

# 贵州獐牙菜的化学成分研究

何康, 曹团武, 王洪玲, 耿长安, 张雪梅, 陈纪军\*

(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, 云南 昆明 650204)

**[摘要]** 对龙胆科 Gentianaceae 獐牙菜属植物贵州獐牙菜 *Swertia kouitchensis* 90% 乙醇提取物乙酸乙酯萃取部分的化学成分进行研究。利用各种柱色谱方法对其进行分离纯化, 通过波谱数据分析( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , MS) 进行结构鉴定。从中分离鉴定了28个化合物, 包括6个裂环烯醚萜、2个吡酮及其苷、3个少见的内酯烯胺酮、2个三萜、1个木质素和14个其他类化合物, 分别为红白金花内酯(erythrocentaurin **1**)、erythrocentaurin dimethylacetal(**2**)、獐牙菜苦苷(swertiamarin **3**)、vogeloside(**4**)、2'-*O*-acetylswertiamarin(**5**)、狭叶獐牙菜苷D(swertianoside D **6**)、獐牙菜烯胺酮A~B(gentiocrucines A~B **7~8**)、gentiocrucine(**9**)、1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮(1-hydroxy-3,7,8-trimethoxyxanthone **10**)、1-羟基-3,5,6-三甲氧基吡酮(1-hydroxy-3,5,6-trimethoxyxanthone **11**)、3-表-蒲公英赛醇(3-epitaraxerol **12**)、erythrodiol 3-*O*-palmitate(**13**)、(+)-丁香脂素(+)-syringaresinol(**14**)、咖啡酸(caffeic acid **15**)、松柏醛(*trans*-coniferyl aldehyde **16**)、松柏醇(*trans*-coniferyl alcohol **17**)、3,4-二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxybenzoic acid **18**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸(4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid **19**)、3,4-二羟基苯甲醛(3,4-dihydroxybenzoic aldehyde **20**)、2,3-二羟基苯甲酸(2,3-dihydroxybenzoic acid **21**)、对羟基苯甲酸(4-hydroxybenzoic acid **22**)、3-乙酰氧基苯甲酸(3-acetoxybenzoic acid **23**)、间羟基苯甲酸(3-hydroxybenzoic acid **24**)、间羟基苯甲醇(3-hydroxybenzoic alcohol **25**)、烟酸(nicotinic acid **26**)、2-糠酸(2-furoic acid **27**)、尿嘧啶(uracil **28**)。其中化合物**1~4**、**6~28**为首次从贵州獐牙菜中分离得到。

**[关键词]** 贵州獐牙菜; 裂环烯醚萜; 内酯烯胺酮; 吡酮; 芳香化合物

## Chemical constituents of *Swertia kouitchensis* Franch.

HE Kang, CAO Tuan-wu, WANG Hong-ling, GENG Chang-an, ZHANG Xue-mei, CHEN Ji-jun\*

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

**[Abstract]** This study is to investigate the chemical constituents of *Swertia kouitchensis*. The whole plants of air-dried *Swertia kouitchensis* was extracted with 90% EtOH. The water extract was suspended in  $\text{H}_2\text{O}$  and extracted with petroleum ether, EtOAc and *n*-BuOH, successively. The compounds were isolated and purified by column chromatography from the EtOAc fraction, and their structures were identified based on spectral analyses (MS,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ). Twenty-eight compounds were obtained, and characterized as erythrocentaurin (**1**), erythrocentaurin dimethylacetal (**2**), swertiamarin (**3**), vogeloside (**4**), 2'-*O*-acetylswertiamarin (**5**), swertianoside D (**6**), gentiocrucines A-B (**7-8**), gentiocrucine (**9**), 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxyxanthone (**10**), 1-hydroxy-3,5,6-trimethoxyxanthone (**11**), 3-epitaraxerol (**12**), erythrodiol 3-*O*-palmitate (**13**), (+)-syringaresinol (**14**), caffeic acid (**15**), *trans*-coniferyl aldehyde (**16**), *trans*-coniferyl alcohol (**17**), 3,4-dihydroxybenzoic acid (**18**), 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (**19**), 3,4-dihydroxybenzoic aldehyde (**20**), 2,3-dihydroxybenzoic acid (**21**), 4-hydroxybenzoic acid (**22**), 3-acetoxybenzoic acid (**23**), 3-hydroxybenzoic acid (**24**), 3-hydroxybenzoic alcohol (**25**), nicotinic acid (**26**), 2-furoic acid (**27**), and uracil (**28**). Compounds **1-4**, **6-28** were obtained from *S. kouitchensis* for the first time.

**[Key words]** *Swertia kouitchensis*; iridoids; lactonic enamino ketones; xanthenes; phenols

doi: 10.4268/cjcm20151921

**[收稿日期]** 2015-05-22

**[基金项目]** 国家杰出青年科学基金项目(81025023); 中国科学院西部之光基金项目; 中国科学院创新青年促进会基金项目

**[通信作者]** \* 陈纪军, Tel/Fax: (0871) 65223265, E-mail: chenjj@mail.kib.ac.cn

**[作者简介]** 何康, 博士研究生, E-mail: hekang0851@163.com

贵州獐牙菜 *Swertia kouitchensis* 又名四棱獐牙菜, 为龙胆科 Gentianaceae 獐牙菜属植物, 一年生草本, 主要分布于云南东北部、四川东部及南部、贵州、湖北、甘肃南部、陕西南部, 生于河边、草坡、林下、海拔 750 ~ 2 000 m<sup>[1]</sup>。全草入药, 其味苦, 性凉, 清热解毒, 利湿<sup>[2]</sup>, 民间将其用于急慢性肝炎的治疗<sup>[3]</sup>。目前对该种植物的化学成分研究表明其主要含有三萜、吡啶及其苷、黄酮苷以及环烯醚萜类等<sup>[4-6]</sup>。本文对贵州獐牙菜 90% 乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分进行了化学成分研究。结果从中分离得到 28 个化合物, 包括 6 个裂环烯醚萜、2 个吡啶及其苷、3 个少见的内酯烯胺酮、2 个三萜、1 个木质素和 14 个其他类化合物, 化合物 **1** ~ **4**、**6** ~ **28** 为首次从贵州獐牙菜中分离得到。

### 1 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 VG Au-topoc-3000 型质谱仪测定; 核磁共振谱 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR, DEPT) 用 Bruker AM-400 和 DRX-500 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 GF254 均为青岛美高集团有限公司生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 贵州獐牙菜于 2008 年 12 月采于云南禄劝县, 经中国科学院昆明植物研究所雷立功副研究员鉴定为 *S. kouitchensis*, 标本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组 (No. 20081212)。

### 2 提取与分离

贵州獐牙菜 1.5 kg 粉碎后, 用 90% 乙醇 12 L 回流提取 3 次, 每次 1 h, 提取液经减压浓缩得浸膏。所得浸膏加水混悬后, 分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 回收溶剂得石油醚部分 (12 g)、乙酸乙酯部分 (63 g)、正丁醇部分 (140 g) 和水部分 (350 g)。取其中乙酸乙酯部分 (63 g) 用氯仿-甲醇溶解吸附于等量硅胶, 室温挥干后经硅胶柱 (1 000 g, 9.0 cm × 40 cm) 色谱, 用氯仿-甲醇 (100:0 ~ 0:100) 进行梯度洗脱, 经硅胶 TLC 检查合并得 Frs. A ~ F 共 6 个组分。Fr. A (3.4 g) 经硅胶柱色谱 (100 g, 4.0 cm × 19 cm), 以石油醚-丙酮 (9:1 ~ 5:5) 洗脱得化合物 **12** (324 mg), **13** (143 mg)。Fr. B (16.4 g) 经硅胶柱色谱 (300 g, 5.0 cm × 24 cm), 用石油醚-乙酸乙酯

(85:15 ~ 50:50) 梯度洗脱, 得到 Frs. B-1 ~ B-2。Fr. B-1 (960 mg) 经硅胶柱色谱 (50 g, 2.0 cm × 35 cm), 石油醚-丙酮 (80:20 ~ 50:50) 洗脱, 再用凝胶 Sephadex LH-20 (48 g, 氯仿-甲醇 1:1, 1.4 cm × 150 cm) 纯化得化合物 **10** (150 mg), **11** (120 mg), **14** (48 mg)。Fr. C (1.4 g) 用甲醇溶解, 吸附于 2 g 硅胶, 室温挥干, 经硅胶色谱 (50 g, 2.0 cm × 35 cm), 氯仿-丙酮 (90:10 ~ 50:50) 梯度洗脱得化合物 **1** (432 mg), **2** (18 mg), **7** (45 mg), **8** (34 mg), **9** (145 mg)。Fr. D (12.5 g) 经硅胶柱 (100 g, 4.0 cm × 19 cm) 色谱, 氯仿-丙酮 (9:1 ~ 5:5) 洗脱得 Frs. D-1 ~ 4。Fr. D-1 (1.2 g) 经硅胶柱 (50 g, 2.0 cm × 35 cm) 色谱, 氯仿-甲醇 (100:1 ~ 90:10) 洗脱得化合物 **15** (134 mg), **16** (154 mg), **17** (232 mg), **18** (215 mg)。Fr. D-2 (1.7 g) 经硅胶柱 (50 g, 2.0 cm × 35 cm) 色谱, 氯仿-丙酮 (80:20 ~ 50:50) 洗脱得化合物 **19** (97 mg), **20** (243 mg), **21** (312 mg), **22** (52 mg), **23** (15 mg)。Fr. D-3 (980 mg) 经过硅胶柱 (20 g, 1.6 cm × 23 cm) 色谱, 石油醚-丙酮 (1:1) 洗脱得化合物 **24** (68 mg), **25** (187 mg), **26** (215 mg), **27** (125 mg), **28** (95 mg)。Fr. E (30.2 g) 通过硅胶柱色谱 (300 g, 5.0 cm × 24 cm), 氯仿-甲醇 (100:1 ~ 90:10) 梯度洗脱, 得化合物 **3** (15 g), **4** (382 mg), **5** (118 mg), **6** (65 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1** 无色针晶 (氯仿), mp 137 ~ 138 °C。ESI-MS *m/z* 175 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 10.23 (1H, s, H-11), 8.34 (1H, dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, H-6), 8.03 (1H, dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, H-8), 7.64 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-7), 4.53 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-3), 3.54 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-4)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ: 163.9 (C-1), 66.4 (C-3), 24.5 (C-4), 132.3 (C-5), 138.4 (C-6), 127.2 (C-7), 135.7 (C-8), 127.5 (C-9), 141.5 (C-10), 192.3 (C-11)。根据以上数据与文献 [7] 对照, 鉴定为红白金花内酯 (erythrocentaurin)。

化合物 **2** 无色针晶 (氯仿), mp 112 ~ 113 °C。ESI-MS *m/z* 245 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 5.42 (1H, s, H-11), 7.76 (1H, d, *J* = 7.8, H-6), 8.12 (1H, d, *J* = 7.8, H-8), 7.40 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-7), 4.51 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-3), 3.32 (6H, s, OMe × 2), 3.15 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-4)。<sup>13</sup>C-NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 165.1 (C-1), 66.8 (C-3), 24.5 (C-4), 125.9 (C-5), 132.3 (C-6), 126.9 (C-7), 131.0 (C-8), 134.8 (C-9), 138.2 (C-10), 101.5 (C-11), 53.1 (OMe  $\times$  2)。根据以上数据与文献 [8] 对照, 鉴定为 erythrocentaurin dimethylacetal。

**化合物 3** 淡黄色粉末,  $[\alpha]_D^{20} = -135.0$  (c 0.11, MeOH)。FAB-MS  $m/z$  373 [M - H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.63 (1H, s, H-3), 5.73 (1H, br s, H-4), 5.41 ~ 5.29 (3H, m, H-8, 10), 4.75 (1H, dd,  $J = 11.2, 5.0$  Hz, H-7a), 4.63 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1), 4.35 (1H, dd,  $J = 11.2, 5.0$  Hz, H-7b), 3.88 (1H, br d,  $J = 11.9$  Hz, H-6'a), 3.68 (1H, dd,  $J = 11.9, 5.6$  Hz, H-6'b), 3.38 ~ 3.22 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 2.93 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-9), 1.94 (1H, ddd,  $J = 13.2, 11.2, 5.0$  Hz, H-6a), 1.73 (1H, br d,  $J = 13.2$  Hz, H-6b)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 99.3 (C-1), 154.8 (C-3), 108.9 (C-4), 64.2 (C-5), 33.7 (C-6), 66.0 (C-7), 133.8 (C-8), 52.0 (C-9), 121.3 (C-10), 168.0 (C-11), 100.3 (C-1'), 74.4 (C-2'), 77.7 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.5 (C-6')。根据以上数据与文献 [9] 对照, 鉴定为獐牙菜苦苷 (swertiamarin)。

**化合物 4** 白色粉末,  $[\alpha]_D^{20} = -208.0$  (c 0.8, MeOH)。ESI-MS  $m/z$  387 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.62 (1H, s, H-3), 5.55 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-4), 5.51 (1H, m, H-8), 5.32 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.2$  Hz, H-7), 5.30 (2H, m, H-10), 4.69 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1'), 3.88 (1H, br d,  $J = 11.6$  Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd,  $J = 11.6, 5.4$  Hz, H-6'b), 3.51 (3H, s, OMe), 3.34 ~ 3.33 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.21 (1H, m, H-5), 2.66 (1H, m, H-9), 1.85 (1H, m, H-6a), 1.70 (1H, m, H-6b)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 98.6 (C-1), 154.6 (C-3), 105.3 (C-4), 22.8 (C-5), 43.5 (C-6), 103.3 (C-7), 133.3 (C-8), 57.1 (C-9), 121.3 (C-10), 167.5 (C-11), 55.6 (OMe), 100.3 (C-1'), 74.5 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.7 (C-6')。根据以上数据与文献 [10] 对照, 鉴定为 vogeloside。

**化合物 5** 白色粉末,  $[\alpha]_D^{20} = -254.0$  (c 0.16, MeOH)。ESI-MS  $m/z$  415 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.59 (1H, s, H-3), 5.51 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-4), 5.35 (1H, m, H-8), 5.22 ~ 5.25

(2H, m, H-10), 4.60 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1'), 4.32 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.7$  Hz, H-7a), 4.20 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.7$  Hz, H-7b), 3.16 ~ 3.51 (6H, m, H-2', 3', 4', 5', 6') 2.87 (1H, dd,  $J = 8.9, 1.2$  Hz, H-9), 2.00 (3H, s, Me), 1.86 (1H, ddd,  $J = 13.2, 11.2, 5.0$  Hz, H-6a), 1.70 (1H, br d,  $J = 13.2$  Hz, H-6b)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 99.3 (C-1), 154.9 (C-3), 108.8 (C-4), 64.5 (C-5), 33.7 (C-6), 66.0 (C-7), 133.9 (C-8), 52.0 (C-9), 121.3 (C-10), 168.0 (C-11), 100.4 (C-1'), 74.3 (C-2'), 75.7 (C-3'), 71.3 (C-4'), 77.5 (C-5'), 64.2 (C-6'), 172.8 (C=O), 20.8 (Me)。根据以上数据与文献 [11] 对照, 鉴定为 2'-O-actylswertiamarin。

**化合物 6** 白色粉末,  $[\alpha]_D^{16} = -83.0$  (c 0.25, MeOH)。ESI-MS  $m/z$  549 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.64 (1H, s, H-3), 7.63 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7''), 7.20 (1H, d,  $J = 1.4$  Hz, H-2''), 7.06 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.4$  Hz, H-6''), 6.82 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5''), 6.41 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8''), 5.59 (1H, d,  $J = 1.1$  Hz, H-4), 5.38 (1H, m, H-8), 5.35 (1H, m, H-10a), 5.22 (1H, m, H-10b), 4.75 (1H, m, H-7a), 4.67 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1'), 4.48 (1H, m, H-6'a), 4.39 (1H, m, H-6'b), 4.34 (1H, m, H-7b), 3.90 (1H, m, H-3'), 3.60 (1H, m, H-5'), 3.41 (1H, m, H-4'), 3.23 (1H, m, H-2'), 2.91 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-9), 1.83 (1H, m, H-6a), 1.61 (1H, m, H-6b)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 98.0 (C-1), 154.7 (C-3), 108.8 (C-4), 64.3 (C-5), 33.6 (C-6), 65.9 (C-7), 133.8 (C-8), 52.0 (C-9), 121.2 (C-10), 167.9 (C-11), 100.4 (C-1'), 74.4 (C-2'), 77.6 (C-3'), 71.5 (C-4'), 75.9 (C-5'), 64.2 (C-6'), 127.6 (C-1''), 111.6 (C-2''), 149.4 (C-3''), 150.7 (C-4''), 116.4 (C-5''), 124.3 (C-6''), 147.2 (C-7''), 115.1 (C-8''), 169.0 (C-9''), 56.4 (C-10'')。根据以上数据与文献 [12] 对照, 鉴定为狭叶獐牙菜苷 D (swertianoside D)。

**化合物 7** 白色粉末, EI-MS  $m/z$  185 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 8.65 (8.54) (1H, d,  $J = 14.7$  Hz, H-7), 4.27 (4.28) (2H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-4), 3.88 (3.88) (2H, t,  $J = 4.8$  Hz, H-9), 3.62 (3.62) (2H, m, H-8), 2.54 (2.54) (2H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-5)。<sup>13</sup>C-NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 97.8

(97.6) (C-1), 168.4 (166.2) (C-2), 64.4 (64.0) (C-4), 36.7 (36.5) (C-5), 193.8 (190.4) (C-6), 161.3 (159.6) (C-7), 53.1 (53.0) (C-8), 60.8 (60.8) (C-9)。根据以上数据与文献[13]对照, 鉴定为獐牙菜烯胺酮 A (gentiocrucine A)。

**化合物 8** 白色粉末, EI-MS  $m/z$  227 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 8.55 (8.47) (1H, d,  $J = 14.8$  Hz, H-7), 4.30 (4.33) (2H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-4), 3.55 (3.58) (2H, m, H-8), 2.59 (2.59) (2H, m, H-5), 2.53 (2.53) (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-10), 2.02 (2.02) (2H, m, H-9)。<sup>13</sup>C-NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 98.0 (97.4) (C-1), 170.0 (168.4) (C-2), 64.6 (64.2) (C-4), 36.8 (36.6) (C-5), 194.5 (190.7) (C-6), 160.8 (159.1) (C-7), 50.1 (50.0) (C-8), 31.7 (31.7) (C-9), 26.6 (26.6) (C-10), 175.2 (175.2) (C-11)。根据以上数据与文献[13]对照, 鉴定为獐牙菜烯胺酮 B (gentiocrucines B)。

**化合物 9** 白色粉末, EI-MS  $m/z$  141 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.67 (8.55) (1H, m, H-7), 4.31 (4.33) (2H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-4), 2.58 (2.60) (2H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-5)。<sup>13</sup>C-NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 98.7 (98.3) (C-1), 169.7 (168.6) (C-2), 64.3 (64.1) (C-4), 37.2 (36.4) (C-5), 194.5 (191.2) (C-6), 160.2 (158.4) (C-7)。根据以上数据与文献[14]对照, 鉴定为 gentiocrucine。

**化合物 10** 淡黄色针晶(氯仿), mp 157 ~ 158 °C。ESI-MS  $m/z$  301 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 13.2 (1H, s, OH-1), 7.36 (1H, d,  $J = 9.3$  Hz, H-5), 7.15 (1H, d,  $J = 9.3$  Hz, H-6), 6.30 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-4), 6.28 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2), 4.00 (3H, s, OMe), 3.92 (3H, s, OMe), 3.86 (3H, s, OMe)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 163.8 (C-1), 96.8 (C-2), 166.3 (C-3), 92.0 (C-4), 157.1 (C-4a), 150.9 (C-4b), 112.7 (C-5), 120.3 (C-6), 149.2 (C-7), 148.8 (C-8), 115.7 (C-8a), 104.0 (C-8b), 181.1 (C-9), 61.7 (OMe), 57.1 (OMe), 55.7 (OMe)。根据以上数据与文献[15]对照, 鉴定为 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基呋喃酮 (1-hydroxy-3, 7, 8-trimethoxyxanthone)。

**化合物 11** 淡黄色针晶(氯仿), mp 165 ~ 166 °C。ESI-MS  $m/z$  301 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (pyridine-

*d*<sub>5</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.27 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-8), 6.77 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-7), 6.63 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-4), 6.56 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2), 3.86 (3H, s, OMe), 3.85 (3H, s, OMe), 3.69 (3H, s, OMe)。<sup>13</sup>C-NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 164.2 (C-1), 98.0 (C-2), 166.7 (C-3), 92.5 (C-4), 157.1 (C-4a), 142.4 (C-4b), 135.0 (C-5), 154.0 (C-6), 105.8 (C-7), 117.8 (C-8), 123.5 (C-8a), 104.8 (C-8b), 181.6 (C-9), 56.7 (OMe), 56.6 (OMe), 55.9 (OMe)。根据以上数据与化合物 10 及文献[16-17]对照分析, 鉴定为 1-羟基-3, 5, 6-三甲氧基呋喃酮 (1-hydroxy-3, 5, 6-trimethoxyxanthone)。

**化合物 12** 白色针状结晶(氯仿), mp 271 ~ 272 °C。 $[\alpha]_D^{20} = -15.0$  (c 0.17, CH<sub>3</sub>Cl)。EI-MS  $m/z$  426 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.52 (1H, dd,  $J = 8.1, 3.0$  Hz, H-15), 3.40 (1H, t,  $J = 2.6$  Hz, H-3), 1.09 (3H, s, Me-26), 0.95 (3H, s, Me-25), 0.95 (3H, s, Me-29), 0.94 (3H, s, Me-24), 0.91 (6H, s, Me-27, 30), 0.82 (3H, s, Me-28)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 32.2 (C-1), 25.0 (C-2), 76.2 (C-3), 37.1 (C-4), 48.9 (C-5), 18.7 (C-6), 37.7 (C-7), 38.6 (C-8), 48.8 (C-9), 37.6 (C-10), 17.4 (C-11), 35.1 (C-12), 37.6 (C-13), 158.1 (C-14), 116.7 (C-15), 36.6 (C-16), 37.9 (C-17), 49.2 (C-18), 41.2 (C-19), 28.6 (C-20), 33.7 (C-21), 33.0 (C-22), 28.1 (C-23), 22.1 (C-24), 15.2 (C-25), 29.8 (C-26), 26.0 (C-27), 29.9 (C-28), 33.3 (C-29), 21.2 (C-30)。根据以上数据与文献[18]对照, 鉴定为 3-表-蒲公英赛醇 (3-epitaraxerol)。

**化合物 13** 白色粉末,  $[\alpha]_D^{20} = +48.0$  (c 0.21, CH<sub>3</sub>Cl)。HR-ESI-MS  $m/z$  703.596 0 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.18 (1H, m, H-12), 4.50 (1H, m, H-3), 3.53 (1H, m, H-28a), 3.20 (1H, m, H-28b)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 38.1 (C-1), 22.7 (C-2), 80.6 (C-3), 37.8 (C-4), 55.3 (C-5), 18.2 (C-6), 32.4 (C-7), 39.7 (C-8), 47.6 (C-9), 36.8 (C-10), 23.3 (C-11), 122.3 (C-12), 144.3 (C-13), 41.6 (C-14), 25.2 (C-15), 25.8 (C-16), 31.9 (C-17), 42.4 (C-18), 47.5 (C-19), 35.2 (C-20), 30.9 (C-21), 38.1 (C-22), 28.1 (C-23), 16.8 (C-24), 15.4 (C-25), 16.6 (C-26), 25.8 (C-27), 69.9 (C-28), 34.0 (C-29), 23.6 (C-30), 173.6 (COO<sup>-</sup>),

29.6 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, 14.0 (Me)。根据以上数据与文献<sup>[19]</sup>对照, 鉴定为 erythrodiol 3-*O*-palmitate。

化合物 14 白色粉末,  $[\alpha]_D^{20} = +85.0$  (c 0.13, CH<sub>3</sub>OH)。EI-MS  $m/z$  418 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 6.67 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.66 (2H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, m, H-9a, 9'a), 4.00 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.81 (12H, s, OMe  $\times$  4), 3.09 (2H, m, H-8, 8')。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 136.1 (C-1, 1'), 104.3 (C-2, 6, 2', 6'), 148.6 (C-3, 5, 3', 5'), 133.1 (C-4, 4'), 86.7 (C-7, 7'), 55.2 (C-8, 8'), 72.3 (C-9, 9'), 56.6 (OMe)。根据以上数据与文献<sup>[20]</sup>对照, 鉴定为 (+)-丁香脂素 ((+)-syringaresinol)。

化合物 15 无色结晶 (甲醇), mp 194 ~ 195 °C。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.52 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-3), 7.03 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-5), 6.92 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.5$  Hz, H-9), 6.76 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-2)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 171.1 (COOH), 115.1 (C-2), 147.0 (C-3), 127.8 (C-4), 115.6 (C-5), 146.8 (C-6), 149.4 (C-7), 116.5 (C-8), 122.8 (C-9)。根据以上数据与文献<sup>[21]</sup>对照, 鉴定为咖啡酸 (caffeic acid)。

化合物 16 无色结晶 (甲醇), mp 81 ~ 82 °C。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 9.57 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1), 7.59 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-3), 7.26 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-5), 7.18 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.5$  Hz, H-9), 6.86 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-8), 6.66 (1H, dd,  $J = 15.7, 7.9$  Hz, H-2), 3.88 (3H, s, OMe)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 196.4 (C-1), 125.4 (C-2), 156.5 (C-3), 127.7 (C-4), 112.1 (C-5), 151.8 (C-6), 149.6 (C-7), 116.8 (C-8), 126.8 (C-9), 56.6 (OMe)。根据以上数据与文献<sup>[22]</sup>对照, 鉴定为松柏醛 (*trans*-coniferyl aldehyde)。

化合物 17 无色结晶, mp 73 ~ 74 °C。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 7.05 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-5), 6.85 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, H-9), 6.76 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-8), 6.49 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-3), 6.23 (1H, dt,  $J = 15.9, 5.6$  Hz, H-2), 4.20 (2H, d,  $J = 5.6$  Hz, H-1), 3.85 (3H, s, OMe)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 63.5 (C-1), 128.1 (C-2), 130.4 (C-3), 130.2 (C-4), 109.9 (C-5),

147.2 (C-6), 148.5 (C-7), 115.8 (C-8), 120.6 (C-9), 56.1 (OMe)。根据以上数据与文献<sup>[23]</sup>对照, 鉴定为松柏醇 (*trans*-coniferyl alcohol)。

化合物 18 无色结晶 (甲醇), mp 198 ~ 199 °C。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 7.42 (1H, s, H-2), 7.41 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-6), 6.79 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 123.2 (C-1), 115.8 (C-2), 146.0 (C-3), 151.6 (C-4), 117.8 (C-5), 123.6 (C-6), 170.2 (C-7)。根据以上数据与文献<sup>[24]</sup>对照, 鉴定为 3,4-二羟基苯甲酸 (3,4-dihydroxybenzoic acid)。

化合物 19 无色结晶 (甲醇), mp 208 ~ 209 °C。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.56 (1H, br s, H-2), 7.54 (1H, br d,  $J = 8.2$  Hz, H-6), 6.81 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 3.87 (3H, s, OMe)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 122.1 (C-1), 113.8 (C-2), 152.3 (C-3), 148.5 (C-4), 115.7 (C-5), 125.2 (C-6), 168.1 (C-7), 56.3 (OMe)。根据以上数据与文献<sup>[25]</sup>对照, 鉴定为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸 (4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid)。

化合物 20 无色结晶 (甲醇), mp 152 ~ 153 °C。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 9.68 (1H, s, H-7), 7.31 (1H, br d,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 7.29 (1H, br s, H-2), 6.90 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 130.8 (C-1), 115.3 (C-2), 147.2 (C-3), 153.7 (C-4), 116.2 (C-5), 126.4 (C-6), 193.1 (C-7)。根据以上数据与文献<sup>[26]</sup>对照, 鉴定为 3,4-二羟基苯甲醛 (3,4-dihydroxybenzoic aldehyde)。

化合物 21 无色结晶 (甲醇), mp 203 ~ 204 °C。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.33 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-6), 6.98 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-4), 6.71 (1H, dd,  $J = 7.3, 7.3$  Hz, H-5)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 114.4 (C-1), 146.9 (C-2), 151.7 (C-3), 121.4 (C-4), 119.6 (C-5), 121.8 (C-6), 174.0 (C-7)。分析以上数据并与 SDBS 数据库<sup>[27]</sup>对照, 鉴定为 2,3-二羟基苯甲酸 (2,3-dihydroxybenzoic acid)。

化合物 22 无色结晶 (甲醇), mp 212 ~ 213 °C。ESI-MS  $m/z$  137 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 7.86 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3, 5)。

[28]对照,鉴定为对羟基苯甲酸(4-hydroxybenzoic acid)。

化合物 23 无色结晶(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR(pyridine-*d*<sub>5</sub>, 400 MHz) δ: 7.95(1H, *d*, *J* = 7.4 Hz, H-4), 7.41(1H, *d*, *J* = 7.4 Hz, H-6), 7.26(1H, *dd*, *J* = 7.4, 7.4 Hz, H-5), 6.26(1H, *s*, H-2), 2.02(3H, *s*, Me)。<sup>13</sup>C-NMR(pyridine-*d*<sub>5</sub>, 100 MHz) δ: 125.6(C-1), 110.6(C-2), 148.2(C-3), 119.8(C-4), 115.1(C-5), 125.4(C-6), 178.0(COOH), 165.9(C=O), 19.9(Me)。通过分析以上数据并与对照品对照鉴定为3-乙酰氧基苯甲酸(3-acetoxybenzoic acid)。

化合物 24 无色结晶(甲醇), mp 201 ~ 202 °C。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 7.49(1H, *dd*, *J* = 7.9, 1.2 Hz, H-6), 7.42(1H, *d*, *J* = 1.2 Hz, H-2), 7.26(1H, *dd*, *J* = 7.9, 7.9 Hz, H-5), 7.00(1H, *dd*, *J* = 7.9, 1.2 Hz, H-4)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 133.2(C-1), 117.2(C-2), 158.7(C-3), 121.0(C-4), 130.4(C-5), 121.8(C-6), 169.9(C-7)。根据以上数据与文献[29]对照,鉴定为间羟基苯甲酸(3-hydroxybenzoic acid)。

化合物 25 无色结晶(甲醇), mp 103 ~ 104 °C。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 7.13(1H, *dd*, *J* = 8.0, 8.0 Hz, H-5), 6.80(1H, *s*, H-2), 6.79(1H, *d*, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.67(1H, *dd*, *J* = 8.0, 1.4 Hz, H-4), 4.52(2H, *s*, H-7)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 143.8(C-1), 114.5(C-2), 158.1(C-3), 115.0(C-4), 130.2(C-5), 118.9(C-6), 65.0(C-7)。根据以上数据与文献[30]对照,鉴定为间羟基苯甲醇(3-hydroxybenzoic alcohol)。

化合物 26 无色结晶(甲醇), mp 234 ~ 235 °C。ESI-MS *m/z* 122 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) δ: 9.12(1H, *s*, H-2), 8.73(1H, *d*, *J* = 5.0 Hz, H-6), 8.40(1H, *d*, *J* = 7.9 Hz, H-4), 7.56(1H, *dd*, *J* = 7.9, 5.0 Hz, H-5)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz) δ: 151.3(C-2), 128.7(C-3), 139.2(C-4), 125.2(C-5), 153.7(C-6), 167.8(C-7)。根据以上数据与文献[31]对照,鉴定为烟酸(nicotinic acid)。

化合物 27 无色结晶(甲醇), mp 130 ~ 131 °C。ESI-MS *m/z* 111 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) δ: 7.71(1H, *dd*, *J* = 1.7, 0.6 Hz, H-5), 7.19(1H, *d*, *J* = 3.3 Hz, H-3), 6.58(1H, *dd*, *J* = 3.3, 1.7 Hz, H-4)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz) δ: 146.6

(C-2), 112.9(C-3), 118.9(C-4), 147.9(C-5), 162.0(C-6)。根据以上数据与文献[32]对照,鉴定为2-糠酸(2-furoic acid)。

化合物 28 无色结晶(甲醇), mp 335 ~ 336 °C。<sup>1</sup>H-NMR(pyridine-*d*<sub>5</sub>, 500 MHz) δ: 7.50(1H, *d*, *J* = 7.6 Hz, H-6), 5.79(1H, *d*, *J* = 7.6 Hz, H-5)。<sup>13</sup>C-NMR(pyridine-*d*<sub>5</sub>, 125 MHz) δ: 165.8(C-2), 153.2(C-4), 101.3(C-5), 142.1(C-6)。根据以上数据与文献[33]对照,鉴定为尿嘧啶(uracil)。

#### [参考文献]

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第62卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1988: 401.
- [2] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草. 第17卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 259.
- [3] 余放争, 董光平. 獐牙菜属中的药用植物及其药理和化学研究综述 [J]. 中国民族民间医药杂志, 1999, 36(1): 53.
- [4] Chen J, Zhou Q, Liu Y, et al. Xanthone derivatives from *Swertia kouitchensis* [J]. Nat Med 2004, 58(4): 167.
- [5] 青周, 陈家春, 刘焱文. 贵州獐牙菜化学成分研究 [J]. 中药材, 2004, 27(12): 908.
- [6] 万落生. 贵州獐牙菜抗糖尿病活性和物质基础研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [7] 聂瑞麟, 何仁远. 青叶胆植物中的红白金花内酯和青叶胆内酯的结构 [J]. 云南植物研究, 1984, 6(3): 325.
- [8] Ando H, Hirai Y, Fujii M, et al. The chemical constituents of fresh *Gentian* root [J]. J Nat Med, 2007, 61(3): 269.
- [9] 王洪玲, 耿长安, 张雪梅, 等. 大籽獐牙菜化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(23): 3161.
- [10] Kawai H, Kuroyanagi M, Ueno A. Iridoid glucosides from *Lonicera japonica* Thunb [J]. Chem Pharm Bull, 1988, 36(9): 3664.
- [11] Kikuzaki H, Kitamura S, Nakatani N. Structure of iridoids from *Swertia mileensis* He et Shi [J]. Chem Express, 1988, 3: 751.
- [12] He K, Ma Y B, Cao T W, et al. Seven new secoiridoids with anti-hepatitis B virus activity from *Swertia angustifolia* [J]. Planta Med 2012, 78(8): 814.
- [13] Wang H L, He K, Geng C A, et al. Gentiocrucines A-E, five unusual lactonic enamino ketones from *Swertia macrosperma* and *Swertia angustifolia* [J]. Planta Med, 2012, 78(17): 1867.
- [14] Ghosal S, Chaudhuri R K, Tiwari M P, et al. Chemical constituents of Gentianaceae. VIII. Structure of gentiocrucine, a novel lactonic enamino ketone [J]. Tetrahedron Lett, 1974, 15(5): 403.
- [15] 肖怀, 陆阳, 陈泽乃, 等. 观赏獐牙菜中新吡啶酮的化学反应 [J]. 中国药理学杂志, 2001, 36(5): 302.
- [16] Nagem T J, Silveira J D. Leixanthone, a 1,3,5,6-tetraoxygenated xanthone from *Haploclathra leiantha* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(2): 503.

- [17] Ghosal S, Chaudhuri R K, Nath A. Chemical constituents of gentianaceae IV: new xanthenes of *Canscora decussate* [J]. J Pharm Sci, 1973, 62(1): 137.
- [18] 姜春勇, 穆淑珍, 邓彬, 等. 水黄花化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(9): 1390.
- [19] Barreiros M L, David J M, Pereira Pa D P, et al. Fatty acid esters of triterpenes from *Erythroxylum passerinum* [J]. J Braz Chem Soc, 2002, 13(5): 669.
- [20] Chen C Y, Wu T Y, Chang F R, et al. Lignans and kauranes from the stems of *Annona cherimola* [J]. J Chin Chem Soc, 1998, 45(5): 629.
- [21] 段世廉, 唐生安, 秦楠, 等. 金鸡脚化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(10): 1402.
- [22] 谢帆, 张勉, 张朝凤, 等. 川楝子的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2008, 43(14): 1066.
- [23] 管慧娟, 张雪梅, 屠凤娟, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1873.
- [24] 吴剑峰, 陈四保, 吴立军, 等. 香港远志化学成分的分离与鉴定 II [J]. 中国药理学杂志, 2007, 32(9): 819.
- [25] 杨新洲, 林理根, 唐春萍, 等. 直立百部的非生物碱化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(1): 56.
- [26] 段小花, 李资磊, 杨大松, 等. 昭通产天麻化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(10): 1608.
- [27] Spectral Data Base(SDBS). SDBS No.: 1017. CAS Registry No.: 303-38-8 [DB/OL]. [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
- [28] 李艳茸, 李春, 王智民, 等. 藏药甘青乌头化学成分研究(III) [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(7): 1163.
- [29] 阮鸣, 孔令义, 罗建光. 冠心宁注射液的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(13): 1838.
- [30] 王唐, 姜怡, 靳荣线, 等. 一株大象粪便链霉菌的次生代谢产物研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(4): 509.
- [31] 侯柏玲, 李占林, 李铎. 苦马豆根和茎中一个新黄酮苷 [J]. 药学学报, 2005, 40(6): 533.
- [32] 马鸿雁, 杨莉, 张勉, 等. 单麻叶千里光中的一个新化学成分 [J]. 药学学报, 2008, 43(6): 626.
- [33] 史大永, 韩丽君, 孙杰海, 等. 海藻基根硬毛藻的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(5): 347.

[责任编辑 丁广治]