

川东獐牙菜的化学成分研究

梁娟^{1,2}, 李胜华^{1,2}, 陈超群¹

1. 怀化学院 生命科学系, 湖南 怀化 418000

2. 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室, 湖南 怀化 418000

摘要: 目的 研究龙胆科植物川东獐牙菜 *Swertia davidi* 干燥全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶色谱等方法进行化学成分的分离纯化, 通过理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从川东獐牙菜全草 70%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为熊果醇 (1)、齐墩果酸 (2)、5-羧基-3, 4-二氢-1H-2-苯并吡喃-1-酮 (3)、3 β , 12 β -二羟基-孕烷-16-烯-20-酮 (4)、当药黄素 (5)、日当药黄素 (6)、异金雀花素 (7)、6-去甲氧基-7-甲基茵陈色原酮 (8)、3-乙酰氧基-28-羟基-12-烯-乌苏烷 (9)、龙胆苦苷 (10)、N-正二十五烷-2-羧基苯甲酰胺 (11)、4-O-2-羟基-6-甲氧基苯乙酮苷 (12)、槲皮素-3-O- β -D-木糖-(1 \rightarrow 2)- β -D-半乳糖苷 (13)、8-表金吉苷 (14)、3, 5-二咖啡酰奎宁酸 (15)、2-甲基苯基-1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (16)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 川东獐牙菜; 齐墩果酸; 当药黄素; 异金雀花素; 龙胆苦苷; 4-O-2-羟基-6-甲氧基苯乙酮苷; 3, 5-二咖啡酰奎宁酸
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)07-0919-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.07.005

Chemical constituents in *Swertia davidi*

LIANG Juan^{1,2}, LI Sheng-hua^{1,2}, CHEN Chao-qun¹

1. Department of Life Sciences, Huaihua University, Huaihua 418000, China

2. Key Laboratory of Hunan Province for Study and Utilization of Ethnic Medicinal Plant Resources, Huaihua 418000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the whole plant of *Swertia davidi*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified with silica gel column chromatography, silica gel chromatography, etc. The structures of the compounds were identified by physicochemical properties and various spectroscopic methods. **Results** Sixteen compounds were isolated as uvaol (1), oleanolic acid (2), 5-carboxyl-3, 4-dihydrogen-1H-2-benzopyran-1-one (3), 3 β , 12 β -pregnane-16-12-ene-20 (4), swertisin (5), 6-C- β -glucopyranosyl-7-O-methyllyuteolinidin (6), isoscoparin (7), 6-demethoxy-7-methylcapillaridin (8), 3-acetoxy-28-hydroxy-12-eneurs (9), gentiopicroside (10), N-pentacosyl-2-carboxy-benzoylamide (11), 4-O-glycosyloxy-2-hydroxy-6-methoxy-acetophenone (12), quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranoside (13), 8-epikingside (14), 3, 5-dicaffeoylquinic acid (15), and 2-methylphenyl-1-O- β -D-glucopyranoside (16). **Conclusion** All the compounds are isolated from *S. davidi* for the first time.

Key words: *Swertia davidi* Frauch.; oleanolic acid; isoscoparin; swertisin; gentiopicroside; 4-O-glycosyloxy-2-hydroxy-6-methoxy-acetophenone; 3, 5-dicaffeoylquinic acid

川东獐牙菜 *Swertia davidi* Frauch. 为龙胆科獐牙菜属多年生草本植物, 民间称河风草、青鱼胆草^[1]。为湖南湘西土家族苗族自治州常用药, 用于清肺热、活黄疸、恶疮疥癣、急性肠炎、菌痢等症^[2]。目前对川东獐牙菜的药理和化学成分研究报道甚少, 为了进一步研究其药效物质基础, 便于寻找其有效的活性成分, 本研究对川东獐牙菜全草进行了系统的化学成分研究。从 70%乙醇提取物的醋酸乙酯部位

中分离得到 16 个化合物, 分别为熊果醇 (uvaol, 1)、齐墩果酸 (oleanolic acid, 2)、5-羧基-3, 4-二氢-1H-2-苯并吡喃-1-酮 (5-carboxyl-3, 4-dihydrogen-1H-2-benzopyran-1-one, 3)、3 β , 12 β -二羟基-孕烷-16-烯-20-酮 (3 β , 12 β -pregnane-16-12-ene-20, 4)、当药黄素 (6-C- β -glucopyranosyl-7-O-methyllyuteolinidin, 5)、日当药黄素 (6-C- β -glucopyranosyl-7-O-methyllyuteolinidin, 6)、异金雀花素 (isoscoparin, 7)、

收稿日期: 2014-01-14

基金项目: 湖南省重点建设学科经费资助 (2011-42); 民族药用植物活性成分高效利用湖南省高校创新团队经费资助 (2010-53)

作者简介: 梁娟 (1982—), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为药用植物资源学。Tel: 15874592599 E-mail: liangjuan8242@163.com

6-去甲氧基-7-甲基茵陈色原酮 (6-demethoxy-7-methylcapillarisin, **8**)、3-乙酰氧基-28-羟基-12-烯-乌苏烷 (3-acetoxy-28-hydroxyl-12-ene-urs, **9**)、龙胆苦苷 (gentiopicroside, **10**)、*N*-正二十五烷-2-羧基苯甲酰胺 (*N*-pentacosy-2-carboxy-benzolylamide, **11**)、4-*O*-2-羟基-6-甲氧基苯乙酮苷 (4-*O*-glycosyloxy-2-hydroxy-6-methoxy-acetophenone, **12**)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-木糖-(1→2)-β-*D*-半乳糖苷 [quercetin-3-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→2)-β-*D*-galactopyranoside, **13**]、8-表金吉苷 (8-epikingiside, **14**)、3, 5-二咖啡酰奎宁酸 (3, 5-dicaffeoylquinic acid, **15**)、2-甲基苯基-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (2-methylphenyl-1-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **16**)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

超声波循环提取仪 (北京恒祥隆有限公司); XRC—1 型显微熔点仪 (北京泰克仪器公司), Valian Inova 400 MHz 核磁共振波谱仪 (美国瓦里安); VG AUTO Spec—3000 质谱仪 (英国 Micromass 公司); 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司); 聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂产品, 柱色谱聚酰胺为中国人民解放军 83305 部队 701 厂产品; 其他化学试剂均为分析纯。

川东獐牙菜采集于湖南省沅陵, 经怀化学院刘光华讲师鉴定为龙胆科獐牙菜属植物川东獐牙菜 *Swertia davidi* Frauch.

2 提取与分离

干燥川东獐牙菜 15 kg, 粉碎过 60 目筛, 用 70% 乙醇溶液浸泡 24 h, 利用超声波循环提取辅助提取 45 min 后减压浓缩得浸膏 3.2 kg, 混悬于热水中, 依次用氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩回收溶剂得水部分浸膏 132 g、氯仿部分浸膏 96 g、醋酸乙酯部分浸膏 563 g 和正丁醇部分浸膏 103 g, 氯仿部分反复进行硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100 : 1、100 : 2、100 : 4、100 : 8) 梯度洗脱, 并结合 Sephadex G-20 柱色谱等纯化得到化合物 **1** (12.5 mg)、**2** (18.6 mg)、**3** (24.5 mg)、**4** (23.5 mg); 醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100 : 1、100 : 2、100 : 8、100 : 16) 洗脱, 其中氯仿-甲醇 (100 : 2、100 : 8) 部分经反复反相柱色谱分离及凝胶柱色谱纯化得到化合物 **5** (18.6 mg)、**6** (15.4 mg)、**7** (22.6 mg)、**8** (19.8 mg)、**9** (21.4 mg)。

正丁醇部分经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (5 : 1、4 : 1、3 : 1、2 : 1、1 : 1) 洗脱, 其中流分 12~34 经反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得到化合物 **10** (36.5 mg)、**11** (33.8 mg), 流分 56~87 经反复柱色谱分离及凝胶柱色谱纯化得到化合物 **12** (15.6 mg)、**13** (28.4 mg), 流分 113~125 经反复硅胶柱色谱、薄层色谱和凝胶柱色谱纯化得到化合物 **14** (16.8 mg)、**15** (8.9 mg)、**16** (9.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色晶体 (丙酮), mp 229.5~231.8 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.14 (1H, t, *J* = 3.6 Hz, H-12), 3.20 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.0 Hz, H-3), 3.53 (5H, q, *J* = 9.3 Hz, CH₂OH), 1.26 (3H, s, 29-CH₃), 1.10 (3H, s, 27-CH₃), 1.02 (3H, s, 23β-CH₃), 1.01 (3H, s, 24α-CH₃), 1.00 (3H, s, 30-CH₃), 0.95 (3H, s, 26-CH₃), 0.93 (3H, s, 25-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 38.9 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.6 (C-4), 55.3 (C-5), 18.4 (C-6), 32.8 (C-7), 39.5 (C-8), 47.8 (C-9), 46.5 (C-10), 23.4 (C-11), 125.1 (C-12), 138.8 (C-13), 42.1 (C-14), 26.1 (C-15), 23.4 (C-16), 37.0 (C-17), 54.1 (C-18), 39.4 (C-19), 39.5 (C-20), 35.2 (C-21), 30.7 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.7 (C-25), 16.8 (C-26), 23.4 (C-27), 69.9 (C-28, CH₂OH), 17.3 (C-29), 21.3 (C-30)。据以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为熊果醇。

化合物 **2**: 白色针晶 (甲醇), mp 305~306 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与齐墩果酸对照品混合, 共熔点不下降, TLC 其 R_f 值均一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为齐墩果酸。

化合物 **3**: 粗短无色透明针晶 (乙醇), mp 251~253 °C。ESI-MS *m/z*: 214.9 [M+Na]⁺, 190.6 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.53 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-3), 4.53 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-4), 8.26 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-6), 7.53 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.1 (C-1), 68.3 (C-3), 27.3 (C-4), 130.5 (C-5), 134.9 (C-6), 128.1 (C-7), 137.2 (C-8), 127.8 (C-9), 143.2 (C-10), 169.1 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 5-羧基-3, 4-二氢-1*H*-2-苯并吡喃-1-酮。

化合物 **4**: 白色固体, ESI-TOF-MS *m/z*: 333 [M+H]⁺, 355 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.63 (1H, m, H-3), 3.67 (1H, m, H-12), 6.97

(1H, brs, H-16), 0.89 (3H, s, H-18), 0.87 (3H, s, H-19), 2.40 (3H, s, H-21); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 36.7 (C-1), 31.6 (C-2), 71.4 (C-3), 38.0 (C-4), 45.1 (C-5), 28.6 (C-6), 31.4 (C-7), 32.5 (C-8), 53.2 (C-9), 35.6 (C-10), 29.4 (C-11), 73.7 (C-12), 52.3 (C-13), 54.1 (C-14), 32.4 (C-15), 149.9 (C-16), 155.6 (C-17), 11.8 (C-18), 12.2 (C-19), 198.9 (C-20), 26.7 (C-21)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 4 为 3 β , 12 β -二羟基-孕烷-16-烯-20-酮。

化合物 5: 黄色粉末状结晶(丙酮-水), 硫酸-5%乙醇加热显黄色。ESI-MS m/z : 445 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.87 (1H, s, H-3), 6.87 (1H, s, H-8), 7.95 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3'), 6.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.95 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃), 4.58 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.15 (1H, dd, $J = 7.2$ Hz, 8.0 Hz, H-2''), 3.16 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-3''), 3.10 (1H, m, H-4''), 3.15 (1H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 163.8 (C-2), 103.2 (C-3), 182.1 (C-4), 160.8 (C-5), 108.9 (C-6), 163.9 (C-7), 93.6 (C-8), 156.4 (C-9), 121.5 (C-1'), 128.5 (C-2'), 116.1 (C-3'), 160.8 (C-4'), 116.1 (C-5'), 128.5 (C-6'), 73.1 (C-1''), 70.3 (C-2''), 79.0 (C-3''), 70.7 (C-4''), 81.6 (C-5''), 61.6 (C-6''), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 5 为当药黄素。

化合物 6: 淡黄色粉末状结晶(丙酮-水), 硫酸-5%乙醇加热显黄色。ESI-MS m/z : 462 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.66 (1H, s, H-3), 6.76 (1H, s, H-8), 7.41 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.41 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃), 4.59 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.15 (1H, brs, H-2''), 3.16 (1H, m, H-3''), 3.15 (1H, m, H-4''), 3.15 (1H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 163.8 (C-2), 103.2 (C-3), 182.1 (C-4), 160.8 (C-5), 108.9 (C-6), 163.8 (C-7), 93.5 (C-8), 156.4 (C-9), 121.5 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.1 (C-6'), 73.2 (C-1''), 0.3 (C-2''), 79.0 (C-3''), 70.3 (C-4''), 81.6 (C-5''), 61.6 (C-6''), 56.0 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 6 为日当药黄素。

化合物 7: 黄色粉末状结晶(丙酮-水), 硫酸-5%乙醇加热显黄色。mp 208~210 °C, ESI-MS m/z : 461 $[\text{M}-\text{H}]^-$, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 400, 1 620, 1 290, 1 202,

1 080。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.55 (1H, brs, 5-OH), 7.85 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'), 7.54 (1H, s, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.86 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, s, H-8), 4.59 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1''), 3.88 (1H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 163.6 (C-2), 103.2 (C-3), 182.0 (C-4), 160.7 (C-5), 108.9 (C-6), 163.3 (C-7), 93.7 (C-8), 156.2 (C-9), 103.4 (C-10), 121.4 (C-1'), 120.4 (C-2'), 148.0 (C-3'), 150.7 (C-4'), 115.8 (C-5'), 110.1 (C-6'), 73.1 (C-1''), 70.2 (C-2''), 79.0 (C-3''), 70.6 (C-4''), 81.6 (C-5''), 61.5 (C-6''), 55.9 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道完全一致^[9], 故鉴定化合物 7 为异金雀花素。

化合物 8: 无色针状结晶(丙酮), mp 246~247 °C。ESI-MS m/z : 300 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 271, 167, 134。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 3.85 (3H, s, H-OCH₃), 5.09 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.63 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.89 (2H, d, $J = 12.8$ Hz, H-3', 5'), 7.19 (2H, d, $J = 12.4$ Hz, H-2', 6'), 9.78 (1H, s, 4'-OH), 12.85 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 168.1 (C-2), 87.2 (C-3), 183.2 (C-4), 161.2 (C-5), 98.3 (C-6), 164.9 (C-7), 92.8 (C-8), 154.8 (C-9), 102.9 (C-10), 143.1 (C-1'), 121.8 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 156.2 (C-4'), 56.1 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 8 为 6-去甲氧基-7-甲基茵陈色原酮。

化合物 9: 白色粉末状结晶(氯仿-甲醇), 硫酸-5%乙醇加热显蓝色。mp 198~200 °C。ESI-MS m/z : 485 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.01 (3H, s, OCOCH₃), 3.19 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-28a), 3.52 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28b), 4.56 (1H, m, H-3), 5.14 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 0.81, 0.84, 0.85, 0.89, 0.91, 0.96, 1.10 (各 3H, s, 7 \times -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 28.0 (C-2), 79.0 (C-3), 37.9 (C-4), 55.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.8 (C-7), 40.0 (C-8), 47.6 (C-9), 36.8 (C-10), 23.4 (C-11), 125.0 (C-12), 138.6 (C-13), 42.0 (C-14), 26.0 (C-15), 23.3 (C-16), 38.0 (C-17), 54.0 (C-18), 39.3 (C-19), 39.3 (C-20), 30.6 (C-21), 35.1 (C-22), 28.1 (C-23), 16.7 (C-24), 15.7 (C-25), 17.3 (C-26), 23.2 (C-27), 69.9 (C-28), 16.7 (C-29), 21.3 (C-30), 171.0 (OCOCH₃), 21.3 (OCOCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 9 为 3-乙酰氧基-28-羟基-12-烯-乌苏烷。

化合物 **10**: 黄白色结晶性粉末, 吸湿性强。mp 110 ~ 113 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254, 270; IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 568, 3 332, 1 319, 1 032; ESI-MS m/z : 395.1, 379.2, 367.2, 357.0, 251.0, 213.0, 195.0, 177.0, 149.0, 121.0, 66.4。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.45 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-3), 5.75 (1H, ddd, $J = 17.2, 10.5, 7.0$ Hz, H-8), 5.67 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-1), 5.61 (1H, m, H-6), 5.26 (1H, ddd, $J = 17.2, 5.1, 5.0$ Hz, H-10a), 5.21 (1H, ddd, $J = 10.5, 1.5, 1.5$ Hz, H-10b), 5.01, 5.06 (2H, m, H-7), 4.67 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, $J = 1.2, 2.1$ Hz, H-6'a), 3.65 (1H, dd, $J = 1.2, 6.0$ Hz, H-6'b), 3.25 ~ 3.27 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.14 (1H, dd, $J = 7.1, 1.5$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 46.6 (C-8), 62.8 (C-6'), 70.9 (C-4'), 72.5 (C-6), 74.6 (C-2'), 77.2 (C-5'), 78.4 (C-3'), 98.5 (C-1), 100.2 (C-1'), 104.9 (C-3), 117.1 (C-5), 118.5 (C-9), 127.1 (C-4), 135.0 (C-7), 150.6 (C-2), 166.3 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为龙胆苦苷。

化合物 **11**: 白色针状结晶性粉末, 10%硫酸显蓝色斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 12.11 (1H, s, COOH), 8.69 (1H, $J = 8.5$, Ar-H-2), 8.44 (1H, dd, $J = 6.5$ Hz, H-5), 7.54 (1H, dd, $J = 7.0$ Hz, Ar-H-3), 7.23 (1H, dd, $J = 7.0$ Hz, Ar-H-4), 2.54 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, NH-CH₂-), 1.82 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, NH-CH₂-CH₂-CH₃), 1.31 ~ 1.26 (46H, m, 23 × -CH₂), 0.846 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 142.6 (C-1), 120.0 (C-2), 135.4 (C-3), 122.1 (C-4), 131.8 (C-5), 117.1 (C-6), 171.8 (C-7), 172.0 (C-8), 38.6 (C-1'), 25.6 (C-2'), 29.8 ~ 29.2 (C-3' ~ 22'), 31.9 (C-23'), 22.7 (C-24'), 14.0 (C-25')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 *N*-正二十五烷-2-羧基苯甲酰胺。

化合物 **12**: 淡黄色无定形粉末, mp 160 ~ 162 °C。ESI-MS m/z : 345 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_9$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 13.81 (1H, s, OH), 6.25 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3), 6.15 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-5), 5.09 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.94 (3H, s, OCH₃), 3.93 (1H, m, H-6'a), 3.77 (1H, m, H-6'b), 3.69 (1H, m, H-2'), 3.59 (1H, m, H-3'), 3.43 ~ 3.53 (2H, m, H-4', 5'), 2.54 (3H, s, COCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 107.7 (C-1), 164.6 (C-2), 97.8 (C-3), 165.6 (C-4), 92.9 (C-5), 168.0 (C-6), 101.4

(C-1'), 74.9 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.5 (C-5'), 63.0 (C-6'), 204.5 (C=O), 33.5 (COCH₃), 56.7 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 4-*O*-2-羟基-6-甲氧基苯乙酮苷。

化合物 **13**: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.71 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 7.62 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, brs, H-8), 6.17 (1H, brs, H-6), 5.40 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.77 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-1'''), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.3 (C-2), 135.2 (C-3), 179.6 (C-4), 163.2 (C-5), 99.8 (C-6), 165.9 (C-7), 94.6 (C-8), 158.2 (C-9), 105.7 (C-10), 123.1 (C-1'), 116.2 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.4 (C-5'), 123.4 (C-6'), 101.4 (C-1''), 80.0 (C-2''), 74.7 (C-3''), 70.3 (C-4''), 75.1 (C-5''), 61.9 (C-6''), 105.3 (C-1'''), 76.9 (C-2'''), 77.0 (C-3'''), 71.0 (C-4'''), 66.5 (C-5''')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3-*O*- β -*D*-木糖-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-半乳糖苷。

化合物 **14**: 白色无定形粉末。IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 356, 2 936, 1 703, 1 636; FAB-MS m/z : 404 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.45 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1), 7.55 (1H, s, H-3), 3.05 (1H, m, H-5), 2.82 (1H, dd, $J = 16.5, 4.6$ Hz, H-6a), 2.45 (1H, dd, $J = 16.5, 11.2$ Hz, H-6b), 4.45 (1H, m, H-8), 2.08 (1H, m, H-9), 1.46 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10), 4.65 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 3.69 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 97.1 (C-1), 155.2 (C-3), 110.3 (C-4), 29.0 (C-5), 35.7 (C-6), 175.5 (C-7), 76.5 (C-8), 42.7 (C-9), 22.5 (C-10), 169.0 (C=O), 52.9 (-OCH₃), 101.4 (C-1'), 75.5 (C-2'), 78.7 (C-3'), 72.4 (C-4'), 79.3 (C-5'), 63.7 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为 8-表金吉苷。

化合物 **15**: 淡黄色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.76 (1H, m, H-2), 1.89 (1H, m, H-2), 5.34 (1H, m, H-3), 3.71 (1H, dd, $J = 2.2, 9.9$ Hz, H-4), 5.15 (1H, m, H-5), 1.73 (1H, m, H-6), 2.12 (1H, m, H-6), 7.04 (1H, brs, H-2'), 6.75 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.98 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 7.50 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 6.25 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8'), 7.08 (1H, brs, H-2''), 6.77 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5''), 6.97 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6''), 7.48 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7''), 6.22 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100

MHz, DMSO- d_6) δ : 74.1 (C-1), 40.5 (C-2), 71.8 (C-3), 71.7 (C-4), 73.8 (C-5), 37.0 (C-6), 126.0 (C-1'), 115.1 (C-2'), 146.3 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.7 (C-6'), 145.2 (C-7'), 115.1 (C-8'), 167.0 (C-9'), 125.8 (C-1''), 115.1 (C-2''), 146.2 (C-3''), 149.2 (C-4''), 116.3 (C-5''), 121.4 (C-6''), 144.9 (C-7''), 115.6 (C-8''), 166.8 (C-9''), 178.2 (COOH)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为 3, 5-二咖啡酰奎宁酸。

化合物 **16**: 黄色针晶。ESI-MS m/z : 293 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.05 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3), 7.08~7.12 (2H, m, H-4, 6), 6.90 (1H, brt, $J = 7.2$ Hz, H-5), 2.20 (3H, s, H-7), 4.79 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-1'), 3.09~3.42 (4H, m, H-2'~5'), 3.68, 3.46 (2H, dd, $J = 11.6, 5.3$ Hz, H-6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.7 (C-1), 127.6 (C-2), 131.1 (C-3), 127.3 (C-4), 122.0 (C-5), 115.1 (C-6), 16.5 (C-7), 101.5 (C-1'), 77.2 (C-2'), 70.5 (C-3'), 73.8 (C-4'), 77.5 (C-5'), 61.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为 2-甲基苯基-1-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科技出版社, 1988.
- [2] 湖南中医药研究所. 湖南药物志 [M]. 长沙: 湖南人民出版社, 1979.
- [3] 吴立军, 相 婷, 侯柏玲, 等. 女贞子化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1998, 40(1): 83-87.
- [4] 欧莹宝, 魏明杰, 李贺然. 黄背栎化学成分的研究 [J]. 中草药, 2013, 44(14): 1872-1876.
- [5] 陈千良, 孙文基, 涂光忠, 等. 陕西产秦艽脂溶部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(1): 4-7.
- [6] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [7] Φ rjan B, Saleh R, Torgils F, *et al.* C-glycosyl anthocyanidins synthesized from C-glycosylflavones [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70: 278-287.
- [8] 殷 婕, 邹云霞, 吴启南, 等. 淡竹叶的化学成分研究 [J]. 西北药学杂志, 2012, 25(6): 413-414.
- [9] 邹琼宇, 梁 健, 廖 循, 等. 蓝玉簪龙胆的化学成分研究 [J]. 华西药学杂志, 2014, 25(5): 512-514.
- [10] Huang Y L, Ou J C, Chen C F, *et al.* Three new 2-phenoxychromones from the leaves of *Epimedium sagittatum* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(2): 275-278.
- [11] Lin L P, Qu W, Liang J Y. Chemical constituents from the stems of *Ilex pubescens* var. *glabra* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(3): 176-179.
- [12] 蒋春丽, 韩 锋, 白 玫, 等. 紫红獐牙菜的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(4): 480-483.
- [13] 武云霞, 陈 光, 喻长远. 麻花秦艽化学成分的研究 [J]. 北京化工大学学报, 2008, 35(2): 65-67.
- [14] Tan R X, Hu J, Kong L D, *et al.* Two new secoiridoides from *Gentiana algida* [J]. *Planta Med*, 1997, 63: 567-569.
- [15] Larsen L M, Nielsen J K, Sorensen H. Identification of 3-*O*-2-*O*-(β -*D*-xylopyranosyl)- β -*D*-galactopyranosyl flavonoids in horseradish leaves acting as feeding stimulants for a flea beetle [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21: 1029-1033.
- [16] Gercia J, Lavaitte S, Gey C. 8-epikingiside and its vanillate ester, isolated from *Gentiana pyrenaica* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28: 2199.
- [17] 王梦月, 李 外, 李晓波. 荨麻水溶性化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(24): 1853-1855.
- [18] 黄占波, 宋冬梅, 陈发奎. 天麻化学成分的研究 (I) [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(4): 227-229.