

斜茎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 獐牙菜属植物斜茎獐牙菜 *Swertia patens* 90% 乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分的化学成分进行研究。采用各种柱色谱方法对该部分进行分离纯化, 通过 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS 等波谱数据分析进行结构鉴定。从中分离鉴定了 18 个化合物, 包括 10 个裂环烯醚萜及其苷、3 个呋喃及其苷、1 个少见的内酯烯胺酮和 4 个其他类化合物。分别为 3, 4-dihydro-1*H*, 6*H*, 8*H*-naphtho [1, 2-*c*: 4, 5-*c'*, *d'*] dipyrano-1, 8-dione (1)、angelone (2)、gentiogenol (3)、erythricin (4)、红白金花内酯 (erythrocentaurin, 5)、秦艽碱甲 (gentianine, 6)、贵州獐牙菜苷 B (swertiakoside B, 7)、獐牙菜苦苷 (swertiamarin, 8)、2'-*O*-acetylswertiamarin (9)、amarogentin (10)、1, 3, 5-三羟基呋喃 (1, 3, 5-trihydroxyxanthone, 11)、1, 3-二羟基-5-甲氧基呋喃 (1, 3-dihydroxy-5-methoxyxanthone, 12)、1-羟基-2, 3, 5-三甲氧基呋喃 (1-hydroxy-2, 3, 5-trimethoxyxanthone, 13)、gentiocrucine (14)、3-羟基苯甲酮 (3-hydroxyphenylketone, 15)、4-羟基反式桂皮酸二十六烷酯 (*n*-hexacosyl ester 4-hydroxy-trans-cinnamate, 16)、4-羟基顺式桂皮酸二十六烷酯 (*n*-hexacosyl ester 4-hydroxy-cis-cinnamate, 17)、cholest-4-en-3-one (18)。其中化合物 1~7, 9~18 为首次从斜茎獐牙菜中分离得到。

关键词 斜茎獐牙菜; 环烯醚萜; 呋喃

Chemical constituents of *Swertia patens*

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] Chemical constituents of *Swertia patens*. The whole plant of air-dried *Swertia patens* was extracted with 90% EtOH. The water extract was suspended in H_2O and extracted with petroleum ether, EtOAc and *n*-BuOH, successively. The compounds were isolated and purified by column chromatography from the EtOAc fraction, and identified based on spectral analyses (MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). Eighteen compounds were isolated and elucidated as 3, 4-dihydro-1*H*, 6*H*, 8*H*-naphtho [1, 2-*c*: 4, 5-*c'*, *d'*] dipyrano-1, 8-dione (1), angelone (2), gentiogenol (3), erythricin (4), erythrocentaurin (5), gentianine (6), swertiakoside B (7), swertiamarin (8), 2'-*O*-acetylswertiamarin (9), amarogentin (10), 1, 3, 5-trihydroxyxanthone (11), 1, 3-dihydroxy-5-methoxyxanthone (12), 1-hydroxy-2, 3, 5-trimethoxyxanthone (13), gentiocrucine (14), 3-hydroxyphenylketone (15), *n*-hexacosyl ester 4-hydroxy-trans-cinnamate (16), *n*-hexacosyl ester 4-hydroxy-cis-cinnamate (17), and cholest-4-en-3-one (18). Compounds 1-7, 9-18 were obtained from *S. patens* for the first time.

[Key words] *Swertia patens*; iridoids; xanthones

doi: 10. 4268/cjcm20152022

斜茎獐牙菜 *Swertia patens* 又名金沙獐牙菜, 为龙胆科 Gentianaceae 獐牙菜属植物, 一年生草本, 产

于云南北部和中部、四川南部, 生长于山坡草地, 海拔 1 100~2 600 m^[1]。在我国民间作为鼻药, 全草

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

• 4012 •

用于治疗肝炎和消化不良^[2];在云南民间作为青叶胆治疗肝炎,又名小儿腹痛草,温中止痛,健脾消积,用于治疗小儿寒症,痉挛性腹痛,小儿疳积和消化不良^[3]。目前,对斜茎獐牙菜的化学成分的研究报道较少,从中分离得到6个化合物,包括齐墩果酸、獐牙菜苦苷和4个黄酮类成分^[4-7]。本文通过对斜茎獐牙菜90%乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分进行了化学成分研究。结果从中分离鉴定18个化合物,包括10个裂环烯醚萜及其苷、3个黄酮及其苷、1个少见的内酯烯胺酮和4个其他类化合物。其中化合物1~7,18为首次从斜茎獐牙菜中分离得到。

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VGAu-topec-3000型质谱仪测定;核磁共振谱(¹H-,¹³C-NMR,DEPT)用Bruker AM-400型和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;狭叶獐牙菜于2008年12月采自云南寻甸,经中国科学院昆明植物研究所雷立功副研究员鉴定为*S. patens*,标本存放中国科学院昆明植物研究所抗病毒与天然药物化学组(No. 20081231)。

2 提取与分离

斜茎獐牙菜5 kg经粉碎后用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,回收溶剂得到石油醚部分(12 g)、乙酸乙酯部分(198 g)、正丁醇部分(441 g)和水部分(653 g)。取其中乙酸乙酯部分(198 g)用氯仿-甲醇溶解吸附于等量硅胶,室温挥干经硅胶柱(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Fr. A~D共4个组分。Fr. A(3.1 g)经硅胶柱色谱(50 g, 2.0 cm×35 cm),以石油醚-丙酮(90:10~50:50)洗脱得化合物16(350 mg),17(50 mg),18(0.6 g)。Fr. B(38.6 g)经硅胶柱色谱(300 g, 5.0 cm×24 cm),石油醚-丙酮(85:15~50:50)梯度洗脱,得到2个流分Fr. B-1~2。Fr. B-1(570 mg)经硅胶柱色谱(50 g, 2.0 cm×35 cm),石油醚-乙酸乙酯(80:20~50:50)洗脱得化合物1(153 mg),2(350 mg),3(50

mg),5(50 mg)。Fr. B-2(632 mg)经硅胶柱色谱(20.0 g, 1.6 cm×23 cm),氯仿-丙酮(8:2)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6(133 mg)和4(14 mg)。Fr. C(12.8 g)经硅胶柱色谱(100 g, 4.0 cm×19 cm),石油醚-丙酮(80:20~50:50)梯度洗脱,经TLC检查合并相同流份得Fr. C-1~3。Fr. C-1(652 mg)经硅胶柱(20 g, 1.6 cm×23 cm)色谱,氯仿-丙酮(90:10)洗脱得化合物13(134 mg)。Fr. C-2(483 mg)经过硅胶柱(20 g, 1.6 cm×23 cm)色谱,氯仿-丙酮(80:20)洗脱,凝胶Sephadex LH-20(48 g,甲醇, 1.4 cm×150 cm)纯化得化合物11(112 mg),12(123 mg)。Fr. C-3(3 g)经过硅胶柱(50 g, 2.0 cm×35 cm)色谱,氯仿-丙酮(70:30)洗脱,凝胶Sephadex LH-20(48 g,甲醇, 1.4 cm×150 cm)纯化得化合物14(27 mg),15(213 mg)。Fr. D(22.4 g)经硅胶色谱(300 g, 5.0 cm×24 cm),氯仿-甲醇(90:10~70:30)梯度洗脱得到3个流份Fr. D-1~3。Fr. D-2(11.6 g)经硅胶色谱(100 g, 4.0 cm×19 cm),氯仿-甲醇(90:10~70:30)梯度洗脱得化合物7(7 g)。Fr. D-3(1.6 g)用凝胶Sephadex LH-20(48 g,甲醇, 1.4 cm×150 cm)纯化得到化合物8(132 mg),9(43 mg),10(32 mg)。

3 结构鉴定

化合物1 无色针晶(甲醇),mp 262~263℃。EI-MS *m/z* 254 [M]⁺。¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ: 8.53(1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1), 8.26(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-9), 8.00(1H, s, H-5), 7.78(1H, dd, *J* = 8.4, 7.3 Hz, H-10), 5.78(2H, s, H-6), 4.66(2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-3), 3.43(2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-4)。¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz) δ: 163.7(C-1), 66.9(C-3), 24.2(C-4), 121.4(C-4a), 128.2(C-5), 123.3(C-5a), 127.2(C-5b), 69.8(C-6), 164.8(C-8), 129.2(C-8a), 130.5(C-9), 121.4(C-10), 132.0(C-11), 130.9(C-11a), 137.9(C-11b)。根据以上数据与文献[8]对照,鉴定为3,4-dihydro-1*H*,6*H*,8*H*-naphtho [1,2-*C*:4,5-*c'*,*d'*] dipyrano-1,8-dione。

化合物2 无色油状物,ESI-MS *m/z* 181 [M+H]⁺。¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ: 8.15(1H, s, H-1), 4.53(2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-9), 3.22(2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-8), 2.54(3H, s, H-6)。¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz) δ: 148.2(C-1), 117.6(C-2), 128.3(C-

3), 147.4 (C-4), 188.4 (C-5), 26.9 (C-6), 160.9 (C-7), 68.5 (C-8), 21.3 (C-9)。根据以上数据与文献 [1] 对照, 鉴定为 angelone。

化合物 3 无色油状物, EI-MS m/z 194 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.87 (1H, s, H-8), 7.94 (1H, s, H-3), 5.63 (1H, q, $J = 6.5$ Hz, H-1), 4.46 ~ 4.34 (2H, m, H-7), 3.14 ~ 3.05 (2H, m, H-6), 1.38 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-10)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 73.2 (C-1), 163.2 (C-3), 104.0 (C-4), 142.5 (C-5), 22.8 (C-6), 65.0 (C-7), 185.4 (C-8), 120.4 (C-9), 19.8 (C-10), 163.7 (C-11)。根据以上数据与文献 [10] 对照, 鉴定为 gentiogenal。

化合物 4 无色针晶 (氯仿), mp 114 ~ 115 °C。ESI-MS m/z 177 $[M - H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.89 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-8), 7.55 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-6), 7.29 (1H, dd, $J = 7.7, 7.7$ Hz, H-7), 4.65 (2H, d, $J = 4.9$ Hz, H-11), 4.44 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-3), 3.00 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-4)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 165.7 (C-1), 66.8 (C-3), 24.1 (C-4), 137.7 (C-5), 133.2 (C-6), 127.2 (C-7), 129.5 (C-8), 125.1 (C-9), 138.2 (C-10), 62.1 (C-11)。根据以上数据与文献 [11] 对照, 鉴定为 erythrin。

化合物 5 粉红色针晶 (甲醇), mp 136 ~ 137 °C。ESI-MS m/z 175 $[M - H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 10.12 (1H, s, H-11), 8.45 (1H, dd, $J = 7.5, 1.0$ Hz, H-6), 8.16 (1H, dd, $J = 7.5, 1.0$ Hz, H-8), 7.55 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-7), 4.41 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-3), 3.53 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-4)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 164.1 (C-1), 66.8 (C-3), 24.4 (C-4), 132.5 (C-5), 138.1 (C-6), 127.7 (C-7), 135.3 (C-8), 127.7 (C-9), 141.7 (C-10), 191.3 (C-11)。根据以上数据与文献 [2] 对照, 鉴定为红白金花内酯 (erythrocentaurin)。

化合物 6 白色粉末, mp 85 ~ 86 °C。ESI-MS m/z 176 $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.15 (1H, s, H-3), 8.83 (1H, s, H-4), 6.78 (1H, dd, $J = 17.5, 11.2$ Hz, H-8), 5.80 (1H, d, $J = 17.5$ Hz, H-10b), 5.58 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-10a), 4.56 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-7), 3.09 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 151.1 (C-1),

150.5 (C-3), 144.8 (C-4), 130.8 (C-5), 24.3 (C-6), 66.2 (C-7), 129.6 (C-8), 120.5 (C-9), 121.0 (C-10), 163.6 (C-11)。根据以上数据与文献 [3] 对照, 鉴定为秦艽碱甲 (gentianine)。

化合物 7 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} = -53.0$ (c 0.08, MeOH)。HR-ESI-MS m/z 425.1434 $[M + Na]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 6.40 (1H, q, $J = 7.2$ Hz, H-8), 6.22 (1H, s, H-1), 5.49 (1H, s, H-3), 4.81 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.46 (1H, m, H-7a), 4.36 (1H, m, H-7b), 4.04 (1H, m, H-12a), 3.92 (1H, m, H-12b), 3.72 ~ 3.67 (2H, m, H-6'), 3.41 (1H, t, $J = 9.0, 8.4$ Hz, H-3'), 3.36 (1H, m, H-5'), 3.28 (1H, m, H-4'), 3.18 (1H, t, $J = 8.4, 7.9$ Hz, H-2'), 1.98 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-10), 1.27 (3H, t, $J = 7.1$, H-13)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 90.8 (C-1), 94.4 (C-3), 119.8 (C-4), 147.2 (C-5), 23.8 (C-6), 66.7 (C-7), 136.8 (C-8), 130.6 (C-9), 15.2 (C-10), 165.6 (C-11), 67.5 (C-12), 14.4 (C-13), 99.0 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.5 (C-5'), 63.0 (C-6')。根据以上数据与文献 [4] 对照, 鉴定为贵州獐牙菜苷 B (swertiakoside B)。

化合物 8 淡黄色粉末, $[\alpha]_D^{20} = -135.0$ (c 0.11, MeOH)。ESI-MS m/z 373 $[M - H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.60 (1H, s, H-3), 5.74 (1H, br s, H-1), 5.43 ~ 5.27 (3H, m, H-8, 10), 4.71 (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), 3.86 (1H, br d, $J = 11.9$ Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, H-6'b), 3.38 ~ 3.23 (4H, m, H-2' ~ 5'), 2.91 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-9), 1.93 (1H, ddd, $J = 13.2, 11.2, 5.0$ Hz, H-6a), 1.73 (1H, br d, $J = 13.2$ Hz, H-6b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 99.4 (C-1), 154.7 (C-3), 109.0 (C-4), 64.2 (C-5), 33.7 (C-6), 66.1 (C-7), 133.8 (C-8), 52.1 (C-9), 121.1 (C-10), 168.0 (C-11), 100.1 (C-1'), 74.3 (C-2'), 77.5 (C-3'), 71.2 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.4 (C-6')。根据以上数据与文献 [5] 对照, 鉴定为獐牙菜苦苷 (swertiamarin)。

化合物 9 白色粉末, $[\alpha] = -254.0$ (c 0.16, MeOH)。ESI-MS m/z 415 $[M - H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.66 (1H, s, H-3), 5.59 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1), 5.44 (1H, m, H-8), 5.30 ~ 5.41

(2H, m, H-10), 4.67(1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.38(1H, dd, $J = 12.0, 5.7$ Hz, H-7a), 4.28(1H, dd, $J = 12.0, 5.7$ Hz, H-7b), 3.20 ~ 3.40(6H, m, H-2' ~ 6'), 2.94(1H, dd, $J = 9.2, 1.2$ Hz, H-9), 2.08(3H, s, Me), 1.91(1H, dd, $J = 13.2, 5.0$ Hz, H-6a), 1.77(1H, br d, $J = 13.2$ Hz, H-6b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 99.3(C-1), 154.8(C-3), 108.8(C-4), 64.4(C-5), 33.7(C-6), 66.0(C-7), 133.9(C-8), 52.0(C-9), 121.2(C-10), 167.9(C-11), 172.7(C=O), 20.7(Me), 100.3(C-1'), 74.3(C-2'), 75.7(C-3'), 71.3(C-4'), 77.5(C-5'), 64.2(C-6')。根据以上数据与文献 [6] 对照, 鉴定为 2'-*O*-acetylswertiamarin。

化合物 10 白色粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -268.0$ (c 0.18, MeOH)。ESI-MS m/z 585 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.43(1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3), 7.17(1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-5'''), 6.78(1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-4'''), 6.72(1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6'''), 6.70(1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'''), 6.30(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4''), 6.16(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6''), 5.41(1H, m, H-10a), 5.40(1H, m, H-8), 5.39(1H, br s, H-1), 5.20(1H, m, H-10b), 4.73(1H, m, H-7a), 4.38(1H, m, H-7b), 4.29(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.83(1H, m, H-6'a), 3.61(1H, m, H-6'b), 3.16 ~ 3.61(4H, m, 2', 3', 4', 5'), 2.81(1H, m, H-5), 2.58(1H, m, H-9), 1.67(1H, m, H-6a), 1.58(1H, m, H-6b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 96.7(C-1), 153.7(C-3), 105.6(C-4), 28.7(C-5), 25.8(C-6), 69.5(C-7), 132.8(C-8), 43.4(C-9), 121.1(C-10), 167.6(C-11), 97.1(C-1'), 74.6(C-2'), 74.8(C-3'), 71.6(C-4'), 78.3(C-5'), 62.4(C-6'), 148.6(C-1''), 104.0(C-2''), 163.8(C-3''), 103.1(C-4''), 166.0(C-5''), 112.8(C-6''), 171.4(C-7''), 146.5(C-1'''), 114.5(C-2'''), 157.4(C-3'''), 116.5(C-4'''), 129.3(C-5'''), 121.2(C-6''')。根据以上数据与文献 [7] 对照, 鉴定为 amarogentin。

化合物 11 淡黄色针晶(氯仿), mp 226 ~ 227 °C。ESI-MS m/z 243 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.64(1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-8), 7.25(1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6), 7.22(1H, dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, H-7), 6.45(1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-4), 6.20(1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2)。 $^{13}\text{C-NMR}$

(CD_3OD , 125 MHz) δ : 164.9(C-1), 99.3(C-2), 167.6(C-3), 95.4(C-4), 159.3(C-4a), 146.8(C-4b), 147.6(C-5), 121.6(C-6), 125.1(C-7), 116.4(C-8), 122.7(C-8a), 103.9(C-8b), 182.2(C-9)。根据以上数据与文献 [8] 对照, 鉴定为 1,3,5-三羟基蒽酮(1,3,5-trihydroxyxanthone)。

化合物 12 淡黄色针晶(氯仿), mp 228 ~ 229 °C。ESI-MS m/z 257 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 500 MHz) δ : 7.97(1H, dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, H-8), 7.25(1H, dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, H-6), 7.23(1H, dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, H-7), 6.77(1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-4), 6.71(1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 3.94(3H, s, OMe)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 125 MHz) δ : 164.4(C-1), 99.5(C-2), 167.6(C-3), 95.1(C-4), 158.5(C-4a), 146.6(C-4b), 148.8(C-5), 116.7(C-6), 123.1(C-7), 116.4(C-8), 122.1(C-8a), 103.5(C-8b), 180.9(C-9), 56.3(OMe)。根据以上数据与文献 [9] 对照, 鉴定为 1,3-二羟基-5-甲氧基蒽酮(1,3-dihydroxy-5-methoxyxanthone)。

化合物 13 淡黄色针晶(氯仿), mp 185 ~ 186 °C。ESI-MS m/z 301 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 12.77(1H, s, OH-1), 7.83(1H, dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, H-6), 7.31(1H, dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, H-7), 7.25(1H, dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, H-8), 6.63(1H, s, H-4), 4.04(3H, s, OMe), 3.98(3H, s, OMe), 3.93(3H, s, OMe)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 154.1(C-1), 131.8(C-2), 160.0(C-3), 90.9(C-4), 153.1(C-4a), 146.2(C-4b), 148.2(C-5), 116.6(C-6), 123.6(C-7), 115.4(C-8), 121.1(C-8a), 104.2(C-8b), 181.1(C-9), 60.9(OMe), 56.4(OMe $\times 2$)。根据以上数据与文献 [10] 对照, 鉴定为 1-羟基-2,3,5-三甲氧基蒽酮(1-hydroxy-2,3,5-trimethoxyxanthone)。

化合物 14 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 400 MHz) δ : 8.67(8.56)(1H, m, H-7), 4.32(4.31)(2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-4), 2.60(2.60)(2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 100 MHz) δ : 98.7(98.2)(C-1), 169.7(168.6)(C-2), 64.3(64.0)(C-4), 37.2(36.6)(C-5), 194.5(191.2)(C-6), 160.2(158.3)(C-7)。根据以上数据与文献 [11] 对照, 鉴定为 gentiocrucine。

化合物 15 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500

MHz) δ : 7.36 (1H, dd, $J = 7.8, 2.2$ Hz, H-6), 7.26 (1H, dd, $J = 2.2, 2.2$ Hz, H-2), 7.21 (1H, dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, H-5), 6.92 (1H, dd, $J = 7.8, 2.2$ Hz, H-4), 2.46 (3H, s, Me)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 125 MHz) δ : 139.7 (C-1), 115.5 (C-2), 159.0 (C-3), 120.9 (C-4), 130.8 (C-5), 121.5 (C-6), 200.6 (C-7), 26.9 (C-8)。分析以上数据并与 SDBS 数据库^[23]对照, 鉴定为 3-羟基苯甲酮 (3-hydroxyphenylketone)。

化合物 16 无色油状物, HR-ESI-MS m/z 551.443 5 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ (C₃₅H₆₀O₃, 计算值 551.439 7)。 $^1\text{H-NMR}$ (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.55 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.34 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.76 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.21 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 4.10 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-10), 1.62 (2H, m, H-11), 1.30 (2H, m, H-12), 1.18 (44H, m, H-13 ~ 34), 0.80 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, Me)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD₃OD, 100 MHz) δ : 126.2 (C-1), 129.9 (C-2, 6), 115.7 (C-3, 5), 158.9 (C-4), 144.7 (C-7), 114.8 (C-8), 167.8 (C-9), 64.6 (C-10), 28.7 (C-11), 25.9 (C-12), 29.2 (C-13), 31.8 (C-23), 22.6 (C-34), 14.0 (C-35), 29.6 (C-n)。根据以上数据与文献^[23]对照, 鉴定为 4-羟基反式桂皮酸二十六烷酯 (*n*-hexacosyl ester 4-hydroxy-*trans*-cinnamate)。

化合物 17 无色油状物, HR-ESI-MS m/z 527.447 0 [$\text{M} - \text{H}$]⁻ (C₃₅H₆₀O₃, 计算值 527.440 2)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.56 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.78 (1H, d, $J = 12.7$ Hz, H-7), 6.75 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 5.74 (1H, d, $J = 12.7$ Hz, H-8), 4.06 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-10), 1.58 (2H, m, H-11), 1.26 (2H, m, H-12), 1.20 (44H, m, H-13 ~ 34), 0.83 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, Me)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz) δ : 126.3 (C-1), 132.2 (C-2, 6), 114.8 (C-3, 5), 158.0 (C-4), 143.6 (C-7), 116.2 (C-8), 167.0 (C-9), 64.4 (C-10), 28.4 (C-11), 25.8 (C-12), 29.1 (C-13), 31.8 (C-23), 22.5 (C-34), 13.9 (C-35), 29.6 (C-n)。根据以上数据与文献^[24]对照, 鉴定为 4-羟基顺式桂皮酸二十六烷酯 (*n*-hexacosyl ester 4-hydroxy-*cis*-cinnamate)。

化合物 18 白色粉末, EI-MS m/z 384 [M]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.72 (1H, s, H-4), 1.18 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.86 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26), 0.83 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27), 0.70 (3H, s, H-18)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz) δ : 35.6 (C-1), 33.9 (C-2), 199.7 (C-3), 123.7 (C-4), 171.8 (C-5), 32.9 (C-6), 32.0 (C-7), 35.6 (C-8), 53.8 (C-9), 35.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.3 (C-12), 45.7 (C-13), 55.8 (C-14), 24.1 (C-15), 29.7 (C-16), 55.9 (C-17), 11.9 (C-18), 17.3 (C-19), 36.0 (C-20), 18.6 (C-21), 35.6 (C-22), 23.0 (C-23), 39.6 (C-24), 28.2 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27)。根据以上数据与文献^[25]对照, 鉴定为 cholest-4-en-3-one。

Hz, H-27), 0.70 (3H, s, H-18)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz) δ : 35.6 (C-1), 33.9 (C-2), 199.7 (C-3), 123.7 (C-4), 171.8 (C-5), 32.9 (C-6), 32.0 (C-7), 35.6 (C-8), 53.8 (C-9), 35.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.3 (C-12), 45.7 (C-13), 55.8 (C-14), 24.1 (C-15), 29.7 (C-16), 55.9 (C-17), 11.9 (C-18), 17.3 (C-19), 36.0 (C-20), 18.6 (C-21), 35.6 (C-22), 23.0 (C-23), 39.6 (C-24), 28.2 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27)。根据以上数据与文献^[25]对照, 鉴定为 cholest-4-en-3-one。

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: 378.
- [2] 贾敏如, 李星玮. 中国民族药志要 [M]. 北京: 中国医药科技出版社. 2005: 591.
- [3] 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.
- [4] 梁巨忠, 韩大君, 李辉, 等. 金沙青叶胆 (*Swertia patens* Burk) 中的獐牙菜苦苷的分离与鉴定 [J]. 中草药, 1982 (13): 7.
- [5] 梁巨忠, 韩大君, 李辉. 斜茎獐牙菜活性成分研究 [J]. 中药通报, 1984 (9): 226.
- [6] 梁巨忠. 斜茎獐牙菜活性成分研究 [J]. 中药通报, 1984 (5): 34.
- [7] 何仁远, 冯树基, 聂瑞麟. 斜茎獐牙菜酮成分的分离和鉴定 [J]. 云南植物研究, 1984, 6 (3): 341.
- [8] Kitanov G, Spasov S. A naphthodipyranodione from *Gentiana asclepiadea* [J]. Phytochemistry, 1992, 31 (3): 1067.
- [9] Mulholland D A, Langlois A, Randrianavelojosia M, et al. The structural elucidation of a novel iridoid derivative from *Tachiadenus longiflorus* (Gentianaceae) using the LSD programme and quantum chemical computations [J]. Phytochem Anal, 2006, 17 (2): 87.
- [10] Van D N J, Van D S W G, Labadie R P. Gentigenal, a new antimicrobial iridoid derived from *Gentiopicrocin* (gentiopicroside) [J]. Planta Med, 1982, 45 (7): 161.
- [11] Bibi H, Ali I, Sadozai S K, et al. Phytochemical studies and antibacterial activity of *Centaurium pulchellum* Druce [J]. Nat Prod Res, 2006, 20 (10): 896.
- [12] 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.
- [13] Proskurnina N F. Alkaloids of *Gentiana kirilowi* structure of gentianine [J]. Zh Obsheh Khim, 1944, 14: 1148.
- [14] He K, Ma Y B, Geng C A, et al. Anti-hepatitis B virus active secoiridoids from *Swertia kouitchensis* [J]. Nat Prod Bioprospect, 2011, 1 (1): 48.
- [15] 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.

- [6] Kikuzaki H, Kitamura S, Nakatani N. Structure of iridoids from *Swertia mileensis* He et Shi [J]. Chem Express, 1988, 3: 751.
- [7] Korte F. Characteristic plant constituents. IX. Amarogentin, a new bitter principle from Gentianaceae [J]. Chem Ber, 1955, 88: 704.
- [8] 郭澄, 郑清明, 郑汉臣. 元宝草呋喃酮成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(6): 418.
- [9] Hashida W, Tanaka N, Takaishi Y. Prenylated xanthenes from *Hypericum ascyron* [J]. J Nat Med, 2007, 61(4): 371.
- [10] 杨红澎, 霞刘, 师彦平. 流苏龙胆中的呋喃酮类成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 344.
- [11] 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.
- [12] Spectral Data Base (SDBS). SDBS No.: 1016. CAS Registry No.: 121-71-4 [DB/EL]. [2015-05-20]. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
- [13] Martinez V, Barbera O, Sanchez-Parareda J, et al. Phenolic and acetylenic metabolites from *Artemisia ASSOANA* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(9): 2619.
- [14] Hashidoko Y, Tahara S, Mizutani J. Long chain alkyl esters of 4'-hydroxycinnamic acids from leaves of *Rosa rugosa* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(9): 3282.
- [15] 黄孝春, 刘海利, 郭跃伟. 南海蓖麻海绵 *Biemna fortis* Topsent 化学成分及其生物活性 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(5): 348.

责任编辑 丁广治