

小秦艽花化学成分研究

张秀艳, 王晓琴*, 温爱平*

内蒙古医科大学药学院, 内蒙古 呼和浩特 010110

摘要: 目的 研究龙胆科龙胆属小秦艽 *Gentiana dahurica* 干燥花的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、MCI、反相 ODS 等色谱材料进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从小秦艽花的乙醇提取物中分离得到 20 个化合物, 包括 8 个三萜类成分: 栝楼酸 (1)、3 β -乙酰氧基-28-羟基-12-烯-齐墩果烷 (2)、28-羟基- α -香树脂醇 (3)、28-羟基- β -香树脂醇 (4)、 α -香树脂醇 (5)、 β -香树脂醇 (6)、熊果酸 (7)、齐墩果酸 (8); 12 个黄酮类成分: 1-羟基-3,7,8-三甲氧基呋喃 (9)、山柰酚 (10)、柚皮素 (11)、芹菜素 (12)、木犀草素 (13)、(2S)-5,4'-二羟基-7-O- β -D-葡萄糖-2,3-二氢黄酮 (14)、芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (15)、木犀草素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (16)、木犀草素-6-C- β -D-吡喃葡萄糖苷 (17)、芹菜素-6-C- β -D-吡喃葡萄糖苷 (18)、芹菜素-6-C- β -D-葡萄糖-7-O- β -D-葡萄糖苷 (19)、木犀草素-6-C- β -D-葡萄糖-7-O- β -D-葡萄糖苷 (20)。结论 化合物 1~11、13~16、19、20 均为首次从小秦艽花中分离得到; 化合物 2~7、9~11、13~16、19、20 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 小秦艽花; 三萜类化合物; 黄酮类化合物; 3 β -乙酰氧基-28-羟基-12-烯-齐墩果烷; 28-羟基- α -香树脂醇; β -香树脂醇; 熊果酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)02-0241-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.02.004

Chemical constituents from flowers of *Gentiana dahurica*

ZHANG Xiu-yan, WANG Xiao-qin, WEN Ai-ping

School of Pharmacy, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of the flowers of *Gentiana dahurica*. **Methods** All compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS, and MCI column chromatography. Their structures were determined by physicochemical properties and spectral data. **Results** Twenty compounds were isolated from the flowers of *G. dahurica*. Among them, eight triterpenoids were identified as roburic acid (1), 3 β -acetoxy-28-hydroxy-12-ene-oleanane (2), 28-hydroxy- α -amyrin (3), 28-hydroxy- β -amyrin (4), α -amyrin (5), β -amyrin (6), ursolic acid (7), and oleanolic acid (8). Twelve flavonoids were identified as 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxyxanthone (9), kaempferol (10), naringenin (11), apigenin (12), luteolin (13), (2S)-naringenin-7-O- β -D-glucopyranoside (14), apigenin-7-O- β -D-glucopyranoside (15), luteolin-7-O- β -D-glucopyranoside (16), isoorientin (17), isovitexin (18), saponarin (19), and lutanarin (20). **Conclusion** Seventeen compounds 1—11, 13—16, 19, and 20 are found from flowers of *G. dahurica* for the first time; Compounds 2—7, 9—11, 13—16, 19, and 20 are isolated from this species for the first time.

Key words: flowers of *Gentiana dahurica*; terpenoids; flavonoids; 3 β -acetoxy-28-hydroxy-12-ene-oleanane; 28-hydroxy- α -amyrin; β -amyrin; ursolic acid

小秦艽花为龙胆科 (Gentianaceae) 龙胆属 *Gentiana* (Tourn.) L. 小秦艽 *Gentiana dahurica* Fisch. 的干燥花, 广泛分布于内蒙古、陕西、甘肃、新疆等地, 多生长于田边、路旁、河滩、水沟边、向阳山坡等地^[1]。小秦艽花收载于《中华人民共和

国卫生部药品标准》(蒙药分册), 蒙药名为呼和-朱力根-其木格, 为蒙医临床常用药, 具有清热、解毒、止咳、祛痰的功效, 主治肺热咳嗽、咽喉热、咽喉肿痛、毒热、瘟热等症^[2]。小秦艽又名达乌里龙胆、达乌里秦艽, 与大叶秦艽 *Gentiana macrophylla*

收稿日期: 2016-07-04

作者简介: 张秀艳 (1992—), 女, 硕士研究生。Tel: 15847176277 E-mail: 15847176277@163.com

*通信作者 王晓琴 (1976—), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事中蒙药活性成分分布规律及质量控制研究。

Tel: 13948816535 E-mail: nywangxiaoqin@163.com

温爱平 (1962—), 女, 硕士生导师, 研究方向为药品质量控制与研究。E-mail: aiping221@sina.com

Pall.、粗茎秦艽 *Gentiana crassicaulis* Duthie ex Burk.、麻花秦艽 *Gentiana straminea* Maxim. 作为中药秦艽的基原植物, 收载于《中国药典》2015 年版^[3]。国内外学者对秦艽(药用部位为根)的化学成分和药理活性做了深入的研究, 已经揭示的主要次生代谢产物包括环烯醚萜苷类、三萜类、黄酮类以及芳酸类化合物^[4-5]; 然而, 关于小秦艽花化学成分及其生物活性尚缺乏系统的研究报道。为进一步阐明特色蒙药小秦艽花的主要化学成分, 本实验对其进行了系统的研究, 分离并鉴定了 20 个化合物, 包括 8 个三萜类成分: 栲瘿酸 (roburic acid, **1**)、3 β -乙酰氧基-28-羟基-12-烯-齐墩果烷 (3 β -acetoxy-28-hydroxy-12-ene-oleanane, **2**)、28-羟基- α -香树脂醇 (28-hydroxy- α -amyrin, **3**)、28-羟基- β -香树脂醇 (28-hydroxy- β -amyrin, **4**)、 α -香树脂醇 (α -amyrin, **5**)、 β -香树脂醇 (β -amyrin, **6**)、熊果酸 (ursolic acid, **7**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **8**); 12 个黄酮类成分: 1-羟基-3,7,8-三甲氧基呋喃 (1-hydroxy-3,7,8-trimethoxyxanthone, **9**)、山柰酚 (kaempferol, **10**)、柚皮素 (naringenin, **11**)、芹菜素 (apigenin, **12**)、木犀草素 (luteolin, **13**)、(2*S*)-5,4'-二羟基-7-*O*- β -*D*-葡萄糖-2,3-二氢黄酮 [(2*S*)-naringenin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **14**]、芹菜素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (apigenin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **15**)、木犀草素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (luteolin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **16**)、木犀草素-6-*C*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (isoorientin, **17**)、芹菜素-6-*C*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (isovitexin, **18**)、芹菜素-6-*C*- β -*D*-葡萄糖-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (saponarin, **19**)、木犀草素-6-*C*- β -*D*-葡萄糖-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (lutanarin, **20**)。其中化合物 **1**~**11**、**13**~**16**、**19**、**20** 为首次从小秦艽花中分离得到; 化合物 **2**~**7**、**9**~**11**、**13**~**16**、**19**、**20** 为首次从该植物中分离得到。研究也揭示了三萜类化合物组成了小秦艽花中的小极性成分, 黄酮类化合物主要构成了小秦艽花中的中极性及大极性成分。

1 仪器与材料

IKA RV 10 旋转蒸发器 (东京理化器械株式会社); Bruker AVANCE III 500 MHz 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); GoodSec-II 型薄层色谱摄影仪 (上海科哲生化科技有限公司); LCQ Advantage MAX 液质联用仪 (美国 Thermo Fisher 公司); 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂);

Sephadex LH-20 (德国 Pharmacia 公司); MCI、ODS、D101 型大孔吸附树脂 (北京绿百草科技发展有限公司); 所用试剂均为分析纯。

小秦艽花药材购买于河北安国冷背药材公司, 由内蒙古医科大学王素巍讲师鉴定为小秦艽 *Gentiana dahurica* Fisch. 的干燥花, 标本 (201203) 保存于内蒙古医科大学药学院。

2 提取与分离

小秦艽花药材 4.0 kg, 以 8~10 倍量的 95% 乙醇和 50% 乙醇分别回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并提取液减压浓缩得浸膏, 用水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和和正丁醇萃取, 各萃取液经减压浓缩合并得石油醚萃取部位浸膏 156.7 g、醋酸乙酯萃取部位浸膏 31.9 g、正丁醇萃取部位浸膏 382.0 g。

石油醚萃取部位经常压硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 共收集 227 个流分, TLC 检识合并相同流分, 并将以下组分反复经硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 由 Fr. 69~74 得到化合物 **1** (25 mg); Fr. 76 得到化合物 **2** (40 mg); Fr. 83~91 得到化合物 **5** 和 **6** 的混合物 (85 mg); Fr. 127~128 得到化合物 **3** 和 **4** 的混合物 (105 mg); Fr. 143~150 得到化合物 **7** 和 **8** 的混合物 (92 mg); Fr. 129~136 得到化合物 **9** (8 mg)。

醋酸乙酯萃取部位进行常压硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱至纯醋酸乙酯, 再用醋酸乙酯-丙酮梯度洗脱至纯丙酮, 共收集 151 个流分, 经 TLC 检识合并相同流分。分别将以下组分经 Sephadex LH-20、ODS 柱色谱反复分离纯化, 由 Fr. 13~14 得到化合物 **10** (13 mg)、**11** (13 mg); Fr. 15~19 得到化合物 **12** (16 mg); Fr. 20~24 得到化合物 **13** (15 mg); Fr. 70~76 得到化合物 **14** (36 mg); Fr. 82~87 得到化合物 **15** (40 mg)、**18** (20 mg)。

正丁醇萃取部位经 D101 型大孔吸附树脂柱色谱, 乙醇-水 (10%~95%) 梯度洗脱, 减压回收乙醇, 得 10% (48.4 g)、30% (50.1 g) 和 50% 乙醇 (10.8 g) 各部位浸膏。将 10%、30% 乙醇部位经 MCI 色谱柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱, 分别收集到 61、77 个流分, TLC 检识合并相同流分。10% 乙醇部位流分 Fr. 22~24、Fr. 33~39 和 30% 乙醇部位流分 Fr. 23~26、Fr. 27~30 经 Sephadex LH-20 柱及 ODS 柱反复分离纯化, 分别得到化合物 **20** (17 mg)、**16** (22 mg)、**19** (14 mg) 和 **17** (32 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 针簇状结晶(三氯甲烷), ESI-MS m/z : 441 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.26 (1H, s, COOH), 5.15 (1H, t, H-12), 4.88, 4.68 (各 1H, s, H-24), 1.75, 1.09, 1.07, 0.96, 0.92, 0.81, 0.79 (各 3H, s, $7\times CH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) 数据见表 1。以上数据与文献报道^[6]一致, 故鉴定化合物 **1** 为栲瘿酸。

化合物 **2**: 透明片状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 485 $[M+H]^+$, 确定该化合物相对分子质量为

484。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.19 (1H, brs, H-12), 4.50 (1H, m, H-3), 3.54, 3.20 (各 1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28), 2.29 (3H, s, CH_3COO), 1.25, 1.16, 0.96, 0.94, 0.89, 0.88, 0.87 (各 3H, s, $7\times CH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) 数据见表 1。以上数据与文献报道^[7]一致, 故鉴定化合物 **2** 为 3β -乙酰氧基-28-羟基-12-烯-齐墩果烷。

化合物 **3**: 白色粉末。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.14 (1H, brs, H-12), 3.22 (1H, m, H-3), 3.55 (2H, m, H-28), 0.98 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29),

表 1 化合物 1~8 的 ^{13}C -NMR 数据 (125 MHz, $CDCl_3$)
Table 1 ^{13}C -NMR spectroscopic data for compounds 1—8 (125 MHz, $CDCl_3$)

碳位	1	2	3	4	5	6	7	8
1	24.4	38.3	38.8	38.6	38.7	38.7	38.9	38.8
2	33.9	23.6	27.3	27.3	27.3	27.3	27.2	27.2
3	179.1	80.5	79.0	79.0	79.1	79.0	79.1	79.1
4	139.7	37.8	38.0	38.0	38.8	38.8	37.1	38.8
5	37.9	55.2	55.3	55.2	55.2	55.2	55.8	55.3
6	28.1	18.2	18.4	18.4	18.3	18.4	18.3	18.3
7	31.7	32.5	32.9	32.6	33.0	32.5	33.0	33.1
8	39.1	39.8	40.0	39.8	40.0	41.5	39.1	39.3
9	50.6	47.5	47.7	47.6	47.7	47.7	48.0	47.6
10	29.7	36.9	36.9	36.9	36.9	37.2	37.1	37.0
11	23.6	23.6	23.3	23.5	23.3	23.4	23.6	23.4
12	124.3	122.3	125.1	122.4	124.4	121.7	125.9	122.7
13	147.4	144.2	138.7	144.2	139.6	145.2	138.0	143.6
14	42.6	41.7	41.8	41.8	42.1	41.5	42.0	42.0
15	28.3	25.2	28.1	25.6	28.8	28.8	30.0	28.0
16	26.6	22.7	23.6	22.1	26.6	26.6	23.6	23.6
17	33.8	36.8	36.9	36.9	33.8	34.1	47.7	46.5
18	59.2	42.3	54.1	42.4	59.1	48.0	52.7	41.1
19	39.6	46.4	39.4	46.5	39.6	46.8	39.5	45.9
20	39.7	31.0	39.5	31.1	39.7	31.9	38.6	30.7
21	31.3	34.1	31.0	34.1	31.3	33.8	30.6	33.8
22	41.5	31.0	30.6	31.0	41.5	37.0	36.7	32.5
23	28.8	28.0	28.1	28.1	28.1	28.1	28.1	28.2
24	113.6	16.7	15.6	15.6	15.6	15.6	15.3	15.5
25	23.4	15.6	15.5	15.4	15.7	15.7	15.6	15.6
26	17.0	16.8	16.7	16.8	16.9	16.8	17.0	17.1
27	23.2	25.9	23.4	26.0	23.5	26.0	23.4	25.9
28	19.7	69.7	69.9	69.7	28.1	28.0	179.6	182.0
29	17.6	33.2	17.4	33.2	17.5	33.8	17.1	33.1
30	21.4	23.6	21.3	23.6	21.4	23.7	21.2	23.6
31		173.7						
32		22.0						

0.81 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-30), 0.87, 0.94, 0.97, 1.10, 1.17 (各 3H, s, $5 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道^[8]一致, 故鉴定化合物 **3** 为 28-羟基- α -香树脂醇。

化合物 **4**: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.19 (1H, brs, H-12), 3.22 (1H, m, H-3), 3.54 (2H, m, H-28), 0.79, 0.89, 0.93, 0.95, 0.99, 1.10, 1.17 (各 3H, s, $7 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道^[8]一致, 故鉴定化合物 **4** 为 28-羟基- β -香树脂醇。

化合物 **5**: 无色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.13 (1H, brs, H-12), 3.20 (1H, m, H-3), 1.18 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29), 0.88 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-30), 1.13, 1.03, 0.97, 0.94, 0.87, 0.83 (各 3H, s, $6 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道^[8]一致, 故鉴定化合物 **5** 为 α -香树脂醇。

化合物 **6**: 无色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.18 (1H, brs, H-12), 3.24 (1H, m, H-3), 1.25, 1.07, 0.95, 0.93, 0.91, 0.90, 0.83, 0.76 (各 3H, s, $8 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道^[8]一致, 故鉴定化合物 **6** 为 β -香树脂醇。

化合物 **7**: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.25 (1H, brs, H-12), 3.23 (1H, m, H-3), 0.95 (3H, d, $J = 8.5$ Hz, H-29), 0.78 (3H, d, $J = 8.5$ Hz, H-30), 0.85, 0.91, 0.99, 1.13, 1.25 (各 3H, s, $5 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道^[9]一致, 故鉴定化合物 **7** 为熊果酸。

化合物 **8**: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.28 (1H, brs, H-12), 3.21 (1H, m, H-3), 0.76, 0.87, 0.90, 0.93, 1.08, 1.13, 1.25 (各 3H, s, $7 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道^[9]一致, 故鉴定化合物 **8** 为齐墩果酸。

化合物 **9**: 黄色针晶(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.26 (1H, s, 1-OH), 7.34 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-6), 7.17 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-5), 6.34 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-4), 6.32 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2), 4.00 (3H, s, 8-OCH₃), 3.93 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 163.9 (C-1), 96.8 (C-2), 166.4 (C-3), 92.0 (C-4), 157.1 (C-4a), 151.0 (C-4b), 112.8 (C-5), 120.4 (C-6), 148.9

(C-7), 149.3 (C-8), 115.8 (C-8a), 104.0 (C-8b), 181.2 (C=O), 61.8 (3-OCH₃), 57.2 (8-OCH₃), 55.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道^[10]一致, 故鉴定化合物 **9** 为 1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡啶。

化合物 **10**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 287 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD) δ : 8.09 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, MeOD) 数据见表 2。以上数据与文献报道^[11]一致, 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚。

化合物 **11**: 无色透明针状晶体(甲醇), ESI-MS m/z : 273 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD) δ : 5.34 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-2), 2.70 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3e), 3.13 (1H, dd, $J = 17.0, 13.0$ Hz, H-3a), 5.88 (2H, dd, $J = 7.5, 2.0$ Hz, H-6, 8), 7.31 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, MeOD) 数据见表 2。以上数据与文献报道^[12]一致, 故鉴定化合物 **11** 为柚皮素。

化合物 **12**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 271 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, s, 7-OH), 10.37 (1H, s, 4'-OH), 6.78 (1H, s, H-3), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.49 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.93 (2H, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 见表 2。以上数据与文献报道^[13]一致, 故鉴定化合物 **12** 为芹菜素。

化合物 **13**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 287 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.86 (1H, s, 7-OH), 9.55 (2H, s, 3', 4'-OH), 7.40 (2H, m, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 见表 2。以上数据与文献报道^[13]一致, 故鉴定化合物 **13** 为木犀草素。

化合物 **14**: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.05 (1H, s, 5-OH), 9.59 (1H, s, 4'-OH), 5.50 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-2), 2.75 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3e), 3.20 (1H, dd, $J = 17.0, 13.0$ Hz, H-3a), 6.14 (1H, dd, $J = 10.5, 2.0$ Hz, H-6, 8), 7.33 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.08 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 见表 2。以上数据与文献报道^[14]

表 2 化合物 10~20 的 ¹³C-NMR 数据 (125 MHz, CDCl₃)
Table 2 ¹³C-NMR spectroscopic data of compounds 10—20 (125 MHz, CDCl₃)

碳位	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2	148.1	80.5	164.1	164.6	78.6	165.2	165.4	164.5	163.9	165.1	164.9
3	137.2	44.1	102.8	103.3	42.0	104.0	104.1	103.7	103.2	104.1	103.7
4	177.4	197.8	181.7	182.1	197.2	182.9	182.8	182.8	182.3	183.0	182.5
5	162.6	165.5	161.4	162.0	162.7	162.0	162.0	161.6	161.7	162.3	159.8
6	99.3	97.1	98.8	99.3	96.5	100.8	100.8	109.8	109.4	111.5	111.0
7	165.6	168.4	163.7	164.4	165.3	163.9	163.9	164.1	163.4	163.4	162.9
8	94.5	96.2	93.9	94.3	95.4	95.8	95.6	94.4	94.2	94.7	94.1
9	158.3	164.9	157.3	157.8	162.9	157.8	157.8	157.1	156.8	157.4	156.9
10	104.6	103.3	103.7	104.2	103.2	106.2	106.2	104.3	103.6	105.8	105.3
1'	123.8	131.1	121.2	122.0	128.6	121.9	122.3	122.4	121.6	121.9	121.8
2'	130.7	129.0	128.5	113.8	128.4	129.5	114.5	114.2	128.9	129.5	114.0
3'	116.3	116.3	116.0	146.2	115.2	116.9	146.7	146.6	116.5	116.9	146.3
4'	160.6	159.1	161.1	150.2	157.8	162.3	150.8	150.6	161.1	160.3	150.4
5'	116.3	116.3	116.0	116.5	115.2	116.9	116.9	116.9	116.5	116.9	116.5
6'	130.7	129.0	128.5	119.4	128.4	129.5	120.1	119.9	128.9	129.5	119.7
1''					99.6	100.4	100.4	74.0	79.4	74.7	74.3
2''					73.0	74.0	74.0	71.5	73.6	73.6	73.1
3''					76.3	77.4	77.3	79.8	71.1	76.7	79.4
4''					69.5	70.5	70.5	71.1	70.7	71.8	71.3
5''					77.1	78.1	78.1	82.5	82.0	81.9	81.4
6''					60.6	61.5	61.5	62.4	61.9	61.6	61.2
1'''										102.2	101.6
2'''										73.9	73.4
3'''										76.7	76.1
4'''										70.5	70.0
5'''										78.2	77.7
6'''										61.3	60.8

一致，故鉴定化合物 **14** 为 (2*S*)-5,4'-二羟基-7-*O*-β-*D*-葡萄糖-2,3-二氢黄酮。

化合物 **15**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.42 (1H, s, 4'-OH), 6.88 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.84 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 7.97 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 5.08 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 见表 2。以上数据与文献报道^[15]一致，故鉴定化合物 **15** 为芹菜素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.00 (1H, s, 5-OH), 9.98 (1H, s, 3'-OH), 9.46 (1H, s, 4'-OH), 6.76 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8),

7.44 (2H, m, H-2', 6'), 6.91 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 5.09 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 见表 2。以上数据与文献报道^[15]一致，故鉴定化合物 **16** 为木犀草素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **17**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.57 (1H, s, 5-OH), 10.60 (1H, s, 7-OH), 9.94 (1H, s, 3'-OH), 9.42 (1H, s, 4'-OH), 7.42 (2H, m, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.68 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-8), 4.58 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 2。以上数据与文献报道^[16]一致，故鉴定化合物 **17** 为木犀草素-6-*C*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **18**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.56 (1H, s, 5-OH), 10.43 (1H, brs,

4'-OH), 7.93 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, s, H-8), 4.59 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 2。以上数据与文献报道^[17]一致, 故鉴定化合物 **18** 为芹菜素-6-C- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **19**: 黄色无定形粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.54 (1H, s, 5-OH), 10.44 (1H, s, 4'-OH), 7.98 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.91 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, s, H-8), 4.66 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-1''), 5.14 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 2。以上数据与文献报道^[18]一致, 故鉴定化合物 **19** 为芹菜素-6-C- β -D-葡萄糖-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **20**: 淡黄色无定形粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.57 (1H, s, 5-OH), 10.02 (1H, brs, 3'-OH), 9.46 (1H, brs, 4'-OH), 7.42 (2H, m, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.84 (1H, s, H-3), 6.80 (1H, s, H-8), 4.67 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-1''), 5.01 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 2。以上数据与文献报道^[19]一致, 故鉴定化合物 **20** 为木犀草素-6-C- β -D-葡萄糖-7-O- β -D-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: 科学出版社, 1988.
- [2] 中华人民共和国卫生部药品标准·蒙药分册 [S]. 1998.
- [3] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [4] Tan R X, Wolfender J L, Zhang L X, *et al.* Acyl secoiridoids and antifungal constituents from *Gentiana macrophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(5): 1305-1313.
- [5] Xu M, Zhang M, Zhang Y L, *et al.* New acylated secoiridoids glucosides from *Gentiana straminea* (Gentianaceae) [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(2): 321-327.
- [6] Kondo V. Studies on chemical constituents of *Gentiana macrophylla* [J]. *Shoyakugaku Zasshi*, 1996, 46(3): 342.
- [7] Mahato S B, Kundu A P. ^{13}C NMR Spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [8] 杨爱梅, 孙静, 韩晗, 等. 藏药线叶龙胆的化学成分 [J]. 中成药, 2012, 34(3): 506-508.
- [9] 刘向前, 张承焯, 鲁淑姬, 等. 四川龙胆的三萜成分 [J]. 中草药, 2002, 33(10): 888-889.
- [10] Stout G H, Reid B J, Breck G D. The xanthenes of *Macrocarpa glabra* [J]. *Phytochemistry*, 1969, 8(12): 2417-2419.
- [11] 苏聪, 杨万青, 蒋丹, 等. 地桃花中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(14): 2034-2039.
- [12] Liu R H, Wen X C, Shao F, *et al.* Flavonoids from heartwood of *Dalbergia cochinchinensis* [J]. *Chin Herb Med*, 2016, 8(1): 89-93.
- [13] 靳鑫, 时圣明, 张东方, 等. 穿心莲化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2014, 45(2): 164-169.
- [14] Rahman W, Ishratullah K, Wagner H, *et al.* Prunin-6"-O-p-coumarate, a new acylated flavanone glycoside from *Anacardium occidentale* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(6): 1064-1065.
- [15] 任玉琳, 杨峻山. 西藏雪莲花化学成分的研究 II [J]. 中国药理学杂志, 2001, 36(9): 590-593.
- [16] Kumazawa T, Minatogawa T, Matsuba S, *et al.* An effective synthesis of iossrientin: the regioselective synthesis of a 6-C-glucosylflavone [J]. *Carbohydr Res*, 2012, 43(21): 1-12.
- [17] 闫冲, 林励, 刘红菊, 等. 檀香叶黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(22): 3130-3132.
- [18] Chulia A J, Mariotie A M. Nouvelles C-glucosylflavones chez *Gentiana pedicellata* [J]. *J Nat Prod*, 1985, 48(3): 480-483.
- [19] Krauze-Baranowska M, Cisowski W. Flavone C-glycosides from *Bryonia alba* and *B. dioica* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(3): 727-729.