constituents of *Gentianaceae*. 18. Xanthenes of *Swertia bimaculata* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14(12): 2671-2675.
- [12] Kakuda R, Machida K, Yaoita Y, et al. Studies on the constituents of *Gentiana* species. II. A new triterpenoid, and (*S*)-(+)- and (*R*)-(-)-gentiolactones from *Gentiana lutea* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(7): 885-887.
- [13] 王世盛, 韩秀文. 藏茵陈活性组分的制备分离和化学表征 [D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2004.
- [14] 周 青, 陈家春, 刘焱文. 贵州獐牙菜化学成分研究 [J]. 中药材, 2004, 27(12): 27-31.
- [15] 周慧敏, 刘永隆. 大籽獐牙菜中大籽獐牙菜苷的结构 [J]. 药学学报, 1990, 25(2): 123-126.
- [16] 袁永亮, 叶丹丹, 梁会娟, 等. 河南狭苞囊吾化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1270-1272.