

## 西藏秦艽花的化学成分研究

李雨蔚, 李荣娇, 袁绿益, 常 颜, 王晓玲, 陈炼红\*

西南民族大学化学与环境工程学院, 四川 成都 610041

**摘要:** 目的 研究西藏秦艽 *Gentiana tibetica* 花的化学成分。方法 采用正相硅胶、Sephadex LH-20、反相 C<sub>18</sub> 柱色谱及制备高效液相等色谱技术进行分离纯化, 根据 IR、ESI-MS、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 分析鉴定化合物结构。结果 从西藏秦艽花的 95%乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 macrophylloloside D (1)、orientin 7-caffate (2)、7-O-feruloylorientin (3)、异牡荆黄素 (4)、皂草黄苷 (5)、异荭草苷 (6)、6'-O-β-D-葡萄糖基龙胆苦苷 (7)、獐牙菜苷 (8)、獐牙菜苦苷 (9)、落干酸 (10)、二十一烷醇 (11)、蔗糖 (12)。结论 化合物 1~12 均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 西藏秦艽花; 异牡荆黄素; 皂草黄苷; 异荭草苷; 6'-O-β-D-葡萄糖基龙胆苦苷; 獐牙菜苦苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)14-2052-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.14.006

## Chemical constituents from flower of *Gentiana tibetica*

LI Yu-wei, LI Rong-jiao, YUAN Lv-yi, CHANG Yan, WANG Xiao-ling, CHEN Lian-hong

College of Chemistry and Environment Protection Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents in flowers of *Gentiana tibetica*. **Methods** The chemical constituents were isolated from the 95% alcohol extract of *G. tibetica* flowers by silica column chromatography, Sephadex LH-20, C<sub>18</sub> and RP-HPLC. Their chemical structures were elucidated on the basis of IR, ESI-MS, <sup>1</sup>H-MNR, and <sup>13</sup>C-MNR spectroscopic data. **Results** Twelve compounds, including chromene, flavones C-glycosides, secoiridoid glycosides, iridoid glycosides, aliphatic alcohol, and disaccharide, were obtained from the 95% alcohol extract of *G. tibetica* flowers. Their structures were identified as macrophylloloside D (1), orientin 7-caffate (2), 7-O-feruloylorientin (3), isovitexin (4), saponarin (5), isoorientin (6), 6'-O-β-D-glucopyranosyl gentiopicroside (7), sweroside (8), swertiamarine (9), loganic acid (10), 1-heneicosanol (11), and sucrose (12). **Conclusion** Compounds 1—12 are isolated from *G. tibetica* for the first time.

**Key words:** *Gentiana tibetica* King ex Hook. f.; isovitexin; saponarin; isoorientin; 6'-O-β-D-glucopyranosyl gentiopicroside; swertiamarine

秦艽 *Gentiana macrophylla* Pall. 为龙胆科 (Gentianaceae) 龙胆属植物, 其秦艽根是我国重要的传统中药材, 主要用于治疗风湿关节痛炎、结核病潮热、黄疸、皮疹、水肿及二便不通等证的主要中药<sup>[1-5]</sup>。随着秦艽药用资源的开发, 《中国药典》2010 年版收录的 4 种秦艽野生资源均处于濒危状态<sup>[6]</sup>。《中国植物志》中记载了龙胆科龙胆属秦艽组多种近缘非药典植物在地方临床用药中被用作秦艽药材<sup>[7]</sup>。西藏秦艽 *Gentiana tibetica* King ex Hook. f. 主要分布在高海拔的青藏高原区。西藏秦艽的藏药名“解吉嘎保”, 是西藏特有品种<sup>[8]</sup>。西藏秦艽花在

传统藏药中被当作清热、止痛的良药, 用于治疗关节炎、肺结核和肝炎<sup>[9]</sup>。本实验将在前期研究<sup>[10]</sup>的基础上对西藏秦艽花的化学成分进行系统研究, 从中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 macrophylloloside D (1)、orientin 7-caffate (2)、7-O-feruloylorientin (3)、异牡荆黄素 (isovitexin, 4)、皂草黄苷 (saponarin, 5)、异荭草苷 (isoorientin, 6)、6'-O-β-D-葡萄糖基龙胆苦苷 (6'-O-β-D-glucopyranosyl gentiopicroside, 7)、獐牙菜苷 (sweroside, 8)、獐牙菜苦苷 (swertiamarine, 9)、落干酸 (loganic acid, 10)、二十一烷醇 (1-heneicosanol, 11)、蔗糖

收稿日期: 2015-03-17

基金项目: 西南民族大学 2014 级研究生“创新项目”(CX2014SZ49)

作者简介: 李雨蔚 (1990—), 女 (藏族), 青海西宁人, 在读硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 467109271@qq.com

\*通信作者 陈炼红 (1967—), 女, 副教授。E-mail: wxl3232@sina.com

(sucrose, **12**)。化合物的结构类型包括氧萘 (**1**)、黄酮碳苷 (**2~6**)、裂环烯醚萜苷 (**7~9**)、环烯醚萜苷 (**10**)、脂肪醇 (**11**) 和二糖 (**12**)。其中, 化合物 **1~12** 均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Finnigan LCQ Advantage max 型质谱仪, Agilent-400 型核磁共振仪, Bruker Avance III-600 MHz 型核磁共振仪, X-4 型熔点仪测定 (温度计未校正), 北京普析 TU-1901 型分光光度计, Perkin-Elmer FT-IR 1700 型红外光谱仪, LC3000 型高效液相色谱仪 (北京创新通恒科技有限公司生产), Hitachi Chromaster 5430 型高效液相色谱仪; YMC-Triat C<sub>18</sub> 液相柱 (250 mm×10 mm, 10 μm); 正相薄层色谱 (GF<sub>254</sub>) 和柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; ODS (Cosmosil 75 C<sub>18</sub>-OPN) Nacalai Tesque 公司产品; MCI 为 Mitsubishi Chemical Corporation 产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 产品; 大孔吸附树脂 D101 为宝恩化工公司产品。

西藏秦艽花采自西藏墨竹工卡, 经西藏自治区药检所达瓦卓玛副主任药师鉴定为龙胆科龙胆属植物西藏秦艽 *Gentiana tibetica* King ex Hook. f. 的花。

## 2 提取与分离

西藏秦艽花干燥头状花序 5 kg, 粉碎, 用 95% 的乙醇溶液室温浸泡 3 次, 每次 7 d, 减压浓缩得总浸膏 730 g, 然后将总浸膏用水分散 (水与浸膏的比例约为 1:1), 将其用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 萃取液浓缩分别得到石油醚相约 100 g、醋酸乙酯相约 100 g、正丁醇相约 500 g, 水相约 30 g。

正丁醇相采用硅胶色谱分离, 用氯仿-甲醇 (100:0→0:1) 梯度洗脱, 得到 10 个组分, 将得到各组分反复上硅胶柱、甲醇 Sephadex LH-20 柱, ODS 柱, 得到化合物 **4** (2.3 g)、**5** (20 mg)、**6** (6.0 g)、**7** (0.4 g), 应用高效液相色谱仪分离得到化合物 **1** (6 mg)、**2** (40 mg)、**3** (3 mg)。水相采取大孔树脂色谱分离, 用甲醇-水 (10:90、30:70、50:50、70:30、100:0) 梯度洗脱, 然后反复上硅胶柱、ODS 柱和甲醇 Sephadex 柱, 得到化合物 **8** (30 mg)、**9** (40 mg)、**10** (2.2 g)、**12** (2.5 g)。石油醚相采用硅胶柱色谱柱分离, 石油醚-丙酮 (80:1→0:1) 梯度洗脱, 得到 6 个组分, 反复上硅胶柱和氯仿-甲醇 Sephadex LH-20 柱色谱, 得到化合物 **11** (10 mg)。

## 3 结构鉴定

**化合物 1:** 黄色无定形粉末; ESI-MS *m/z*: 581 [M+Na]<sup>+</sup>; 分子式为 C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub>, UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 256, 292, 323; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 540, 3 180, 1 702, 1 600, 1 472。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.53 (1H, brs, H-3), 7.61 (1H, s, H-6), 6.42 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-1'), 5.67 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-2'), 1.42 (6H, s, H-4', 5'), 3.78 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 5.47 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1''), 4.17 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'''), 4.00 (1H, brd, *J* = 7.8 Hz, H-6''b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 162.4 (C-7), 161.3 (C-2), 157.9 (C-4), 129.9 (C-6), 128.7 (C-1'), 120.5 (C-2'), 113.0 (C-1), 110.4 (C-5), 103.1 (C-1''), 100.4 (C-3), 94.1 (C-1''), 77.6 (C-3''), 76.9 (C-3''), 76.7 (C-5''), 76.3 (C-5''), 73.4 (C-2''), 72.4 (C-2''), 69.9 (C-4''), 69.2 (C-4''), 68.0 (C-6''), 60.9 (C-6''), 56.0 (-OCH<sub>3</sub>), 28.1 (C-5'), 28.0 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11~12]</sup>, 故鉴定化合物为 macrophylloloside D。

**化合物 2:** 黄色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 611 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>, UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 202, 329; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 264, 2 935, 1 706, 1 650, 1 606, 1 516, 1 489, 1 445, 1 357。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 13.60 (1H, s, 5-OH), 7.33 (2H, m, H-2', H-6'), 7.24 (1H, *J* = 16.0 Hz, H-7''), 6.93 (1H, brs, H-2''), 6.87 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6''), 6.83 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.69 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5''), 6.36 (1H, s, H-3), 6.34 (1H, s, H-6), 6.01 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8''), 4.86 (1H, d, *J* = 9.9 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 163.7 (C-2, 7), 102.8 (C-3, 6), 181.7 (C-4), 156.4 (C-5, 9), 107.1 (C-8, 10), 121.3 (C-1'), 119.2 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.0 (C-5'), 114.8 (C-6'), 76.5 (C-1''), 70.7 (C-2''), 72.0 (C-3''), 70.7 (C-4''), 81.9 (C-5''), 61.4 (C-6''), 125.6 (C-1''), 113.3 (C-2''), 148.0 (C-3''), 149.2 (C-4''), 116.0 (C-5''), 121.5 (C-6''), 144.8 (C-7''), 115.5 (C-8''), 165.4 (C-9'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 orientin 7-caffeoate。

**化合物 3:** 浅黄色油状物, ESI-MS *m/z*: 625 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub>; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 202, 329; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 264, 2 935, 1 706, 1 650, 1 606, 1 516, 1 489, 1 445, 1 357。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 13.60 (1H, s, 5-OH), 7.33 (3H, m, H-2', 6', 7''), 7.18 (1H, brs, H-2''), 6.98 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-6''),

6.85 (1H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-5'), 6.73 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-5''), 6.59 (1H, s, H-3), 6.37 (1H, s, H-6), 6.23 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8''), 4.86 (1H, d,  $J = 9.9$  Hz, H-1''), 3.77 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 163.9 (C-2, 7), 102.9 (C-3, 6), 182.0 (C-4), 156.5 (C-5, 9), 107.1 (C-8, 10), 121.4 (C-1'), 119.2 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.2 (C-5'), 113.4 (C-6'), 76.5 (C-1''), 70.7 (C-2''), 72.0 (C-3''), 70.7 (C-4''), 81.9 (C-5''), 61.4 (C-6''), 125.6 (C-1'''), 113.3 (C-2'''), 145.9 (C-3'''), 148.4 (C-4'''), 115.9 (C-5'''), 121.5 (C-6'''), 144.8 (C-7'''), 114.3 (C-8'''), 165.5 (C-9'''), 55.7 (C-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 3 为 7-O-feruloylorientin。

**化合物 4:** 黄色无定形粉末; ESI-MS  $m/z$ : 433 [M + H]<sup>+</sup>, 431 [M - H]<sup>-</sup>, 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 260, 278, 305, 351, 382; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 391, 1 652, 1 622, 1 508。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.83 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', H-6'), 6.92 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.59 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, s, H-8), 4.91 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 184.2 (C-4), 166.3 (C-2), 165.0 (C-7), 162.9 (C-4'), 162.2 (C-5), 158.9 (C-9), 129.6 (C-2', 6'), 123.2 (C-1'), 117.2 (C-3', 5'), 109.3 (C-6), 105.4 (C-10), 104.0 (C-3), 95.4 (C-8), 82.8 (C-5''), 80.3 (C-3''), 75.4 (C-1''), 72.7 (C-2''), 71.9 (C-4''), 63.0 (C-6'')<sup>。</sup>以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 4 为异牡荆黄素。

**化合物 5:** 黄色无定形粉末, mp 228~230 °C, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS  $m/z$ : 595 [M + H]<sup>+</sup>, 593 [M - H]<sup>-</sup>, 分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 400, 2 927, 1 655, 1 617, 1 508。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 13.53 (1H, s, 5-OH), 10.42 (1H, brs, 4'-OH), 7.97 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.90 (1H, s, H-8), 6.87 (1H, s, H-3), 4.77 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-1''), 4.99 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 164.3 (C-2), 103.2 (C-3), 182.2 (C-4), 159.4 (C-5), 110.6 (C-6), 162.5 (C-7), 93.8 (C-8), 156.5 (C-9), 104.9 (C-10), 121.0 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.4 (C-4'), 101.2 (C-1''), 81.0 (C-5''), 79.0 (C-5''), 77.3 (C-3''), 75.8 (C-3''), 73.8 (C-1''), 72.7 (C-2''), 70.9 (C-2''), 69.6 (C-4''), 69.6 (C-4''), 60.7 (C-6''), 60.4 (C-6'')<sup>。</sup>以上数

据与文献报道基本一致<sup>[15-16]</sup>, 故鉴定化合物 5 为 saponarin。

**化合物 6:** 淡黄色无定形粉末, mp 224~226 °C, 该化合物与三氯化铁反应显绿黑色, 表示存在酚羟基, 盐酸-镁粉反应显红色, 表示为黄酮类化合物。ESI-MS  $m/z$ : 449 [M + H]<sup>+</sup>, 447 [M - H]<sup>-</sup>, 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 241, 258, 316, 366; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 400, 1 628。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.33 (2H, m, H-6', H-2'), 6.85 (2H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5'), 6.49 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, s, H-8), 4.84 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, glc H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 184.1 (C-4), 166.4 (C-2), 165.0 (C-7), 162.2 (C-5), 158.8 (C-9), 151.2 (C-4'), 147.2 (C-3'), 123.7 (C-1'), 120.5 (C-6'), 116.9 (C-2'), 114.3 (C-5'), 109.3 (C-6), 105.3 (C-3), 104.0 (C-10), 95.3 (C-8), 82.8 (C-5''), 80.3 (C-3''), 75.4 (C-1''), 72.7 (C-2''), 71.9 (C-4''), 63.0 (C-6'')<sup>。</sup>以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 6 为异荭草苷。

**化合物 7:** 白色无定形粉末, 吸湿性强, 硫酸乙醇显紫红色。ESI-MS  $m/z$ : 541 [M + Na]<sup>+</sup>, 1 059 [2M + Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 254, 270; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 4 331, 1 701, 1 610, 1 266, 1 071。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.42 (1H, brs, H-3), 5.72 (1H, m, H-8), 5.63 (1H, d,  $J = 2.9$  Hz, H-1), 5.58 (1H, m, H-6), 5.19 (2H, m, H-10), 5.00 (2H, m, H-7), 4.61 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1'), 4.30 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 98.5 (C-1), 149.4 (C-3), 104.7 (C-4), 125.8 (C-5), 116.8 (C-6), 70.9 (C-7), 134.3 (C-8), 46.0 (C-9), 118.6 (C-10), 166.7 (C-11), 101.4 (C-1'), 72.3 (C-2'), 75.3 (C-3'), 70.9 (C-4'), 77.1 (C-5'), 70.7 (C-6'), 102.4 (C-1''), 75.3 (C-2''), 73.6 (C-3''), 70.9 (C-4''), 77.0 (C-5''), 62.7 (C-6'')<sup>。</sup>以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 7 为 6'-O-β-D-葡萄糖基龙胆苦苷。

**化合物 8:** 浅白色无定形粉末, 吸湿性强。mp 113~115 °C; ESI-MS  $m/z$ : 381 [M + Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>, 相对分子质量为 358.34; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 241; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 414, 2 923, 1 694, 1 615, 1 073。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.44 (1H, s, H-3), 5.45 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-1), 5.45 (1H, m, H-8), 5.31 (1H, dd,  $J = 17.0, 1.9$  Hz, H-10b), 5.25 (1H, dd,  $J = 10.0, 1.9$  Hz, H-10a), 4.90 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1'), 2.97 (1H, dd,  $J = 1.4, 9.2$  Hz, H-9), 2.80 (1H, m,

H-5);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 98.1 (C-1), 154.1 (C-3), 106.2 (C-4), 28.6 (C-5), 26.1 (C-6), 69.7 (C-7), 133.5 (C-8), 44.0 (C-9), 121.0 (C-10), 168.7 (C-11), 99.9 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.0 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, HPLC 保留时间与獐牙菜苷对照品相同, 故鉴定化合物 8 为獐牙菜苷。

**化合物 9:** 黄白色粉末, mp 113~114 °C, 在空气中具有吸湿性, 味苦。ESI-MS  $m/z$ : 397 [M+Na]<sup>+</sup>, 771 [2M+Na]<sup>+</sup>, 相对分子质量为 374, 分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>; UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 236; IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 427, 1 693, 1 277, 1 073, 1 622。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.64 (1H, s, H-3), 5.73 (1H, d,  $J$ =1.5 Hz, H-1), 4.64 (1H, d,  $J$ =8.0 Hz, H-1'), 2.97 (1H, dd,  $J$ =1.4, 9.2 Hz, H-9);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 99.2 (C-1), 154.9 (C-3), 109.1 (C-4), 66.1 (C-5), 33.9 (C-6), 62.7 (C-7), 133.9 (C-8), 52.1 (C-9), 121.3 (C-10), 168.1 (C-11), 100.3 (C-1'), 74.6 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.7 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[19]</sup>, 与獐牙菜苦苷对照品混合, 混合熔点不下降, 经薄层检测其 Rf 值与獐牙菜苦苷对照品一致, 故鉴定化合物 9 为獐牙菜苦苷。

**化合物 10:** 白色无定形粉末, 硫酸乙醇显色为深紫色, mp 160 °C; ESI-MS  $m/z$ : 375 [M-H]<sup>-</sup>, 791 [2M+K]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>, 相对分子质量为 376; UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 240; IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 429, 1 650, 1 535, 1 410, 1 067。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 1.05 (1H, d,  $J$ =7.0 Hz, H-10b), 1.71 (1H, m, H-6b), 1.98 (1H, m, H-8), 2.19 (1H, m, H-6a), 4.90 (1H, d,  $J$ =7.9 Hz, H-1'), 5.33 (1H, d,  $J$ =4.5 Hz, H-1), 7.34 (1H, s, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 97.8 (C-1), 152.2 (C-3), 114.4 (C-4), 32.3 (C-5), 42.8 (C-6), 75.3 (C-7), 42.3 (C-8), 46.7 (C-9), 13.6 (C-10), 171.1 (C-11), 101.2 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 10 为落干酸。

**化合物 11:** 白色胶状物 (氯仿)。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 453, 2 933, 2 856, 1 468, 1 061, 719, 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>O。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.86 (3H, t,  $J$ =6.4 Hz, H-21), 1.22 (36H, brs, H-3~20), 1.56 (2H, t,  $J$ =7.2 Hz, H-2), 3.67 (3H, t,  $J$ =7.2 Hz, H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 14.4 (C-21), 22.9

(C-20), 26.0 (C-19), 29.6 (C-18), 29.7 (C-17), 29.8 (C-16), 29.8~29.9 (C-4~15), 32.2 (C-3), 33.0 (C-2), 63.3 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 11 为正二十一烷醇。

**化合物 12:** 白色针状晶体 (甲醇)。mp 182~184 °C; ESI-MS  $m/z$ : 365 [M+Na]<sup>+</sup>, 341 [M-H]<sup>-</sup>, 分子式为 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>; 将其与蔗糖对照品共薄层色谱, 多种溶剂系统展开, 与 1% 香草醛硫酸试剂显淡灰色, 显色行为和 Rf 值均相同, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 12 为蔗糖。

#### 参考文献

- 吕琴霞. 秦艽、麻花艽的研究近况 [J]. 中华临床医学杂志, 2008, 14(8): 1203-1204.
- 中国科学院西北高原生物研究所. 青海经济植物志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1987.
- 芦启琴, 娄灯吉, 沈建伟, 等. 秦艽化学成分及药理作用研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2007, 35(29): 9299-9301.
- 齐香君, 陈如意, 王薇. 秦艽细胞悬浮培养 (I) [J]. 中草药, 2010, 41(3): 472-475.
- 齐香君, 陈如意, 王薇. 秦艽细胞悬浮培养 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(4): 636-638.
- 周秀佳, 徐宏发, 顺庆生. 中药资源学 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2007.
- 赵志礼, 苏洁, 王峰涛. 管花秦艽的生药学研究 [J]. 中草药, 2006, 37(12): 1875-1878.
- Zhao Z L, Dorje G, Wang Z T. Identification of medicinal plants used as Tibetan traditional medicine Jie-Ji [J]. *J Ethnopharmacology*, 2010, 132(1): 122-126.
- 江苏植物研究所. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.
- Zhang Y J, Yang C R. Two triterpenoids from *Gentiana tibetica* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(4): 997-999.
- Tan R X, Wolfender L J, Zhang L X, et al. Acyl secoiridoids and antifungal constituents from *Gentiana macrophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(5): 1305-1313.
- 危士虎, 喻长远, 卢立明, 等. 麻花秦艽非环烯醚萜成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(8): 1242-1245.
- Wu Q X, Li Y, Shi Y P. Antioxidant phenolic glucosides from *Gentiana piasezkii* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2006, 8(5): 391-396.
- Ersöz T, Harput Ü S, Saracoğlu İ, et al. Phenolic compounds from *Scutellaria pontica* [J]. *Turk J Chem*, 2002, 26(4): 581-588.
- Markham K R, Mitchel K A. The mis-identification of the major antioxidant flavonoids in young barley

- (*Hordeum vulgare*) leaves [J]. *Z Naturforsch*, 2003, 58(1/2): 53-56.
- [16] Anhut S, Biehl J, Seeger T, et al. Flavone-C-glycosides from the Mosses *Plagiomnium elatum* and *Plagiomnium cuspidatum* [J]. *Z Naturforsch*, 1992, 47(9/10): 654-660.
- [17] Kakuda R, Iijima T, Yaoita Y, et al. Secoiridoid glycosides from *Gentiana scabra* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(12): 1574-1575.
- [18] Takeda Y, Masuda T, Honda G, et al. Secoiridoid glycosides from *Gentiana olivieri* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(9): 1338-1340.
- [19] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999.
- [20] Ihsan C, Tayfun E. Septemfidoside: A new bis-iridoid diglucoiside from *Gentiana septemfida* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(3): 385-388.
- [21] 陈欢, 陈光, 任红梅, 等. 枇杷叶中三萜类成分的研究 [J]. 北京化工大学学报, 2012, 9(3): 40-45.

### • 封面图片介绍 •

## 莲



莲 *Nelumbo nucifera* Gaertn. 为睡莲科多年生水生宿根草本植物, 叶圆形, 高出水面, 有长叶柄, 具刺, 成盾状生长。花单生在花梗顶端, 直径 10~20 cm; 萍片 5, 早落; 花瓣多数为红色、粉红色或白色; 多数为雄蕊; 心皮多, 离生, 嵌生在海绵质的花托穴内。坚果呈椭圆形或卵形, 长 1.5~2.5 cm。在中国南北各省广为栽培, 武汉、杭州品种尤多。

莲全身是宝, 其中莲子、莲子心、莲房、莲须、荷叶均有药用价值。莲子为莲的干燥成熟种子, 具有补脾止泻、止带、益肾涩精、养心安神之药效; 用于脾虚泄泻、带下、遗精、心悸失眠等症。莲子心为莲的成熟种子中的干燥幼叶及胚根, 具有清心安神、交通心肾、涩精止血之功效; 用于热入心包、神昏谵语、心肾不交、失眠遗精、血热吐血等症。莲房为莲的干燥花托, 具有化瘀止血的功效, 用于崩漏、尿血等症。莲须为莲的干燥雄蕊, 具有固肾涩精的功效; 用于遗精滑精、带下、尿频等症。荷叶为莲的干燥叶, 具有清暑化湿、升发清阳、凉血止血的功效。用于暑热烦渴、暑湿泄泻、便血崩漏之症。