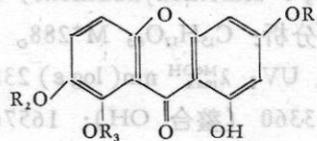


# 卵叶扁蕾的化学成分

张晓峰 丁经业  
(中国科学院西北高原生物研究所)

龙胆科植物卵叶扁蕾 (*Gentianopsis paludosa* (Munro) Ma var. *ovato-deltaoidea* (Burk.) Ma) 系青藏高原一特有种, 分布于青海及西藏等地的沟坡、河滩地或林缘。藏药名称“机合斗”。性苦、寒。有消炎愈创功能, 用于治疗流行性感冒及胆病引起之发烧。其化学成分尚未见报道。现将分离、鉴定的化学成分报道如下。

卵叶扁蕾全草甲醇提取, 提取物的氯仿溶液部分经硅胶柱层析分离, 依次得到4个黄色针状结晶与1个白色针状结晶。根据熔点、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱证明它们的结构分别为: 1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮(I); 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮(II); 1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基吡酮(III); 1, 7, 8-三羟基-3-甲氧基吡酮(IV); 齐墩果酸 (*oleanolic acid*) (V)。I—V 与文献报道数据一致 (Rivaille et al. 1969; 丁经业等 1980)。



I:  $R_3 = H; R_1 = R_2 = CH_3$

II:  $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

III:  $R_2 = H; R_1 = R_3 = CH_3$

IV:  $R_2 = R_3 = H; R_1 = CH_3$

湿生扁蕾 (*Gentianopsis paludosa* (Munro) Ma) 制剂“扁蕾冲剂”用于治疗腹泻(病毒性腹泻)。其有效成分: 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮; 1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基吡酮。而卵叶扁蕾成分中1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮与1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基吡酮的含量约占4个吡酮成分的80%以上。这对于扩大“扁蕾冲剂”的药源及卵叶扁蕾植物资源的开发利用无疑是具有意义的。

## 实验部分

实验植物于1984年8月采自青海省互助北山林场, 物候期为花期。熔点用 Mettler

本文1987年3月17日收到。

FP-5 型熔点测定仪测定;紫外光谱用 PEK-402 型;红外光谱用 IR-450 型;核磁共振谱用 FT-80A 型, TMS 为内标;质谱用 JMS-D300 型。

晶 I—V 的提取分离: 卵叶扁蕾全草粉碎后用甲醇回流提取, 每次 4 小时, 提取 3 次。合并提取液, 回收溶剂。加水溶解后再以氯仿萃取。氯仿部位上硅胶柱, 石油醚-醋酸乙酯 (9:1—4:6) 展开和洗脱, 分部收集。收集液用硅胶 G 板检查 [石油醚-醋酸乙酯 (7:3) 展开], 合并相同部分。回收溶剂, 重结晶, 得结晶 I—V。

晶 I (1, 8-dihydroxy-3, 7-dimethoxyxanthone) 在 95% 乙醇中重结晶为黄色针状, mp. 190°C。元素分析:  $C_{15}H_{12}O_6$ ,  $M^+$  288。计算值 (%) C 62.50; H 4.17。实验值 (%) C 62.46; H 4.26。UV:  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 238(4.31), 263(4.35), 314(3.98), 330(4.03)。IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$  3260, 3200 (整合 OH); 1665, 1635 (共轭 C=O); 1602, 1570, 1500 (芳环)。H'-NMR:  $\delta$ [DMSO] 12.08, 11.94 (各 1H, S, C<sub>1</sub>、C<sub>8</sub>-OH); 7.25(1H, d, J = 9 CPS, C<sub>6</sub>-H); 6.82(1H, d, J = 9CPS, C<sub>5</sub>-H); 6.36(1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.29 (1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>2</sub>-H); 3.94, 3.89 (各 3H, S, C<sub>3</sub>、C<sub>7</sub>-OCH<sub>3</sub>)。

晶 II (1-hydroxy-3, 7, 8-trimethoxyxanthone) 在 95% 乙醇中重结晶得淡黄色针状, mp. 159°C。元素分析:  $C_{16}H_{14}O_6$ ,  $M^+$  302。计算值 (%) C 63.58; H 4.64。实验值 (%) C 63.60; H 4.70。UV:  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 238(4.66), 262(4.76), 311(4.38) • 378(3.93)。IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$  3050—2600 (弱宽峰, 整合 OH); 1658 (C=O); 1601, 1570 (芳环)。H'-NMR:  $\delta$ [DMSO] 13.3(1H, S, C<sub>1</sub>-OH); 7.32(1H, d, J = 9 CPS, C<sub>6</sub>-H); 7.13(1H, d, J = 9 CPS, C<sub>5</sub>-H); 6.30(1H, d, J = 2.5 CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.25(1H, d, J = 2.5 CPS, C<sub>2</sub>-H); 3.99, 3.92, 3.86 (各 3 H, S, C<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>7</sub>-OCH<sub>3</sub>)。

晶 III (1, 7-dihydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone) 在 95% 乙醇中重结晶得淡黄色针状, mp. 192—193°C。元素分析:  $C_{15}H_{12}O_6$ ,  $M^+$  288。计算值 (%) C 62.43; H 4.17。实验值 (%) C 62.50; H 4.20。UV:  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 238(4.66), 262(4.76), 311(4.38), 378(3.93)。IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$  3360 (整合 OH); 1657(C=O); 1612, 1587, 1573, 1506 (芳环)。H'-NMR:  $\delta$ [DMSO] 13.15 9.47 (各 1H, S, C<sub>1</sub>、C<sub>7</sub>-OH); 7.31(1H, d, J = 9 CPS, C<sub>6</sub>-H); 7.15(1H, d, J = 9 CPS, C<sub>5</sub>-H); 6.41(1H, d, J = 2.5 CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.26(1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>2</sub>-H); 3.88, 3.82 (各 3H, S, C<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)。

晶 IV (1, 7, 8-trihydroxy-3-methoxyxanthone) 在 80% 乙醇中重结晶得黄色针状, mp. 226°C。元素分析:  $C_{14}H_{10}O_6$ ,  $M^+$  274。计算值 (%) C 61.31; H 3.65。实验值 (%) C 61.38; H 3.72。UV:  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 239(4.37), 268(4.48), 312(4.17), 327 (4.17), 400(3.59)。IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$  3450(OH); 3100—2700 (弱, 宽峰, 整合 OH); 1660, 1650 (共轭 C=O); 1608, 1580, 1500 (芳环)。H'-NMR:  $\delta$ [DMSO] 11.81, 11.57, 9.36 (各 1H, S, C<sub>1</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>7</sub>-OH); 7.28(1H, d, J = 9 CPS, C<sub>6</sub>-H); 6.85(1H, d, J = 9 CPS, C<sub>5</sub>-H); 6.51(1H, d, J = 2.5 CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.32(1H, d, J = 2.5 CPS, C<sub>2</sub>-H); 3.87(3H, S, C<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)。

晶 V (oleanolic acid) 在 80% 乙醇中重结晶得白色针状, mp. 308—309°C。IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$  3430, 2925, 1690, 1460, 1385, 1260, 1120, 990。与对照品齐墩果酸的红外吸收光谱完全重叠。与已知齐墩果酸测混合熔点不下降。硅胶 G 薄层: 甲苯-醋酸乙酯-乙酸 (4:1:0.5) 展开, 5% 磷钼酸乙醇液喷雾, 110°C 烘 3—5 分钟显蓝色。R<sub>f</sub> 值为 0.57。

## 参 考 文 献

- 丁经业、孙洪发, 1980, 藏茵陈抗肝炎有效成分的研究 I. 芒果甙和齐墩果酸的分离鉴定。中草药, 11(9): 391—392。
- 孙洪发、丁经业, 1981, 川西獐牙菜 (*Swertia mussotii* Franch) 中吡啶成分的分离鉴定。植物学报, 23(6): 464—468。
- 宗玉英、徐诚愈, 1982, 扁蓄冲剂中有效成分 1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基吡啶的含量测定方法, 药学通报, 17(4): 206—208。
- 杨雁宾, 1980, 天然吡啶类化合物, 云南植物研究, 2(3): 345—369。
- 张宝琛、甄润德、胡伯林、何素霞, 1980, 湿生扁蓄化学成分的研究。中草药, 11(4): 149—151。
- Hostettman K. and H. wagner, 1977, Review Xanthone glycosids. *Phytochemistry*, 16(7): 821—829.
- Rivaille P. and J. Massicot, 1969, Les Xanthonnes de gentiana Kochiana *Swertia decussata* et *S. perennis* (*Gentianaceae*). *Phytochemistry*, 8(8): 1533—1541.

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF THE COMPOUNDS  
FROM *GENTIANOPSIS PALUDOSA*  
*OVATO-DELTOIDEA*

Zhang Xiaofeng Ding Jinye

(Northwest Plateau Institute of Biology, Academia Sinica)

Abstract-From the whole plant of *Gentianopsis paludosa* (Munro) Ma var. *ovato-deltaoidea* (Burk.) Ma five constituents have been obtained. They are identified as 1,8-dihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone; 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxy anthone; 1,7-dihydroxy-3,8-dimethoxyxanthone; 1,7,8-trihydroxy-3-methoxyxanthone and Oleanolic acid on the basis of spectroscopy.