

文章编号 :1000-4025(2005)01-0161-03

# 二叶獐牙菜化学成分研究\*

纪兰菊

(中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

**摘要** :从二叶獐牙菜(*Swertia bifolia* Batal)的全草中分离得到了7个化合物,5种呋酮和2种甾醇类化合物。它们的结构经光谱方法分别鉴定为1-羟基-3,5-二甲氧基呋酮(I)、1-羟基-3,7,8-三甲氧基呋酮(II)、1,8-二羟基-3,5-二甲氧基呋酮(III)、1,8-二羟基-3,7-二甲氧基呋酮(IV)、1,7-二羟基-3,8-二甲氧基呋酮(V)、 $\beta$ -谷甾醇(VI)、胡萝卜苷(VII)。

**关键词** :二叶獐牙菜 呋酮 甾醇 化学成分

**中图分类号** Q946 **文献标识码** A

## Study on Chemical Constituents of *Swertia bifolia*

JILan-ju

(Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

**Abstract** :Seven compounds were isolated from *Swertia bifolia* Batal. Their structures are identified by spectral method as 1-hydroxy-3,5-dimethoxyxanthone (I), 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxy xanthone (II), 1,8-dihydroxy-3,5-dimethoxyxanthone (III), 1,8-dihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone (IV), 1,7-dihydroxy-3,8-dimethoxyxanthone (V),  $\beta$ -sitosterol (VI) and  $\beta$ -daucosterol (VII).

**Key words** *Swertia bifolia* Batal xanthone sterol compounds

龙胆科植物二叶獐牙菜(*Swertia bifolia* Batal)为多年生草本植物,分布于青海全省各地及陕西(太白山)、甘肃、四川、西藏等地的高山草甸、沼泽及灌丛中,属藏药植物,泛称“藏因陈”中的一种,具有平肝、强心、养血、调经等功能,藏药中用于治疗血虚头晕、神经衰弱、高血压、月经不调等症。有关详细的化学成分的研究未见报道。值得注意的是:二叶獐牙菜虽属泛称“藏因陈”的植物,但用于藏药治疗的病症却不同于其它泛称“藏因陈”的獐牙菜属植物,这类植物主要用于肝、胆系统疾病的治疗<sup>[1]</sup>,为了揭示藏医中药性分类与化学成分之间的关系,和

正确使用该藏药资源,对二叶獐牙菜全草的脂溶性部分提取、分离、鉴定了5个呋酮和2种甾醇类化合物,该植物中呋酮成分的结构类型与獐牙菜属和扁蕾属(*Gentianopsis*)植物中的呋酮成分结构类型接近。

### 1 仪器与试剂

Mettler FP-5 型熔点测定仪(温度未经校正); PEK-402 型紫外光谱仪; IR-450 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片), Fx-100 型, Bruker WM 400 型

\* 收稿日期:2004-03-28 修改稿收到日期:2004-06-22

基金项目:国家中西部重点专项(2001BA901A47)

作者简介:纪兰菊(1952-),女,北京人,副研究员,主要从事藏药药化研究。

核磁共振仪(TMS 为内标) :柱层析硅胶(100~ 200 目,200~ 300 目) ;薄层硅胶 G、GF<sub>254</sub> 为青岛海洋化工厂产品,甲醇、乙醇、氯仿、乙酸乙酯等试剂均为分析纯,上海化学试剂厂提供。部份吡酮对照品由本所孙洪发研究员提供。分离纯化样品于 1989 年 9 月上旬采自青海垃圾山,本所植物室鉴定为龙胆科、獐牙菜属的二叶獐牙菜。

## 2 提取与分离

将风干原料 1.5 kg 粉碎,用 6 倍量甲醇温浸(< 50 ℃),3 次,每次 24 h,合并甲醇提取液,回收至稠膏状,添加约 5 倍量水,50 ℃ 水浴加热约 30 min,冷藏静置过夜,滤除上层漂浮的叶绿素部分,滤液用乙酸乙酯萃取,至萃取物基本无色,合并乙酸乙酯萃取液。浓缩至适量,干法上硅胶柱,用石油醚-氯仿(8:2,7:3)、氯仿-氯仿-甲醇(9:1,8:2)按极性由小到大依次洗脱,薄层硅胶 G、GF<sub>254</sub> 检查[甲苯甲酸乙酯-甲酸(5:4:1)展开]合并流出的相同部分,回收溶剂,乙醇重结晶,依次得到化合物 1-羟基-3,5-二甲氧基吡酮(I)、1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮(II)、1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡酮(III)、1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮(IV)、1,7-二羟基-3,8-二甲氧基吡酮(V)、 $\beta$ -谷甾醇(VI)、胡萝卜苷(VII)。

## 3 结构鉴定

化合物 6 和 7 :95% 乙醇重结晶,得白色针状及无定形粉末结晶,与对照品对照及红外光谱分析,分别证明  $\beta$ -谷甾醇,胡萝卜苷(光谱数据从略)。

化合物 1 :无水乙醇重结晶,得淡黄色针状结晶,mp. 173 ℃,UV  $\lambda_{\max}^{\text{cOH}}$  nm :245, 310, 352 ; IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{cm}}^{-1}$  :3 100~ 2 500(宽峰,整合 OH) ;1 661(C=O) ;1 610, 1 576, 1 493(苯环 C=C) ;<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  :12.75(1H, s, C<sub>1</sub>-OH) ;7.85(1H, dd, *J* = 8.6, 2.6 Hz, C<sub>8</sub>-H) ;7.38(1H, dd, *J* = 8.6 Hz, C<sub>7</sub>-H) ;7.30(1H, dd, *J* = 8.6, 2.6 Hz, C<sub>6</sub>-H) ; $\delta$  5.0, 6.34(各 1H, d, *J* = 2.6 Hz, C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-H) ;4.01, 3.88(各 3H, s, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub>)。以上数值与文献报道 1-羟基-3,5-二甲氧基吡酮数据<sup>[2]</sup>相符,IR 与对照品 1-羟基-3,5-二甲氧基吡酮相同。

化合物 2 :95% 乙醇重结晶,得淡黄色针状结

晶,mp. 159~ 160 ℃ ;分子式 C<sub>16</sub>O<sub>6</sub>H<sub>14</sub> UV  $\lambda_{\max}^{\text{cOH}}$  nm :240, 312, 380 (sh) ; IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{cm}}^{-1}$  :3 050~ 2 600(宽峰,整合 OH) ;1 660(C=O) ;1 603, 1 571(苯环 C=C) ;<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  :13.1(1H, s, C<sub>1</sub>-OH) ;7.30(1H, d, *J* = 9 Hz, C<sub>6</sub>-H) ;7.10(1H, d, *J* = 9 Hz, C<sub>5</sub>-H) ; $\delta$  2.8, 6.22(各 1H, d, *J* = 2.5 Hz, C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-H) ;3.98, 3.90, 9.85(各 3H, s, C<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道 1-羟基-3,7,8-二甲氧基吡酮数据<sup>[3]</sup>一致,IR 与对照品 1-羟基-3,7,8-二甲氧基吡酮相符。

化合物 3 :95% 乙醇重结晶,得淡黄色针状结晶,mp. 186~ 187 ℃ ;分子式 C<sub>15</sub>O<sub>6</sub>H<sub>12</sub> ;UV  $\lambda_{\max}^{\text{cOH}}$  nm :254, 278, 334, 390 (sh) ; IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{cm}}^{-1}$  :3 150~ 2 500(宽峰,整合 OH) ;1 670, 1 640(C=O) ;1 610, 1 580, 1 490(苯环 C=C) ;<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  :11.75, 11.21(各 1H, s, C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub>-OH) ;7.32(1H, d, *J* = 9 Hz, C<sub>6</sub>-H) ; $\delta$  7.0(1H, d, *J* = 9 Hz, C<sub>7</sub>-H) ; $\delta$  5.4, 6.35(各 1H, d, *J* = 2.5 Hz, C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-H) ;3.95, 3.90(各 3H, s, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道 1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡酮数据<sup>[2]</sup>一致。

化合物 4 :95% 乙醇重结晶,得淡黄色针状结晶,mp. 190 ℃ ;分子式 C<sub>15</sub>O<sub>6</sub>H<sub>12</sub> ;UV  $\lambda_{\max}^{\text{cOH}}$  nm :238, 263, 312 (sh), 331 ; IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{cm}}^{-1}$  :3 200~ 2 500(宽峰,整合 OH) ;1 665, 1 635(共轭 C=O) ;1 610, 1 570, 1 500(苯环 C=C) ;<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  :12.09, 11.95(各 1H, s, C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub>-OH) ;7.26(1H, d, *J* = 9 Hz, C<sub>6</sub>-H) ; $\delta$  8.3(1H, d, *J* = 9 Hz, C<sub>5</sub>-H) ; $\delta$  3.7, 6.31(各 1H, d, *J* = 2.5 Hz, C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-H) ;3.95, 3.90(各 3H, s, C<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>-OCH<sub>3</sub>)。

以上数据与文献报道 1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮数据一致<sup>[2]</sup>。IR 与对照品 1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮相同。

化合物 5 :95% 乙醇重结晶,得淡黄色针状结晶,UV  $\lambda_{\max}^{\text{cOH}}$  nm :238, 260, 312 (sh), 347 ; IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{cm}}^{-1}$  :3 350~ 2 500(宽峰,整合 OH) ;1 653(共轭 C=O), 1 606, 1 582(苯环 C=C) ;<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  :13.21, 9.48(各 1H, s, C<sub>1</sub>, C<sub>7</sub>-OH) ;7.31(1H, d, *J* = 8.5 Hz, C<sub>6</sub>-H) ;7.15(1H, d, *J* = 8.5 Hz, C<sub>5</sub>-H) ; $\delta$  4.1, 6.26(各 1H, d, *J* = 2.5 Hz, C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-H) ;3.88, 3.82(各 3H, s, C<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文

文献报道 1,7-二羟基-3,8-二甲氧基卟啉酮数据一致<sup>[4]</sup>。

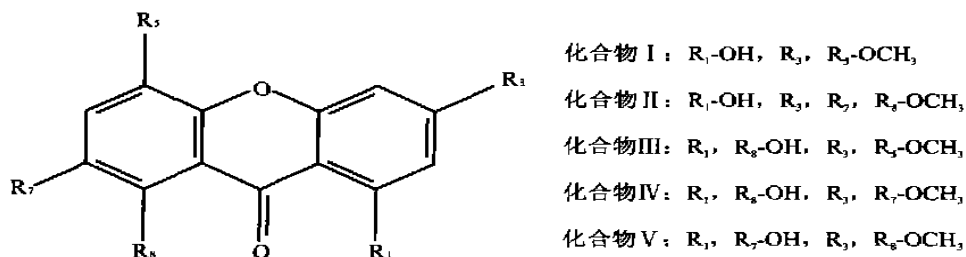


图 1 卟啉化合物结构

Fig 1 The structure of xanthone compounds

### 参考文献：

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所 藏药志[M]. 西宁:青海人民出版社,1991:110-112
- [2] SUN H F(孙洪发),DING J Y(丁经业). Isolation and identification of the xanthone constituents from *Swertia mussotii* Franch. [J]. *Acta Botanica Sinica*(植物学报),1981,23(6):464-469(in Chinese).
- [3] STOUT, BRIAN G H, RED J, BRECK G D. The xanthones of *M. acrocarpa glabra*[J]. *Phytochemistry*,1969,8:2417-2419.
- [4] ZHANG X F(张晓峰),DING J Y(丁经业). Chemical constituents in *G. paludosa* var *ovato-deltoides* Ma. [J]. *Acta Biologica Plateau Sinica*(高原生物学集刊),1988,8:97-99(in Chinese).

## 第十五届国际植物营养大会会议通知

第十五届国际植物营养大会定于 2005 年 9 月 14~19 日在北京举行,本次大会主题是植物营养在食品安全、人体健康和环境保护中的作用,大会设有植物营养遗传与分子生物学,养分吸收、运转及其生理功能,矿质营养、食品质量与人体健康,根系生物学与根际过程,盐害、干旱及植物-土壤-水关系,元素毒害及生物修复,土壤生物与植物的相互作用,肥料与作物生产,养分循环及其对生态系统的影响,养分资源管理,政策与实践十个专题。会议详细情况请参看大会专题网站 [www.ipnc15.com](http://www.ipnc15.com)。报名联系 e-mail: [registration@ipnc15.com](mailto:registration@ipnc15.com)。报名截止时间:2004 年 9 月 30 日。联系人:中国农业大学西区 资源与环境学院 米国华、吴华杰 电话:010-62893423。