

• 化学成分 •

藏药大花龙胆正丁醇部位的化学成分研究

付林¹, 古锐^{2*}, 张彩虹¹, 李甫³, 钟世红⁴, 马逾英¹, 邓薇²

1. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137

2. 成都中医药大学民族医药学院, 四川 成都 611137

3. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041

4. 成都医学院药学院, 四川 成都 610083

摘要: 目的 研究藏药大花龙胆 *Gentiana szechenyii* 花枝乙醇提取物的正丁醇部位的化学成分。方法 通过制备高效液相色谱法分离纯化, 利用各种谱学技术鉴定化合物的结构。结果 从大花龙胆花枝乙醇提取物的正丁醇部位分离得到6个化合物, 分别鉴定为大花龙胆酯苷 A (1)、大花龙胆苷 A (2)、异金雀花素-2"-O-吡喃葡萄糖苷 (3)、异金雀花素 (4)、乌奴龙胆苷 D (5) 和平龙胆酯苷 (6)。结论 化合物 1 为 1 个新的环烯醚萜苷类化合物, 命名为大花龙胆酯苷 A。

关键词: 大花龙胆; 环烯醚萜苷; 大花龙胆酯苷 A; 大花龙胆苷 A; 异金雀花素; 乌奴龙胆苷 D; 平龙胆酯苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)05-1002-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.05.002

Chemical constituents of *n*-butanol fraction from Tibetan medicine *Gentianae Szechenyii* SprayFU Lin¹, GU Rui², ZHANG Cai-hong¹, LI Fu³, ZHONG Shi-hong⁴, MA Yu-ying¹, DENG Wei²

1. College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

2. College of Ethnomedicine, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

3. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China

4. College of Pharmacy, Chengdu Medical College, Chengdu 610083, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *n*-butanol fraction of the ethanol extracts from spray of *Gentianae szechenyii*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by repeated preparative high-performance liquid chromatography. The structures of the isolated compounds were identified on the basis of extensive spectroscopic techniques. **Results** Six compounds were obtained in *n*-butanol fraction of the ethanol extracts from *G. szechenyii* and identified as gentizechenliocide A (1), szechenyin A (2), isoscoparin-2"-O-glucopyranoside (3), isoscoparin (4), gentiournosides D (5), and depressine (6). **Conclusion** Compound 1 is a new iridoid glycoside which named as gentizechenliocide A.

Key words: *Gentiana szechenyii* Kanitz; iridoid glycoside; gentizechenliocide A; szechenyin A; isoscoparin; gentiournosides D; depressine

藏药大花龙胆为龙胆科 (Gentianaceae) 龙胆属 *Gentiana* (Tourn.) L. 植物大花龙胆 *Gentiana szechenyii* Kanitz 的干燥花枝, 是常用大宗藏药“白花龙胆 (即榜间嘎保)”的主流药材^[1], 具有解毒、

利咽的功效。本课题组前期采用 25% 氨水化学刺激致大鼠急性咽炎模型, 观察大花龙胆不同极性部位对模型大鼠组织病理形态学及血清 IL-10、TNF- α 表达的影响。结果显示, 大花龙胆醇浸膏、醇浸膏

收稿日期: 2017-10-19

基金项目: 国家自然科学基金青年项目: 不同化学表型藏药白花龙胆“异质同效”的药效物质基础及功能基因差异研究 (81603395); 成都中医药大学科学发展基金成果转化项目: 藏药龙胆花健康产品转化 (CGPY1604)

作者简介: 付林 (1992—), 女, 硕士在读, 研究方向为中药品种、质量与资源开发研究。E-mail: 1069902727@qq.com

*通信作者 古锐 (1979—), 男, 博士, 教授, 从事民族药可持续开发与利用研究。Tel: 15108237310 E-mail: 664893924@qq.com

的醋酸乙酯萃取部位、正丁醇萃取部位可快速修复大鼠咽喉部病变组织;醇浸膏及正丁醇部位可明显降低大鼠血清中 IL-10、TNF- α 的水平。综合评价,认为大花龙胆醇浸膏及正丁醇部位治疗急性咽炎效果显著。因此,本实验研究了大花龙胆醇浸膏的正丁醇部位的化学成分,从中分离得到 6 个化合物,分别鉴定为大花龙胆酯苷 A (gentizechenlioside A, 1)、大花龙胆苷 A (szechenyin A, 2)、异金雀花素-2''-O-吡喃葡萄糖苷 (isoscoparin-2''- β -D-glucopyranoside, 3)、异金雀花素 (isoscoparin, 4)、乌奴龙胆苷 D (gentiournosides D, 5) 和平龙胆酯苷 (depressine, 6)。化合物 1 为 1 个新的环烯醚萜苷类化合物,命名为大花龙胆酯苷 A。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III HD 400 MHz 超导核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Waters Acquity UPLC/Q-TOF 液质仪 (美国 Waters 公司); 分析型高效液相色谱仪 (江苏汉邦科技有限公司); 制备型液相色谱 (成都格莱精密仪器有限公司); 反相 ODS 填料 (上海 Welch 公司); 所有试剂均为分析纯 (成都市科隆化学品有限公司) 或色谱纯 [赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司], 水为超纯水 (成都超纯科技有限公司 ULUP-I-10T 型超纯水机制备) 或纯净水 (杭州娃哈哈集团有限公司)。

大花龙胆药材于 2014 年购自成都荷花池药材市场,经成都中医药大学古锐教授鉴定为大花龙胆 *Gentiana szechenyii* Kanitz 的干燥花枝,除杂,备用。

2 提取与分离

取干燥大花龙胆药材 10 kg,以 8 倍量 95%乙醇浸泡 2 d,收集滤液,减压浓缩。回收溶剂,以酒精调至体积分数为 95%,再次提取。反复 5 次,得大花龙胆总浸膏 1.98 kg。将总浸膏分散于 2.5 L 的 60 °C 水中,混匀,依次用 2.5 L 石油醚、2.5 L

醋酸乙酯、2.0 L 正丁醇各萃取 2 次,每次振摇 1 min,静置 8 h。萃取液减压浓缩,得石油醚部位 0.18 kg、醋酸乙酯部位 0.13 kg、正丁醇部位 1.56 kg。

取正丁醇部位约 300 g,用甲醇-水 (44:56) 混合溶液超声溶解,抽滤。滤液经制备高效液相色谱柱分离,以甲醇-水 (44:56、55:45) 洗脱,经高效液相检测合并相同部分。每个部分根据主要化合物极性,以相应比例的洗脱剂进行精细分离。然后经 C₁₈ 色谱柱富集,甲醇解析,45 °C 浓缩蒸干后,38 °C 鼓风干燥。从甲醇-0.2% 磷酸水 (45:55) 洗脱部分中得到化合物 3 (109 mg) 和 4 (125 mg),从甲醇-水 (50:50) 洗脱部分中得到化合物 1 (74 mg)、5 (87 mg)、6 (93 mg),从甲醇-水 (56:44) 洗脱部分中得到化合物 2 (1.825 g)。

3 结构鉴定

化合物 1: 类白色粉末, [α]_D²⁰ -103.3° (c 0.14, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 313。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 1 064.382 2 [M+NH₄+H₂O]⁺ (计算值 1 064.381 7), 确定其分子式为 C₄₆H₆₀O₂₆, 不饱和度为 17, 结构见图 1。

化合物 1 的 ¹H-NMR 数据 (表 1) 显示存在 3 个相互偶合的芳香质子信号 δ_{H} 7.42 (1H, dd, J = 8.1, 1.4 Hz, H-4''), 6.89 (1H, t, J = 8.1 Hz, H-5'') 和 7.56 (1H, dd, J = 8.1, 1.4 Hz, H-6''); 2 个连氧的烯炔质子信号 δ_{H} 7.46 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-3) 和 7.44 (1H, s, H-3'')。 ¹H-NMR 结合 DEPT 谱提示该化合物还存在 3 个末端双键质子信号 δ_{H} 5.74 (1H, m, H-8''), 5.27 (1H, d, J = 17.4 Hz, H-10''a) 和 5.20 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-10''b)。 ¹H-、¹³C-NMR 结合 HSQC 谱提示化合物 1 含有 3 个糖基: δ_{H} 4.71 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1'), δ_{C} 98.8 (C-1'); δ_{H} 4.68 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1'''), δ_{C} 98.7 (C-1'''); δ_{H} 4.92 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1''''), δ_{C} 101.7 (C-1''')。表 1 的数据表明这 3 个糖

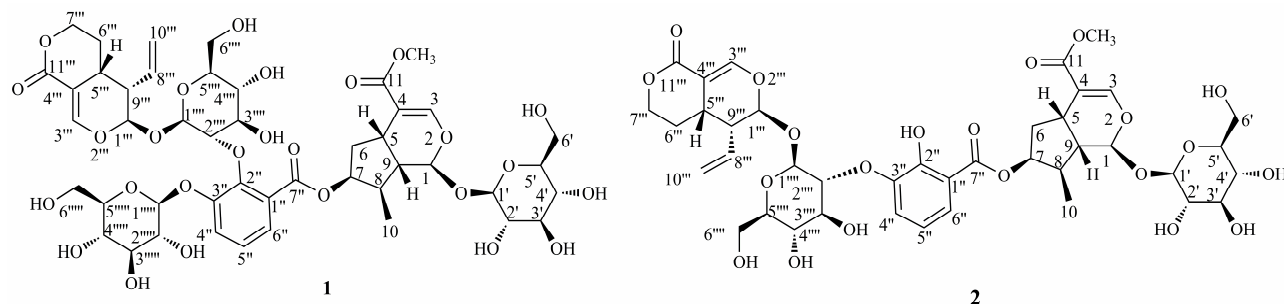


图 1 化合物 1、2 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1 and 2

表1 化合物1和2的¹H-NMR和¹³C-NMR数据
Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR data of compounds 1 and 2

编号	1 ^a		2 ^b	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	5.33 (1H, d, $J = 4.9$ Hz)	96.2 (CH)	5.35 (1H, d, $J = 3.9$ Hz)	97.8 (CH)
2				
3	7.46 (1H, d, $J = 1.1$ Hz)	151.4 (CH)	7.45 (1H, d, $J = 3.6$ Hz)	153.1 (CH)
4		111.8 (C)		113.2 (C)
5	3.20 (1H, m)	31.4 (CH)	3.06 (1H, m)	32.2 (CH)
6	2.48 (1H, m, H-6a), 1.90 (1H, m, H-6b)	39.2 (CH ₂)	2.38 (1H, m, H-6a), 2.06 (1H, m, H-6b)	40.9 (CH ₂)
7	5.47 (1H, t, $J = 4.5$ Hz)	79.0 (CH)	5.47 (1H, t, $J = 6.9$ Hz)	80.4 (CH)
8	2.26 (1H, m)	39.8 (CH)	2.29 (1H, m)	41.1 (CH)
9	2.19 (1H, m)	45.5 (CH)	2.22 (1H, m)	47.3 (CH)
10	1.16 (3H, d, $J = 6.7$ Hz)	12.4 (CH ₃)	1.19 (3H, d, $J = 6.8$ Hz)	15.4 (CH ₃)
11		167.4 (C)		168.8 (C)
11-OMe	3.60 (3H, s)	50.5 (CH ₃)	3.69 (3H, s)	53.2 (CH ₃)
1'	4.71 (1H, d, $J = 7.9$ Hz)	98.8 (CH)	4.53 (1H, d, $J = 7.6$ Hz)	100.9 (CH)
2'	3.21 (1H, m)	73.4 (CH)	3.37 (1H, m)	75.3 (CH)
3'	3.42 (1H, m)	76.6 (CH)	3.48 (1H, m)	78.8 (CH)
4'	3.28 (1H, m)	70.2 (CH)	3.41 (1H, m)	72.3 (CH)
5'	3.29 (1H, m)	76.9 (CH)	3.44 (1H, m)	79.4 (CH)
6'	3.95 (1H, m, H-6'a), 3.68 (1H, m, H-6'b)	61.4 (CH ₂)	3.88 (1H, m, H-6'a), 3.69 (1H, m, H-6'b)	64.1 (CH ₂)
1''		113.6 (C)		115.3 (C)
2''		151.6 (C)		151.8 (C)
3''		145.7 (C)		148.2 (C)
4''	7.42 (1H, dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz)	122.4 (CH)	7.04 (1H, d, $J = 7.6$ Hz)	121.7 (CH)
5''	6.89 (1H, t, $J = 8.1$ Hz)	118.8 (CH)	6.76 (1H, t, $J = 7.6$ Hz)	123.0 (CH)
6''	7.56 (1H, dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz)	123.1 (CH)	7.29 (1H, d, $J = 7.6$ Hz)	121.2 (CH)
7''		169.4 (C)		171.3 (C)
1'''	5.53 (1H, d, $J = 6.5$ Hz)	96.3 (CH)	5.48 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)	97.7 (CH)
2'''				
3'''	7.44 (1H, s)	152.3 (CH)	7.41 (1H, s)	154.2 (CH)
4'''		109.9 (C)		111.8 (C)
5'''	2.89 (1H, dd, $J = 12.6, 6.9$ Hz)	29.9 (CH)	2.78 (1H, dd, $J = 12.8, 6.4$ Hz)	33.2 (CH)
6'''	2.15 (1H, m, H-6'''a), 1.83 (1H, m, H-6'''b)	28.7 (CH ₂)	2.13 (1H, m, H-6'''a), 1.86 (1H, m, H-6'''b)	31.3 (CH ₂)
7'''	4.21 (1H, m, H-7'''a), 4.15 (1H, m, H-7'''b)	62.1 (CH ₂)	4.15 (1H, m, H-7'''a), 3.91 (1H, m, H-7'''b)	63.3 (CH ₂)
8'''	5.74 (1H, m)	134.3 (CH)	5.74 (1H, m)	136.7 (CH)
9'''	2.61 (1H, dd, $J = 13.9, 6.2$ Hz)	43.8 (CH)	2.56 (1H, m)	45.3 (CH)
10'''	5.27 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-10'''a) 5.20 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-10'''b)	118.2 (CH ₂)	5.28 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-10'''a) 5.17 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-10'''b)	120.9 (CH ₂)
11'''		167.7 (C)		168.3 (C)
1''''	4.68 (1H, d, $J = 7.9$ Hz)	98.7 (CH)	4.57 (1H, d,)	100.8 (CH)
2''''	3.35 (1H, m)	76.9 (CH)	3.41 (1H, m)	77.2 (CH)
3''''	3.23 (1H, m)	73.2 (CH)	3.24 (1H, m)	75.2 (CH)
4''''	3.38 (1H, m)	70.2 (CH)	3.29 (1H, m)	72.2 (CH)
5''''	3.35 (1H, m)	76.9 (CH)	3.35 (1H, m)	78.8 (CH)
6''''	3.91 (1H, m, H-6''''a), 3.68 (1H, m, H-6''''b)	62.2 (CH ₂)	4.07 (1H, m, H-6''''a), 3.73 (1H, m, H-6''''b)	63.4 (CH ₂)
1'''''	4.92 (1H, d, $J = 7.4$ Hz)	101.7 (CH)		
2'''''	3.21 (1H, m)	73.5 (CH)		
3'''''	3.51 (1H, m)	76.3 (CH)		
4'''''	3.43 (1H, m)	69.9 (CH)		
5'''''	3.38 (1H, m)	76.5 (CH)		
6'''''	3.90 (1H, m, H-6'''''a), 3.69 (1H, m, H-6'''''b)	61.1 (CH ₂)		

^a 以 CD₃OD 为溶剂测定 ^b 以 DMSO-*d*₆ 为溶剂测定^a data were measured in CD₃OD ^b data were measured in DMSO-*d*₆

均为葡萄糖,糖基异构质子的偶合常数提示其构型均为 β 构型^[2-3]。 ^{13}C -NMR 结合 HSQC 谱显示有 3 个羰基 δ_{C} 167.4 (C-11), 169.4 (C-7'') 和 167.7 (C-11'')。 ^1H -、 ^{13}C -NMR 结合 HSQC 谱提示还存在 2 个分别连接 2 个氧原子的次甲基: δ_{H} 5.33 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, H-1), δ_{C} 96.2 (C-1') 和 δ_{H} 5.53 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1''), δ_{C} 96.3 (C-1'')。 δ_{H} 3.60 (3H, s) 和 δ_{C} 50.5 信号表明有 1 个甲氧基存在。将上述数据与文献数据对比,发现化合物 1 与文献报道的大花龙胆苷 A (化合物 2) 的结构非常相似^[4],详细质谱数据与核磁数据分析提示,化合物 1 的结构仅比大花龙胆苷 A 多 1 个葡萄糖。大花龙胆苷 A 的结构(图 1)可看作是由两个环烯醚萜苷通过 2,3-二羟基苯甲酸连接起来的聚合物。

^1H - ^1H COSY 谱(图 2)显示 δ_{H} 5.33 (H-1)/2.19 (H-9)/2.26 (H-8)/5.47 (H-7)/1.90 (H-6)/3.20 (H-5) 相关,结合 HMBC 谱(图 2)中的 δ_{H} 4.71 (H-1') 与 δ_{C} 96.2 (C-1) 相关, δ_{H} 5.33 (H-1) 与 δ_{C} 151.4 (C-3) 相关, δ_{H} 7.46 (H-3), 3.60 (OCH₃) 与 δ_{C} 167.4 (C-11) 相关,证实了化合物 1 中含有与大花龙胆苷 A 结构中右侧环烯醚萜苷相同的结构片段 1。 ^1H - ^1H COSY 谱中 δ_{H} 4.15 (H-7'')/1.83 (H-6'')/2.89 (H-5'')/2.61 (H-9'')/5.74 (H-8'')/5.27 (H-10''a)/5.20 (H-10''b) 相关,结合 HMBC 谱中的 δ_{H} 4.68 (H-1'') 与 δ_{C} 96.3 (C-1'') 相关, δ_{H} 5.53 (H-1''), 2.89 (H-5'') 与 δ_{C} 152.3 (C-3'') 相关,证实了化合物 1 中含有与大花龙胆苷 A 结构中左侧环烯醚萜苷相同的结构片段 2。 ^1H - ^1H COSY 谱中 δ_{H} 7.42 (H-4'')/6.89 (H-5'')/7.56 (H-6'') 相关,结合 HMBC 谱中的 δ_{H} 6.89 (H-5'') 与 δ_{C} 113.6 (C-1''), 145.7 (C-3'') 相关, δ_{H} 7.56 (H-6'') 与 δ_{C} 169.4 (C-7'') 相关,进一步证实化合物 1 中含有与大花龙胆苷 A 结构中相同的 2,3-二羟基苯甲酸结构片段。HMBC 谱中 δ_{H} 5.47 (H-7) 与 δ_{C} 169.4 (C-7'') 相关提示结构片段 1 与 2,3-二羟基苯甲酸通过酯键连接, δ_{H} 5.47 (H-2'') 与 δ_{C} 151.6 (C-2'') 相关提示结构片段 2 与苯环的 2'' 位成醚键相连, δ_{H} 4.92 (H-1'') 与 δ_{C} 145.7 (C-3'') 相关表明化合物 1 比大花龙胆苷 A 多出的 1 个葡萄糖基与苯环的 3'' 位羟基通过苷键连接。

根据化合物 1 的 NOESY 谱的相关信号(图 3)确定化合物 1 的相对构型,证实了其立体构型与大花龙胆苷 A 的立体构型一致。化合物 1 为一新化合物,命名为大花龙胆酯苷 A。

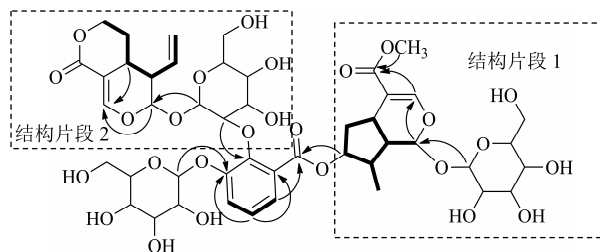


图 2 化合物 1 的关键 ^1H - ^1H COSY (—) 和 HMBC (↷) 相关

Fig. 2 Key ^1H - ^1H COSY (—) and HMBC (↷) correlations of compound 1

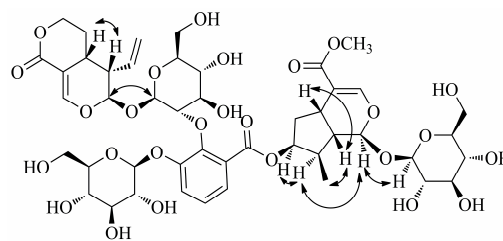


图 3 化合物 1 的 NOESY (↷) 相关

Fig. 3 NOESY (↷) correlations of compound 1

化合物 2: 白色粉末。具体核磁数据见表 1。与文献报道基本一致^[4],故鉴定化合物 2 为大花龙胆苷 A。

化合物 3: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 625 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 623 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.54~7.51 (2H, td, $J = 4.5, 2.1$ Hz, H-6', 2'), 7.01~6.92 (1H, m, H-5'), 6.76 (1H, s, H-3), 6.53 (1H, s, H-8), 3.91 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.7 (C-2, C), 103.7 (C-3, CH), 182.1 (C-4, C), 161.1 (C-5, C), 108.3 (C-6, C), 163.5 (C-7, C), 93.9 (C-8, CH), 156.7 (C-9, C), 103.5 (C-10, C), 121.9 (C-1', C), 120.6 (C-2', CH), 148.4 (C-3', C), 151.1 (C-4', C), 116.2 (C-5', CH), 111.1 (C-6', CH), 71.6 (C-1'', CH), 81.4 (C-2'', C), 78.5 (C-3'', CH), 70.3 (C-4'', CH), 80.8 (C-5'', CH), 61.7 (C-6'', CH₂), 105.1 (C-1''', CH), 74.9 (C-2''', CH), 76.3 (C-3''', CH), 70.8 (C-4''', CH), 76.7 (C-5''', CH), 61.2 (C-6''', CH₂), 55.5 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[4-6],故鉴定化合物 3 为异金雀花素-2''-O-吡喃葡萄糖苷。

化合物 4: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 485 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 461 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.57 (1H, s, 5-OH), 7.58 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6'), 7.56 (1H, s, H-2'), 6.97~6.92 (1H, m, H-5'), 6.90 (1H, s, H-3), 6.55 (1H, s, H-8), 4.62 (1H, d, $J = 9.8$

Hz, H-1''), 3.90 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.6 (C-2, C), 103.4 (C-3, CH), 182.2 (C-4, C), 160.8 (C-5, C), 109.0 (C-6, C), 163.4 (C-7, C), 93.9 (C-8, CH), 156.4 (C-9, C), 103.6 (C-10, C), 121.6 (C-1', C), 120.6 (C-2', CH), 148.2 (C-3', C), 150.9 (C-4', C), 116.0 (C-5', CH), 110.4 (C-6', CH), 73.2 (C-1'', CH), 70.8 (C-2'', CH), 79.1 (C-3'', CH), 70.5 (C-4'', CH), 81.7 (C-5'', CH), 61.4 (C-6'', CH₂), 56.2 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为异金雀花素。

化合物 **5**: 类白色粉末。ESI-MS *m/z*: 535 [M+Na]⁺, 511 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.47 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-3), 7.34 (1H, dd, *J* = 1.5, 8.1 Hz, H-6''), 7.02 (1H, dd, *J* = 1.5, 7.9 Hz, H-4''), 6.77 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-5''), 5.46 (1H, t, *J* = 4.4 Hz, H-7), 5.33 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, H-1), 4.71 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1'), 3.68 (2H, m, H-6'), 3.42 (1H, overlapped, H-3'), 3.29 (1H, overlapped, H-5'), 3.28 (1H, overlapped, H-4'), 3.21 (1H, overlapped, H-2'), 3.20 (1H, overlapped, H-5), 2.45 (1H, dd, *J* = 7.0, 14.1 Hz, H-6a), 2.26 (1H, m, H-9), 2.19 (1H, m, H-8), 1.90 (1H, m, H-6b), 1.15 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 97.6 (C-1, CH), 152.8 (C-3, CH), 113.2 (C-4, C), 32.8 (C-5, CH), 40.5 (C-6, CH₂), 80.1 (C-7, CH), 41.2 (C-8, CH), 41.2 (C-9, CH), 13.9 (C-10, CH₃), 170.7 (C-11, C), 100.3 (C-1', CH), 74.8 (C-2', CH), 78.0 (C-3', CH), 71.7 (C-4', CH), 78.4 (C-5', CH), 62.8 (C-6', CH₂), 114.2 (C-1'', C), 151.4 (C-2'', C), 147.2 (C-3'', C), 121.8 (C-4'', CH), 120.1 (C-5'', CH), 121.1 (C-6'', CH), 171.3 (C-7'', C)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为乌奴龙胆苷 D。

化合物 **6**: 类白色粉末。ESI-MS *m/z*: 711 [M+Na]⁺, 687 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.52 (1H, s, H-3), 7.42 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, H-6''), 7.37 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, H-4''), 6.87 (1H, t, *J* = 8.1 Hz, H-5''), 5.76 (1H, ddd, *J* = 17.6, 10.5, 8.2 Hz, H-8), 5.54 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, H-1), 5.41~5.25

(2H, m, H-10), 4.88 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-1'), 4.39~4.23 (4H, m, H-7, 6'a, 6''a), 3.71 (2H, m, H-6'b, 6''b), 3.60 (3H, s, 11-OCH₃), 3.10~2.96 (2H, m, H-5, 9), 2.04 (1H, dd, *J* = 13.8, 6.9 Hz, H-6a), 1.90 (1H, dd, *J* = 13.7, 6.8 Hz, H-6b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 96.6 (C-1, CH), 153.0 (C-3, CH), 110.3 (C-4, C), 30.8 (C-5, CH), 29.6 (C-6, CH₂), 64.4 (C-7, CH₂), 135.4 (C-8, CH), 44.0 (C-9, CH), 119.4 (C-10, CH₂), 167.5 (C-11, C), 51.9 (11-OCH₃), 99.6 (C-1', CH), 73.9 (C-2', CH), 77.2 (C-3', CH), 70.6 (C-4', CH), 78.0 (C-5', CH), 61.6 (C-6', CH₂), 115.2 (C-1'', C), 151.0 (C-2'', C), 146.7 (C-3'', C), 121.7 (C-4'', CH), 119.9 (C-5'', CH), 123.6 (C-6'', CH), 169.1 (C-7'', C), 101.9 (C-1''', CH), 74.1 (C-2''', CH), 77.5 (C-3''', CH), 70.9 (C-4''', CH), 78.2 (C-5''', CH), 62.0 (C-6''', CH₂)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为平龙胆酯苷。

参考文献

- [1] 钟世红, 古 锐, 马 羚, 等. 藏药白花龙胆品种考证与使用现状调查 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(13): 2450-2455.
- [2] 裴月湖, 华会明, 李占林, 等. 核磁共振法在苷键构型确定中的应用 [J]. 药学学报, 2011, 46(2): 127-131.
- [3] Agrawal P K. NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3307-3330.
- [4] 赵丹丹. 大花龙胆的化学成分研究 [D]. 上海: 上海中医药大学中药研究所, 2014.
- [5] 高桂花, 邓湘昱, 刘 娟, 等. 大青叶中碳苷黄酮类化合物 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(12): 748-750.
- [6] Kim B, Woo S, Kim M J, *et al.* Identification and quantification of flavonoids in yellow grain mutant of rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Food Chem*, 2018, 241(2018): 154-162.
- [7] 梁 娟, 李胜华, 陈超群. 川东獐牙菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(7): 919-923.
- [8] 刘艳红, 李兴从, 刘玉青, 等. 乌奴龙胆中五个新的环烯醚萜甙 [J]. 云南植物研究, 1994, 16(4): 417-423.
- [9] Chulia A J, Vercauteren J, Mariotte A M. Iridoids and flavones from *Gentiana depressa* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(1): 139-143.