

## 西南獐牙菜化学成分的研究

耿家玲<sup>2</sup>, 耿长安<sup>1</sup>, 陈纪军<sup>1\*</sup><sup>1</sup>中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204;<sup>2</sup>云南省食品药品检验所, 昆明 650011

**摘要:**对龙胆科(Gentianaceae)獐牙菜属植物西南獐牙菜(*Swertia cincta*)进行化学成分研究,从中分离鉴定了15个化合物,包括5个裂环烯醚萜(苷)2个三萜,1个口山酮,4个芳香酸(醇),以及3个其它类成分。以上化合物分别为:獐牙菜苦苷(swertiamarin, **1**),龙胆苦苷(gentiopicroside, **2**),红白金花内酯(erythrocentaurin, **3**),(-)-龙胆内酯((-)-gentiactone, **4**),angelone(**5**),齐墩果酸(oleanolic acid, **6**), $\beta$ -表-蒲公英赛醇(3-*epi*-taraxerol, **7**),当药醇苷(swertianolin, **8**),间羟基苯甲醇(*m*-hydroxybenzyl alcohol, **9**),邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, **10**),邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, **11**), $\beta$ -4-二羟基苯甲酸(**12**)和正三十一烷醇(*n*-hentriacontanol, **13**), $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, **14**)和胡萝卜苷(daucosterol, **15**)。其中化合物**4**~**5**, **7**, **9**~**13**和**15**为首次从西南獐牙菜中分离得到。

**关键词:**西南獐牙菜;龙胆科;裂环烯醚萜;三萜;口山酮;芳香酸(醇)

中图分类号:R284.2;Q946.91

文献标识码:A

Chemical constituents of *Swertia cincta*GENG Jia-ling<sup>2</sup>, GENG Chang-an<sup>1</sup>, CHEN Ji-jun<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; <sup>2</sup>Yunnan Institute for Food and Drug Control, Kunming 650204, China

**Abstract:** Fifteen compounds involving secoiridoids (glycosides), triterpenoids, xanthenes, aromatic acids (alcohols), aliphatic alcohols and steroids were isolated from *Swertia cincta*, which were characterized to be swertiamarin (**1**), gentiopicroside (**2**), erythrocentaurin (**3**), (-)-gentiactone (**4**), angelone (**5**), oleanolic acid (**6**),  $\beta$ -*epi*-taraxerol (**7**), swertianolin (**8**), *m*-hydroxybenzyl alcohol (**9**), dimethyl phthalate (**10**), diisobutyl phthalate (**11**),  $\beta$ -4-dihydroxybenzoic acid (**12**), *n*-hentriacontanol (**13**),  $\beta$ -sitosterol (**14**) and daucosterol (**15**). Compounds **4-5**, **7**, **9-13** and **15** were obtained from *Swertia cincta* for the first time.

**Key words:** *Swertia cincta*; Gentianaceae; secoiridoids; triterpenoids; xanthenes; aromatic acids (alcohols)

西南獐牙菜(*Swertia cincta* Burkill)又名圈纹獐牙菜,为龙胆科(Gentianaceae)獐牙菜属植物,一年生草本,主要分布于我国云南、四川、贵州等地<sup>[1,2]</sup>,具有清热解毒、利胆除湿等功效,民间将其作为青叶胆治疗黄疸型肝炎。药理活性研究表明,西南獐牙菜水提取物能够促进大鼠胆汁分泌,显示较好的保肝作用<sup>[3]</sup>。然而中国药典仅将其同属植物青叶胆(*Swertia mileensis*)收载作为抗肝炎药物<sup>[4]</sup>。目前国内外学者已从西南獐牙菜中鉴定了14个化学成分,化合物类型涉及裂环烯醚萜苷、口山酮、黄酮、三萜

和甾体<sup>[5-8]</sup>。本研究组前期对其同属植物青叶胆进行了系统化学成分研究,从中分离得到一系列具有抗HBV活性的新奇骨架内酯和裂环烯醚萜二聚体苷<sup>[9]</sup>。为了阐明西南獐牙菜和青叶胆化学成分的差异,我们选取西南獐牙菜为研究对象进行化学成分研究。结果从西南獐牙菜中分离得到15个化合物,分别鉴定为:獐牙菜苦苷(**1**),龙胆苦苷(**2**),红白金花内酯(**3**),(-)-龙胆内酯(**4**),angelone(**5**),齐墩果酸(**6**), $\beta$ -表-蒲公英赛醇(**7**),当药醇苷(**8**),间羟基苯甲醇(**9**),邻苯二甲酸二甲酯(**10**),邻苯二甲酸二异丁酯(**11**), $\beta$ -4-二羟基苯甲酸(**12**)和正三十一烷醇(**13**), $\beta$ -谷甾醇(**14**)和胡萝卜苷(**15**),其中,化合物**4**~**5**, **7**, **9**~**13**和**15**为首次从西南獐牙菜中分离得到。

收稿日期:2011-03-29 接受日期:2011-06-30

基金项目:国家杰出青年科学基金项目(81025023)

\* 通讯作者 Tel: 86-871-5223265; E-mail: chenjj@mail.kib.ac.cn

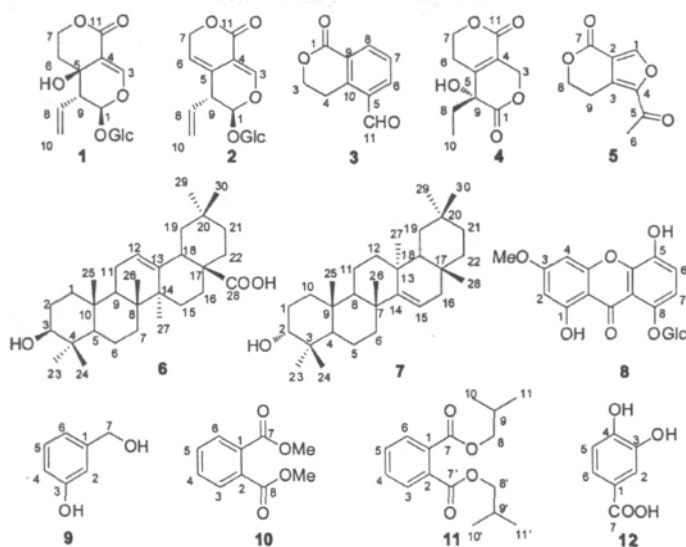


图1 化合物1~12的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-12

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

熔点用四川大学科学仪器厂生产的 XRC-1 型显微熔点仪测定,温度未校正;质谱(MS)用 API QSTAR Pulsar 四极杆飞行时间质谱仪和 AutoSpec Premier P776 三扇型双聚焦磁质谱仪测定;核磁共振谱( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR)用 Bruker AM-400、DRX-500 和 BRUKER AVANCE III-600 型超导核磁共振波谱仪测定,以 TMS(四甲基硅烷)为内标;旋光用 Jasco P-1020 全自动旋光仪测定,柱色谱硅胶(200~300目)和薄层色谱硅胶(GF<sub>254</sub>)为青岛美高集团有限公司生产;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;西南獐牙菜于 2008 年 12 月采自云南楚雄,经中国科学院昆明植物所雷立功副研究员鉴定为 *Swertia cincta* Burkill. 标本(NO. 2008-11-3)存放于中国科学院昆明植物研究所抗病毒与天然药物化学研究组。

### 1.2 提取与分离

西南獐牙菜干燥全草(5.0 kg)粉碎后依次用 90% 和 50% 乙醇回流提取 3 次,每次用量 50.0 L,回流 2 h。合并 90% 和 50% 乙醇提取液,减压浓缩至小体积。浓缩液加水稀释至 20.0 L,依次用石油醚(10.0 L × 3)、乙酸乙酯(10.0 L × 3)和正丁醇(10.0 L × 3)萃取,减压回收溶剂得到石油醚萃取部分(25.0 g)、乙酸乙酯萃取部分(155.0 g)、正丁醇萃取部分(210.0 g)以及水部分(650.0 g)。乙酸

乙酯萃取部分(155.0 g)经硅胶柱(11.0 × 70.0 cm, 2.2 kg)层析,氯仿/甲醇(100/0, 95/5, 90/10, 80/20, 0/100)梯度洗脱,经硅胶 TLC 检测合并相同流分,得到 7 个组分(A~G)。组分 A(7.0 g)经硅胶柱(3.0 × 50.0 cm, 200 g)层析,石油醚/丙酮(90/10~50/50)梯度洗脱,得到 3 个组分 A-1~A-3。组分 A-1(1.0 g)经多次硅胶柱(1.4 × 30.0 cm, 30.0 g)层析,石油醚/乙酸乙酯(90/10);氯仿/丙酮(98/2)和石油醚/丙酮(95/5)洗脱得到 10(70.0 mg), 11(30.0 mg), 14(50.0 mg)。组分 A-2(500.0 mg)经硅胶柱(1.4 × 23.0 cm, 20.0 g)层析,氯仿/丙酮(95/5)洗脱,得到 7(20.0 mg)。组分 B(5.5 g)经硅胶柱(2.0 × 50.0 cm, 150.0 g)层析,氯仿/丙酮(95/5~70/30)梯度洗脱,得到 5 个组分 B-1~B-5。组分 B-1(750.0 mg)经硅胶柱层析,石油醚/丙酮(90/10)洗脱,再经重结晶(甲醇)得到 3(380.0 mg), 5(10 mg)和 4(10 mg)。组分 B-2(1.5 g)经过硅胶柱(1.4 × 30.0 cm, 30.0 g)层析,氯仿/丙酮(90/10~70/30)梯度洗脱,再通过多次柱层析, Sephadex LH-20(氯仿/甲醇 = 1/1)和硅胶柱(氯仿/甲醇 = 98/2)纯化,得到化合物 6(310.0 mg), 13(30.0 mg)和 9(25.0 mg)。组分 B-3(0.5 g)经过硅胶柱(1.4 × 30.0 cm, 30.0 g)层析,氯仿/甲醇(95/5~90/10)梯度洗脱,进一步通过 Sephadex LH-20(甲醇)纯化得到化合物 15(20.0 mg), 2(18 mg)和 1(30.0 mg)。组分 B-4(200.0 mg)经过硅胶柱(1.4 × 30.0 cm, 30.0 g)层析,氯仿/甲醇(85/15)洗脱,

进一步通过重结晶(甲醇)得到化合物 **8** (20.0 mg) 和 **12** (20 mg)。

## 2 结构鉴定

**化合物 1** 淡黄色粉末, FAB-MS (−)  $m/z$ : 373 [M-H]<sup>−</sup>, 179, 141; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.64 (1H, s, H-3), 5.72 (1H, br s, H-1), 5.42 ~ 5.28 (3H, m, H-8, 10), 4.75 (1H, dd,  $J = 11.2, 5.0$  Hz, H-7a), 4.64 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1'), 4.35 (1H, dd,  $J = 11.2, 5.0$  Hz, H-7b), 3.89 (1H, br d,  $J = 11.9$  Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd,  $J = 11.9, 5.6$  Hz, H-6'b), 3.39-3.21 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 2.94 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-9), 1.92 (1H, ddd,  $J = 13.2, 11.2, 5.0$  Hz, H-6a), 1.74 (1H, br d,  $J = 13.2$  Hz, H-6b); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 168.1 (s, C-11), 154.9 (d, C-3), 133.9 (d, C-8), 121.3 (t, C-10), 108.8 (s, C-4), 100.3 (d, C-1'), 99.2 (d, C-1), 78.5 (d, C-5'), 77.7 (d, C-3'), 74.3 (d, C-2'), 71.4 (d, C-4'), 66.0 (t, C-7), 64.3 (s, C-5), 62.6 (t, C-6'), 51.9 (d, C-9), 33.8 (t, C-6)。与参考文献对照, 化合物 **1** 鉴定为獐牙菜苦苷<sup>[10]</sup>。

**化合物 2** 淡黄色粉末, <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.45 (1H, s, H-3), 5.76 (1H, m, H-6), 5.67 (1H, m, H-8), 5.62 (1H, br s, H-1), 5.23 (2H, m, H-10), 5.04 (2H, m, H-7), 4.65 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd,  $J = 11.9, 1.9$  Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd,  $J = 11.9, 5.6$  Hz, H-6'b), 3.36 ~ 3.13 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 166.3 (s, C-11), 150.6 (d, C-3), 135.0 (d, C-8), 127.0 (s, C-5), 118.6 (t, C-10), 117.2 (d, C-6), 104.9 (s, C-4), 100.2 (d, C-1'), 98.5 (d, C-1), 78.4 (d, C-5'), 77.9 (d, C-3'), 74.5 (d, C-2'), 71.5 (d, C-4'), 70.9 (t, C-7), 62.8 (t, C-6'), 46.6 (d, C-9)。以上数据与龙胆苦苷基本一致<sup>[11]</sup>。

**化合物 3** 粉红色针晶, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 10.20 (1H, s, H-11), 8.37 (1H, dd,  $J = 7.5, 1.0$  Hz, H-6), 8.05 (1H, dd,  $J = 7.5, 1.0$  Hz, H-8), 7.62 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-7), 4.55 (2H, t,  $J = 6.0$  Hz, H-3), 3.56 (2H, t,  $J = 6.0$  Hz, H-4); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 191.9 (d, C-11), 164.0 (s, C-1), 141.1 (s, C-10), 138.5 (d, C-6), 135.7 (d, C-8), 132.6 (s, C-5), 127.8 (d, C-7), 127.7 (s, C-9), 66.7 (t, C-3), 24.6 (t, C-4)。以上数据与文献报道基本

一致, 故鉴定为红白金花内酯<sup>[12]</sup>。

**化合物 4** 无色方晶,  $[\alpha]_D^{19} -14.3$  (c 0.19, CHCl<sub>3</sub>); ESI-MS (+)  $m/z$ : 447 [2M + Na]<sup>+</sup>, 235 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz)  $\delta$ : 5.34 (1H, d,  $J = 16.1$  Hz, H-3a), 5.19 (1H, d,  $J = 16.1$  Hz, H-3b), 4.42 (2H, m, H-7), 2.89 (1H, m, H-6a), 2.72 (1H, m, H-6b), 2.04 (1H, m, H-8a), 1.90 (1H, m, H-8b), 1.00 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-10); <sup>13</sup>C NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz)  $\delta$ : 172.7 (s, C-1), 162.2 (s, C-11), 154.5 (s, C-5), 120.6 (s, C-4), 73.0 (s, C-9), 67.1 (t, C-7), 66.6 (t, C-3), 31.3 (t, C-8), 23.2 (t, C-6), 8.3 (q, C-10)。由以上数据, 化合物 **4** 鉴定为 (−) 龙胆内酯<sup>[13]</sup>。

**化合物 5** 白色针晶, <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 8.41 (1H, s, H-1), 4.55 (2H, t,  $J = 6.0$  Hz, H-9), 3.19 (2H, t,  $J = 6.0$  Hz, H-8), 2.50 (3H, s, H-6); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 189.7 (s, C-5), 163.4 (s, C-7), 150.6 (d, C-1), 148.7 (s, C-4), 130.1 (s, C-3), 118.7 (s, C-2), 69.9 (t, C-9), 26.9 (q, C-6), 22.3 (t, C-8); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.13 (1H, s, H-1), 4.52 (2H, t,  $J = 6.0$  Hz, H-9), 3.20 (2H, t,  $J = 6.0$  Hz, H-8), 2.52 (3H, s, H-6); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 188.4 (s, C-5), 160.8 (s, C-7), 148.1 (d, C-1), 147.2 (s, C-4), 128.2 (s, C-3), 117.5 (s, C-2), 68.4 (t, C-9), 26.8 (q, C-6), 21.3 (t, C-8)。以上数据与文献报道的 angelone 数据基本一致<sup>[14]</sup>。

**化合物 6** 白色粉末, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.27 (1H, t,  $J = 3.4$  Hz, H-12), 3.20 (1H, m, H-3), 2.80 (1H, dd,  $J = 10.0, 5.9$  Hz, H-18), 1.53 (3H, s, Me-27), 1.11 (3H, s, Me-30), 1.00 (3H, s, Me-29), 0.96 (3H, s, Me-26), 0.94 (3H, s, Me-25), 0.87 (3H, s, Me-24), 0.80 (3H, s, Me-23); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 181.9 (s, C-28), 143.9 (s, C-13), 122.2 (d, C-12), 78.9 (d, C-3), 55.1 (d, C-5), 47.6 (s, C-17), 47.6 (d, C-9), 46.5 (s, C-14), 46.0 (t, C-19), 41.1 (d, C-18), 38.6 (s, C-8), 38.3 (s, C-4), 37.0 (s, C-10), 33.8 (t, C-22), 33.0 (t, C-23), 32.5 (t, C-7), 32.4 (s, C-20), 30.6 (q, C-29), 28.5 (t, C-1), 28.0 (q, C-23), 27.6 (t, C-2), 26.9 (t, C-15), 25.8 (q, C-27), 23.5 (q, C-30), 23.3 (t, C-16), 23.0 (t, C-11), 18.2 (t, C-6), 16.9 (q, C-26), 15.5 (q, C-24), 15.2 (q, C-25)。以上数据与文献报

道的齐墩果酸数据基本一致<sup>[15]</sup>。

**化合物 7** 无色针晶, EI-MS  $m/z$ : 427 [M + H]<sup>+</sup> (54) 412(46) 302(75) 287(71) 269(65) 257(51) 218(65) 204(100) 189(65) 175(55) 161(50) 149(63) 135(89) 121(73) 107(74) 95(74) 81(70) 69(88); <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.53(1H, dd,  $J$  = 8.1, 3.1 Hz, H-15) 3.41(1H, t,  $J$  = 2.7 Hz, H-3) 1.10(3H, s) 0.96(3H, s) 0.96(3H, s) 0.95(3H, s) 0.92(3H, s) 0.92(3H, s), 0.87(3H, s) 0.83(3H, s); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 158.1(s, C-14) 116.7(d, C-15) 76.2(d, C-3) 49.2(d, C-9) 48.9(d, C-5) 48.7(d, C-18) 41.2(t, C-19) 39.0(s, C-8) 38.1(s, C-4) 37.7(t, C-1) 37.5(s, C-10) 37.3(s, C-13) 36.6(t, C-16) 35.7(s, C-17) 35.1(t, C-12) 33.7(t, C-7) 33.3(q, C-29) 33.0(t, C-21) 32.2(t, C-22) 29.9(q, C-26) 29.8(q, C-28) 28.8(s, C-20) 28.2(q, C-23) 26.0(q, C-27) 25.0(t, C-2) 22.1(q, C-24) 21.2(q, C-30) 18.7(t, C-6) 17.4(t, C-11) 15.2(q, C-25)。与参考文献对照, 化合物 7 鉴定为 3-表-蒲公英赛醇<sup>[16]</sup>。

**化合物 8** 黄色粉末, <sup>1</sup>H NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz)  $\delta$ : 7.61(1H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-7) 7.40(1H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-6) 6.51(1H, s, H-4) 6.22(1H, s, H-2) 5.49(1H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-1') 4.64-4.20(6H, m, H-2', 3', 4', 5', 6') 3.62(3H, s, OMe); <sup>13</sup>C NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz)  $\delta$ : 182.8(s, C-9) 167.4(s, C-3) 164.5(s, C-1) 157.8(s, C-4a) 151.4(s, C-8) 146.8(s, C-4b) 143.3(s, C-5) 122.6(d, C-6) 114.0(d, C-8a) 113.6(s, C-7) 106.2(d, C-1') 105.2(s, C-8b) 98.3(d, C-2) 92.7(d, C-4) 80.0(d, C-5') 78.4(d, C-3') 75.9(d, C-2') 71.8(d, C-4') 63.1(t, C-6') 56.4(q, OMe); <sup>1</sup>H NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.28(1H, d,  $J$  = 8.9 Hz, H-7) 7.11(1H, d,  $J$  = 8.9 Hz, H-6) 6.56(1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-2) 6.35(1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-2) 5.00(2H, m, H-6') 4.79(1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, H-1') 4.64(1H, t,  $J$  = 5.9 Hz, H-3') 3.87(3H, s, OMe) 3.50-3.16(3H, m, H-2', 4', 5'); <sup>13</sup>C NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 181.1(s, C-9) 166.3(s, C-3) 162.7(s, C-1) 156.4(s, C-4a) 149.4(s, C-8) 145.0(s, C-4b) 141.0(s, C-5) 121.1(d, C-6) 112.4(d, C-7) 111.9(s, C-8a) 103.5(s, C-8b) 103.1(d, C-1') 97.2(d, C-

2) 92.2(d, C-4) 77.4(d, C-5') 76.1(d, C-3') 73.5(d, C-2') 69.8(d, C-4') 60.8(t, C-6') 56.1(q, OMe)。与参考文献对照, 与当药醇苷数据基本一致<sup>[10, 17]</sup>。

**化合物 9** 无色针晶, EI-MS  $m/z$ : 124 [M]<sup>+</sup> (100) 123(62) 107(35) 106(37) 105(46) 95(75) 77(40); <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.10(1H, t,  $J$  = 5.2 Hz, H-5) 6.76(1H, s, H-2) 6.73(1H, d,  $J$  = 5.2 Hz, H-6) 6.67(1H, d,  $J$  = 5.2 Hz, H-4) 4.50(2H, s, H-7); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 156.7(s, C-3) 142.4(s, C-1) 129.5(d, C-5) 118.2(d, C-6) 114.4(d, C-4) 113.6(d, C-2) 64.4(t, C-7)。以上数据与间羟基苯甲醇数据基本一致<sup>[18]</sup>。

**化合物 10** 无色油状物, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.70(2H, m, H-3, 6) 7.53(2H, m, H-4, 5) 3.89(6H, s, OMe  $\times$  2); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 168.0(s, C-7) 131.8(s, C-1, 2) 131.1(d, C-3, 6) 128.8(d, C-4, 5) 52.6(s, OMe  $\times$  2)。由以上数据, 该化合物鉴定为邻苯二甲酸二甲酯<sup>[19]</sup>。

**化合物 11** 无色油状物, EI-MS  $m/z$ : 279 [M + H]<sup>+</sup> (47) 223(17) 205(44) 149(100) 104(16); <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 7.63(2H, m, H-3, 6) 7.43(2H, m, H-4, 5) 4.01(4H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H-8, 8') 1.95(2H, m, H-9, 9') 0.90(12H, d,  $J$  = 6.9 Hz, H-10, 10', 11, 11'); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 167.4(s, C-7, 7') 132.3(s, C-1, 2) 130.8(d, C-3, 6) 128.7(d, C-4, 5) 71.6(t, C-8, 8') 27.6(d, C-9, 9') 19.0(q, C-10, 10', 11, 11')。与参考文献对照, 将其鉴定为邻苯二甲酸二异丁酯<sup>[20]</sup>。

**化合物 12** 紫色粉末, <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)  $\delta$ : 7.43(1H, s, H-2) 7.42(1H, d,  $J$  = 7.7 Hz, H-6) 6.80(1H, d,  $J$  = 7.7 Hz, H-5); <sup>13</sup>C NMR(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz)  $\delta$ : 170.4(s, C-7) 151.5(s, C-4) 146.0(s, C-3) 123.9(d, C-6) 123.2(s, C-1) 117.7(s, C-2) 115.7(s, C-5)。以上数据与 3,4-二羟基苯甲酸数据基本一致<sup>[21]</sup>。

**化合物 13** 白色粉末, EI-MS  $m/z$ : 451 [M-H]<sup>+</sup> (1) 427(30) 421(3) 412(5) 393(10) 365(40) 337(35) 302(32) 287(18) 204(45) 125(40) 111(63) 97(80) 83(87) 69(88) 57(100); <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 3.64(2H, t,  $J$  = 6.6 Hz, H-1) 1.57(2H, m, H-2) 1.42 [56H, m, H-(3-

30) ], 0.86 (3H, t,  $J = 6.6$  Hz, H-31);  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 63.1 (t, C-1), 32.8 (t, C-2), 31.9 (t, C-29), 29.6 [t, C-(7-25)], 29.4 [t, C-(4-6)], 29.3 [t, C-(26-28)], 25.7 (t, C-3), 22.7 (t, C-30), 14.1 (q, C-31)。与参考文献对照, 将其鉴定为正三十一烷醇<sup>[22]</sup>。

化合物 14 和 15 通过 TLC 与标准品比对, 分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇和胡萝卜苷。

#### 参考文献

- Editorial Board of Flora of China(中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora of China(中国植物志). Beijing: Science Press, 1988. 62: 408.
- Editorial Board of Flora of Yunnan(云南植物志编辑委员会). Flora of Yunnan(云南植物志). Beijing: Science Press, 2000. 11: 693.
- Sui YH(隋艳华), Zhao JQ(赵加泉), Cui SK(崔世奎) *et al.* 香附、青皮、刺梨、茵陈、西南獐牙菜对大鼠胆汁分泌作用的比较. *Henan Tradit Chin Med*(河南中医), 1993, 13: 19-20, 44.
- Editorial Board of Chinese Pharmacopoeia(中国药典编委会). Chinese Pharmacopoeia(中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2010. 182.
- Zhang JW(张俊巍), Mao Q(茅青). Studies on the chemical constituents of *Swertia cincta* Burkill. *Acta Pharm Sin*(药学学报), 1984, 19: 819-824.
- Gao GY(高光跃), Li M(李鸣), Feng MX(冯毓秀) *et al.* Determination of effective constituents in 11 *Swertia* and related plants HPLC. *Acta Pharm Sin*(药学学报), 1994, 29: 910-914.
- Ji LJ(纪兰菊), Bao Y(保怡), Chen GC(陈桂琛) *et al.* Determination of active constituents in fifteen species *Swertia* of genus by high performance liquid chromatography. *Acta Bot Boreal Occident Sin*(西北植物学报), 2004, 24: 1298-1302.
- Xia CL(夏从龙), Zhang H(张浩), Liu GM(刘光明) *et al.* Quantitative HPLC analysis of four effective components in *Swertia* genus and related plants. *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志), 2007, 27: 1161-1164.
- Geng CA, Wang LJ, Zhang XM *et al.* Anti-hepatitis B virus active lactones from the traditional Chinese herb: *Swertia mileensis*. *Chem-Eur J* 2011, 17: 3893-3903.
- Wang HL(王洪玲), Geng CA(耿长安), Zhang XM(张雪梅) *et al.* Chemical constituents of *Swertia macrosperma*. *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2010, 35: 3161-3164.
- Zhang YJ(张颖君), Yang CR(杨崇仁). Chemical studies on *Gentianella azurea*, a Tibetan medicinal plant. *Acta Bot Yunnan*(云南植物研究), 1994, 16: 401-406.
- Nie RL(聂瑞麟), He RY(何仁远). The erythrocentaurin and swermirin from *Swertia mileensis*. *Acta Bot Yunnan*(云南植物研究), 1984, 6: 325-328.
- Suhr JH, Arends P, Jensen B. Gentiolactone, a secoiridoid dilactone from *Gentiana purpurea*. *Phytochemistry*, 1978, 17: 135-138.
- Mulholland DA, Langlois A, Randrianarivelosoa M *et al.* The structural elucidation of a novel iridoid derivative from *Tachadenus longiflorus* (Gentianaceae) using the LSD programme and quantum chemical computations. *Phytochem Anal* 2006, 17: 87-90.
- Tan P(谭沛), Liu YL(刘永滢), Hou CY(侯翠英). Structure of swertiapuniside from *Swertia punicea* Hemsl. *Acta Pharm Sin*(药学报), 1992, 7: 476-479.
- Jiang CY(姜春勇), Mu SZ(穆淑珍), Deng B(邓彬) *et al.* Studies on the chemical constituents from *Euphorbia chrysocoma*. *J Chin Med Mater*(中药材), 2009, 32: 1390-1392.
- Yu Y(于莹), Wang SS(王世盛), Ding FJ(丁凤娟) *et al.* Isolation and identification of the chemical constituents from *Swertia yunnanensis* Burk. *Chin J Med Chem*(中国药物化学杂志), 2010, 20: 125-128.
- Zhan R(詹睿), Liu Y(刘莹), Chen YG(陈业高). Study on the chemical constituents from *Pholidota protracta*. *J Hainan Normal Univ*(海南师范大学学报), 2010, 33: 72-75.
- Wang L(王莉), Xiao HB(肖红斌), Liang XM(梁鑫淼). Studies on chemical constituents of *Gastrodia elata*. *Chin Trad Herb Drug*(中草药), 2003, 34: 584-585.
- Zuo W(左伟), Luo DQ(罗都强). Research on the chemical components of the fruit bodies of *Boletus calopus*. *J Anhui Agri Sci*(安徽农业科学), 2010, 38: 2356-2357, 2361.
- Wang Y(王艳), Zhang CF(张朝凤), Zhang M(张勉). Chemical constituents in roots of *Curcuma kwangsiensis*. *Pharm Clin Res*(药学与临床研究), 2010, 18: 274-275, 278.
- Xiang Y(祥宇), Yao YZ(姚源璋), Zhou QX(周秋香) *et al.* A new flavone glycoside from *Salsola collina*. *Chin Trad Herb Drug*(中草药), 2009, 40: 1858-1860.