

黄花獐牙菜中的吡酮类化学成分研究

唐晓莹, Brian Mc Garvey, 常 颜, 袁绿益, 王晓玲*

西南民族大学药学院, 四川 成都 610041

摘 要: **目的** 研究黄花獐牙菜 *Swertia kingii* 根的化学成分。**方法** 采用硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱法进行分离纯化, 并根据化合物理化性质和 MS、NMR 等波谱数据鉴定其化学结构。**结果** 从黄花獐牙菜根部 95%乙醇提取部位分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为去甲基雏菊叶龙胆酮 (1)、 β -谷甾醇 (2)、1,3,7-三羟基吡酮 (3)、当药醇苷 (4)、1,3,7-三羟基-8-甲氧基吡酮 (5)、1,5,8-三羟基-3-甲氧基吡酮 (6)、1,3,7,8-四羟基吡酮-1-*O*- β -D-葡萄糖 (7)、1,3,7,8-四羟基吡酮 (8)、1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮 (9) 和 1,2,6,8-四羟基吡酮 (10)。**结论** 除化合物 2 外, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 黄花獐牙菜; 吡酮; 去甲基雏菊叶龙胆酮; 1,3,7-三羟基吡酮; 当药醇苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)06-1099-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.06.008

Chemical constituents of xanthone in *Swertia kingii*

TANG Xiao-ying, Brian MC GARVEY, CHANG Yan, YUAN Lv-yi, WANG Xiao-ling

Pharmacy College, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of the roots of *Swertia kingii*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 chromatographies. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectrometric data. **Results** Ten compounds obtained from this plant were identified as demethylbellidifolin (1), β -sitosterol (2), 1,3,7-trihydro-xanthone (3), swertianolin (4), 1,3,7-trihydroxy-8-methoxy-xanthone (5), 1,5,8-trihydroxy-3-methoxy-xanthone (6), 1,3,7,8-tetrahydroxyxanthone-1-*O*- β -D-glucopyranoside (7), 1,3,7,8-tetrahydroxy-xanthone (8), 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxy-xanthone (9), and 1,2,6,8-tetrahydroxy-xanthone (10). **Conclusion** Except for compound 2, the other compounds are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Swertia kingii* Hook. f.; xanthone; demethylbellidifolin; 1,3,7-trihydro-xanthone; swertianolin

黄花獐牙菜 *Swertia kingii* Hook. f. 系龙胆科 (Gentianaceae) 獐牙菜属 *Swertia* L. 植物, 产于西藏等地, 多年生草本, 为民间常用的一种治疗肝炎的草药^[1]。獐牙菜属植物多有清肝利胆、除湿清热等功效^[2]。该属植物主要成分包括吡酮及其苷类、环烯醚萜类、黄酮及其苷类、甾体类及有机酸类等^[3]。其中吡酮类成分是防治心律失常的主要药效成分^[4-5], 另有药理学研究指出, 吡酮类成分还具有抗 2 型糖尿病^[6]、抗氧化^[7]、抑制乙酰胆碱酯酶和单胺氧化酶的活性^[8], 以及保护缺血性脑损伤的作用^[9-10]等多种生理活性^[11]。张海涛等^[1]已从西藏黄花獐牙菜的石油醚相、醋酸乙酯相和正丁醇相中得到 11 个化合物。为了更深入研究黄花獐牙菜的有效成分, 为藏

药的科学使用提供理论依据, 本课题组对黄花獐牙菜的化学成分进行了系统的研究, 从黄花獐牙菜根部 95%乙醇提取物的石油醚和正丁醇萃取部分中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为去甲基雏菊叶龙胆酮 (demethylbellidifolin, 1)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 2)、1,3,7-三羟基吡酮 (1,3,7-trihydro-xanthone, 3)、当药醇苷 (swertianolin, 4)、1,3,7-三羟基-8-甲氧基吡酮 (1,3,7-trihydroxy-8-methoxy-xanthone, 5)、1,5,8-三羟基-3-甲氧基吡酮 (1,5,8-trihydroxy-3-methoxy-xanthone, 6)、1,3,7,8-四羟基吡酮-1-*O*- β -D-葡萄糖苷 (1,3,7,8-tetrahydroxy-xanthone-1-*O*- β -D-glucopyranoside, 7)、1,3,7,8-四羟基吡酮 (1,3,7,8-tetrahydroxy-xanthone, 8)、1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮 (1-

收稿日期: 2016-10-24

基金项目: 四川省科技支撑计划项目 (2015SZ0040); 西南民族大学 2015 年研究生“创新型科研项目” (CX2015SZ051)

作者简介: 唐晓莹 (1992—), 女, 重庆人, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 474132110@qq.com

*通信作者 王晓玲 (1969—), 女, 四川人, 教授, 博士, 研究方向为天然药物化学。E-mail: wx13232@sina.com

hydroxy-3,7,8-trimethoxy-xanthone, **9**)、1,2,6,8-四羟基卟酮 (1,2,6,8-tetrahydroxy-xanthone, **10**)。除化合物 **2** 外, 其余化合物均为首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

Agilent-400 型核磁共振仪 (美国安捷伦科技有限公司); Finnigan LCQ ADVANTAGE MAX 型质谱仪 (美国 Thermo Electron); UV-1601 型紫外分光光度计 (日本岛津公司); Thermo IR200 Spectrometer 型红外光谱仪 (北京泰克仪器有限公司); X-4 型熔点仪测定 (上海金鹏分析仪器有限公司); KQ-250B 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); 申科 R-201 旋转蒸发仪 (上海申顺生物有限公司); 正相薄层色谱 (GF₂₅₄) 和柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。石油醚、醋酸乙酯、丙酮和甲醇等试剂均为分析纯。

黄花獐牙菜药材于 2014 年 12 月采自西藏拉萨, 由西藏自治区药品检验所达瓦卓玛副主任药师鉴定为龙胆科植物黄花獐牙菜 *Swertia kingii* Hook. f. 的根。

2 提取与分离

取黄花獐牙菜干燥根 4.46 kg, 粉碎, 95%乙醇室温浸泡 3 次, 每次 1 周, 合并提取液, 减压浓缩得到乙醇总浸膏 1 700 mL。将浸膏分散于水中, 依次用等体积的石油醚、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 回收溶剂得各部位浸膏。取石油醚部分浸膏 (34 g) 经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-丙酮 (30:1→1:1) 梯度洗脱, 最后用甲醇冲柱, 将石油醚-丙酮 (10:1) 洗脱部分经 Sephadex LH-20 纯化 (甲醇) 得到化合物 **1** (110 mg) 和 **2** (20 mg)。母液经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 氯仿-甲醇 (2:3) 作为洗脱剂, 得到化合物 **3** (8 mg)。

取正丁醇部分浸膏 (560 g), 经硅胶 (100~200 目) 柱色谱粗分离, 以醋酸乙酯-甲醇 (100:0→0:100) 进行梯度洗脱, 根据薄层检测结果合并相同馏分, 共得到 6 个组分: A (30:1)、B (15:1)、C (10:1)、D (6:1)、E (2:1)、F (1:1)。组分 A 用硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 用氯仿-甲醇 (50:1→1:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 (甲醇) 纯化得到化合物 **4** (80 mg) 和 **5** (10 mg)。组分 B 经硅胶 (100~200 目) 柱色谱, 用氯仿-甲醇 (20:1→1:1) 洗脱得到 4 个组分 Fr. B-1~B-4。Fr. B-3 重结晶直接得到化合物 **6** (24 mg)。Fr. B-4 用硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 以氯仿-甲醇 (15:1)

洗脱, 并经 Sephadex LH-20 (甲醇) 纯化得到化合物 **7** (55 mg)。组分 C 经硅胶 (100~200 目) 柱色谱粗分离, 醋酸乙酯-甲醇 (8:1→2:1) 洗脱得到 3 个组分 Fr. C-1~C-3。Fr. C-1 用硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 用氯仿-甲醇 (10:1) 洗脱, 得到化合物 **8** (20 mg)。组分 D 经硅胶 (100~200 目) 柱色谱粗分离, 再经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 用氯仿-甲醇 (8:1), 并经 Sephadex LH-20 (甲醇) 纯化得到化合物 **9** (6 mg) 和 **10** (28 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末 (甲醇), mp 223.9~224.6 °C, FeCl₃ 试剂反应呈绿色, 喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈黄色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 370 (w), 332, 272 (sh), 250; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 414, 1 639, 1 375, 1 089, 819, 480。¹³C-NMR 在 δ 185~90 给出 13 个碳的卟酮骨架信号。ESI-MS m/z : 283 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.85 (1H, s, 1-OH), 6.15 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2), 11.84 (1H, s, 3-OH), 6.34 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-4), 11.09 (1H, s, 5-OH), 7.19 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-6), 6.57 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-7), 9.66 (1H, s, 8-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 184.1 (C=O), 167.1 (C-3), 162.6 (C-1), 157.8 (C-4a), 152.2 (C-8), 143.6 (C-4b), 137.6 (C-5), 123.9 (C-6), 109.7 (C-7), 107.6 (C-8a), 101.5 (C-8b), 98.9 (C-2), 94.7 (C-4)。以上数据与文献报道对照基本一致^[12], 故确定化合物 **1** 为去甲基维菊叶龙胆酮。

化合物 **2**: 白色针状结晶 (丙酮), mp 135~137 °C。喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈紫红色, TLC (254 nm) 下有暗斑显示。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 434, 2 957, 1 642, 1 376, 1 058。ESI-MS m/z : 437 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.33 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-6), 3.50 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 140.7 (C-5), 122.4 (C-6), 72.1 (C-3), 56.8 (C-14), 56.3 (C-17), 50.1 (C-9), 46.0 (C-4), 42.1 (C-13), 39.7 (C-12), 37.1 (C-1), 36.8 (C-20), 36.7 (C-10), 33.7 (C-22), 32.5 (C-8), 32.4 (C-7), 33.1 (C-24), 32.0 (C-2), 29.5 (C-25), 28.0 (C-16), 25.9 (C-23), 24.8 (C-28), 24.3 (C-15), 21.3 (C-11), 20.0 (C-26), 19.6 (C-19), 19.1 (C-27), 18.9 (C-21), 12.7 (C-29), 12.4 (C-18)。以上数据与文献报道对照基本一致^[13], 故确定化合物 **2** 为 β -谷甾醇。

化合物 **3**: 黄色粉末 (甲醇), mp 211.9~212.6

℃。喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈黄色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 233, 258, 310, 344, 373; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 419, 3 408, 1 654, 1 624, 1 348, 1 271, 1 076, 821。ESI-MS m/z : 245 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.69 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.72 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-4), 7.40 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 7.55 (1H, dd, $J = 9.0, 3.0$ Hz, H-6), 8.03 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 180.6 (C=O), 167.2 (C-3), 164.3 (C-1), 158.4 (C-4a), 155.3 (C-7), 149.6 (C-4b), 124.9 (C-6), 123.2 (C-8a), 119.0 (C-5), 109.2 (C-8), 103.0 (C-8b), 98.3 (C-2), 94.7 (C-4)。以上数据与文献报道对照基本一致^[14], 故确定化合物 **3** 为 1,3,7-三羟基吡酮。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇), mp 213.0~213.7℃。喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈黄色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 225 (sh), 247, 275, 325; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 371, 2 918, 1 643, 1 500, 1 074, 887。ESI-MS m/z : 459 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 在 δ 185~90 给出 13 个碳的吡酮骨架信号及 δ 103 处的糖端基碳信号。化合物 **4** 点样于硅胶板上, 经浓盐酸处理与随行的 *D*-葡萄糖标准糖对照 TLC, 鉴定糖为 *D*-葡萄糖。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.24 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.76 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-4), 10.08 (1H, s, 5-OH), 7.27 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6), 7.12 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-7), 4.81 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.93 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 181.1 (C=O), 166.3 (C-3), 162.8 (C-1), 156.5 (C-4a), 149.5 (C-8), 145.1 (C-4b), 141.1 (C-5), 121.1 (C-6), 112.4 (C-7), 111.9 (C-8a), 103.6 (C-8b), 103.2 (C-1'), 97.2 (C-2), 92.2 (C-4), 77.5 (C-5'), 76.1 (C-3'), 73.6 (C-2'), 69.8 (C-4'), 60.9 (C-6'), 56.2 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[12], 故确定化合物 **4** 为当药醇苷。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇), mp 196.6~197.2℃, FeCl_3 试剂反应呈绿色, 喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈黄色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 380 (w), 328, 260, 234; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 427, 3 342, 1 643, 1 498, 1 172, 950, 819。 $^{13}\text{C-NMR}$ 在 δ 185~90 给出 13 个碳的吡酮骨架信号。ESI-MS m/z : 297 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 11.85 (1H, s, 1-OH), 6.13 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2), 11.24 (1H, s, 3-OH), 6.28 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-4), 11.16 (1H, s, 7-OH), 7.43 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 7.18 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 3.87 (3H, s, 8-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,

$\text{DMSO-}d_6$) δ : 180.1 (C=O), 165.6 (C-3), 163.9 (C-1), 156.8 (C-4a), 149.4 (C-4b), 146.8 (C-7), 145.2 (C-8), 124.3 (C-6), 114.5 (C-8a), 113.1 (C-5), 102.3 (C-8b), 97.8 (C-2), 93.3 (C-4), 61.5 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[15], 故确定化合物 **5** 为 1,3,7-三羟基-8-甲氧基吡酮。

化合物 **6**: 黄色针晶 (甲醇), mp 215.5~216.1℃, FeCl_3 试剂反应呈褐色, 喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈黄色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 329 (w), 328, 274, 249; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 421, 2 927, 1 658, 1 591, 1 089, 792, 480。ESI-MS m/z : 297 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 11.92 (1H, s, 1-OH), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 11.08 (1H, s, 8-OH), 6.62 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 9.71 (1H, s, 5-OH), 7.25 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 6.64 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 184.1 (C=O), 167.1 (C-3), 161.9 (C-1), 157.4 (C-4a), 151.8 (C-8), 143.4 (C-4b), 137.4 (C-5), 123.8 (C-6), 109.6 (C-7), 107.5 (C-8a), 102.2 (C-8b), 97.5 (C-2), 92.9 (C-4), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[16], 故确定化合物 **6** 为 1,5,8-三羟基-3-甲氧基吡酮。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇), mp 255.0~258.0℃, 喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈黄色, FeCl_3 试剂反应呈绿色, Molish 反应呈阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 356, 314, 268, 238; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 400, 1 610, 1 290, 1 070, 815。ESI-MS m/z : 445 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 在 δ 185~90 给出 13 个碳的吡酮骨架信号及 104 处的糖端基碳信号。化合物 **7** 点样于硅胶板上, 经浓盐酸处理与随行的 *D*-葡萄糖标准糖对照 TLC, 鉴定糖为 *D*-葡萄糖。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.58 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 7.17 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 4.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 181.5 (C=O), 165.3 (C-3), 160.2 (C-1), 159.4 (C-4a), 148.5 (C-8), 147.6 (C-4b), 140.6 (C-7), 123.4 (C-6), 109.0 (C-8a), 105.4 (C-5), 104.3 (C-1'), 101.9 (C-8b), 100.4 (C-2), 96.8 (C-4), 77.8 (C-5'), 76.7 (C-3'), 73.8 (C-2'), 69.9 (C-4'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道对照基本一致^[12], 故确定化合物 **7** 为 1,3,7,8-四羟基吡酮-1-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), FeCl_3 试剂反应

呈绿色, 喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈黄色。

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 364, 242。ESI-MS m/z : 259 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 11.87 (1H, s, 1-OH), 6.18 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 11.71 (1H, s, 3-OH), 6.32 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 11.10 (1H, s, 7-OH), 7.24 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 6.84 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 9.26 (1H, s, 8-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 184.3 (C = O), 166.9 (C-3), 162.6 (C-1), 158.2 (C-4a), 148.3 (C-4b), 147.4 (C-8), 140.8 (C-7), 124.3 (C-6), 107.6 (C-8a), 106.4 (C-5), 101.2 (C-8b), 98.6 (C-2), 94.5 (C-4)。以上数据与文献报道对照基本一致^[17], 故确定化合物 **8** 为 1,3,7,8-四羟基吡酮。

化合物 **9**: 淡黄色针晶 (甲醇), mp 157.0~158.0 °C。喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈黄色。FeCl₃ 试剂反应呈绿色, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 238, 256, 312, 372; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 437, 2 926, 1 741, 1 512, 1 159, 956, 453。ESI-MS m/z : 301 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^{13}C -NMR 在 δ 185~90 给出 13 个碳的吡酮骨架信号。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.23 (1H, s, OH-1), 7.34 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-5), 7.13 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-6), 6.32 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-4), 6.29 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2), 4.03 (3H, s, 8-OCH₃), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.1 (C = O), 166.3 (C-3), 163.8 (C-1), 157.1 (C-4a), 148.9 (C-8), 150.9 (C-4b), 112.7 (C-5), 120.3 (C-6), 149.2 (C-7), 115.7 (C-8a), 104.1 (C-8b), 96.8 (C-2), 92.0 (C-4), 61.7 (3-OCH₃), 57.1 (8-OCH₃), 55.7 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[12], 故确定化合物 **9** 为 1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), mp 199.0~201.0 °C。喷 5%浓硫酸-乙醇试液烘烤后呈黄色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 328, 274 (MeOH)。ESI-MS m/z : 259 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 11.97 (1H, s, 1-OH), 6.28 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-7), 11.81 (1H, s, 8-OH), 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-5), 9.96 (1H, s, 2-OH), 7.34 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3), 6.91 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-4), 8.28 (1H, s, 6-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 185.4 (C = O), 167.3 (C-6), 164.1 (C-8), 159.4 (C-4b), 149.7 (C-4a), 148.0 (C-1), 141.4 (C-2), 124.6 (C-3), 108.2 (C-8b), 107.1 (C-4), 102.4 (C-8a), 99.1 (C-7), 94.8 (C-5)。以上数据与文献报道对照基本一致^[18], 故确定化合物 **10** 为 1,2,6,8-四羟基吡酮。

参考文献

- [1] 张海涛, 张小龙, 代东海, 等. 黄花獐牙菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(9): 1430-1432.
- [2] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 (第 62 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [3] 肖怀, 刘光明, 王卓, 等. 丽江獐牙菜化学成分研究 [J]. 中国现代应用药学杂志, 2007, 24(2): 120-129.
- [4] 匡海学, 王知斌, 王秋红, 等. 一种治疗心律失常的尖叶假龙胆提取物及其制备方法和用途: CN103638096A [P]. 2012-10-24.
- [5] 李旻辉, 吕丽娟. 1,5,8-三羟基-3-甲氧基吡酮在制备防治心律失常药物中的应用: CN102743374A [P]. 2012-10-24.
- [6] Tian L Y, Bai X, Chen X H, *et al.* Anti-diabetic effect of methyl-swertianin and bellidifolin from *Swertia punicea* Hemsl and its potential mechanism [J]. *Phytomedicine*, 2010, 17: 533-539.
- [7] Ashida S, Noguchi S F, Suzuki T. Antioxidative components, xanthone derivatives, in *Swertia japonica* Makino [J]. *JAOCS*, 1994, 71(10): 1095-1099.
- [8] Urbain A, Marston A, Grilo L S, *et al.* Xanthones from *Gentianella amarella* ssp. *acuta* with acetylcholinesterase and monoamine oxidase inhibitory activities [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(5): 895-897.
- [9] 张剑辉, 宋慧君, 李淑媛. 雏菊叶龙胆酮对局灶性脑缺血损伤的保护作用及机制探讨 [J]. 中国药理学通报, 2005, 21(2): 220-224.
- [10] 宋慧君, 张建辉, 闫平. 雏菊叶龙胆酮对缺血性脑损伤保护作用的实验研究 [J]. 大连医科大学学报, 2007, 29(2): 110-112.
- [11] Peres V, Nagem T J, Oliveira F F, *et al.* Tetraoxygenated naturally occurring xanthones [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(10): 683-710.
- [12] 卞庆亚, 候翠英, 陈建民, 等. 抱萼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.
- [13] 伏劲松, 林燕, 韩贺东, 等. 香柏枝叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(9): 1724-1726.
- [14] 常海涛, 牛锋, 温晶, 等. 小花远志中吡酮类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(21): 2259-2261.
- [15] 魏代静, 曾艳波, 梅文莉, 等. 红厚壳枝条的化学成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2011, 19(4): 355-359.
- [16] 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.
- [17] 常晓沂, 陈晖, 王婷, 等. 紫红獐牙菜 5 种吡酮类成分的分离及含量测定 [J]. 中药材, 2014, 37(2): 269-272.
- [18] 原怡, 崔保松, 张瑛, 等. 长梗喉毛花吡酮类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(12): 1577-1579.