

显脉獐牙菜的化学成分研究^Δ

李兆云^{1*}, 王志远¹, 肖怀², 李龙星^{2#} (1. 德宏师范高等专科学校科研处, 云南芒市 678400; 2. 大理大学药学与化学学院, 云南大理 671000)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)15-2107-02
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.15.30

摘要 目的: 研究显脉獐牙菜的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据分析鉴定化合物结构。结果: 从显脉獐牙菜石油醚萃取部分中共分离得到5个化合物, 分别鉴定为1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基呋喃(1)、1, 8-二羟基-3, 7, 8-三甲氧基呋喃(2)、1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基呋喃(3)、1-羟基-3, 5-二甲氧基呋喃(4)、β-谷甾醇(5)。结论: 化合物1, 3, 4为首次从显脉獐牙菜中分离得到, 该研究为显脉獐牙菜的质量评价奠定了一定基础。

关键词 显脉獐牙菜; 化学成分; 呋喃; 甾体

Study on Chemical Components of *Swertia nervosa*

LI Zhaoyun¹, WANG Zhiyuan¹, XIAO Huai², LI Longxing² (1. Dept. of Research, Dehong Teacher's College, Yunnan Mangshi 678400, China; 2. College of Pharmacy and Chemistry, Dali University, Yunnan Dali 671000, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the chemical components of *Swertia nervosa*. METHODS: Silica gel column chromatography was used for purification and analysis of compounds' structure based on physicochemical properties and spectral data. RESULTS: Five compounds were isolated and identified in petroleum ether portion of *S. nervosa*, involving 1-hydroxy-3, 7, 8-trimethoxyxanthone (1), 1, 8-dihydroxy-3, 7-dimethoxyxanthone (2), 1, 8-dihydroxy-3, 5-dimethoxyxanthone (3), 1-hydroxy-3, 5-dimethoxyxanthone (4) and β-sitosterol (5). CONCLUSIONS: Compound 1, 3 and 4 are isolated from *S. nervosa* for the first time, and the study has laid a foundation for the quality evaluation of *S. nervosa*.

KEYWORDS *Swertia nervosa*; Chemical components; Xanthones; Steroids

显脉獐牙菜 *Swertia nervosa* 为龙胆科 Gentianaceae 獐牙菜属 *Swertia* 植物^[1], 具有清肝利胆、清热除湿之功能, 在民间白族、彝族、藏族长期用于治疗急慢性肝炎和胆囊炎等症, 疗效显著。近年来发现该属植物在抗肝损伤、胃肠道、中枢神经、抗炎、降血糖、抗菌、抗病毒方面有很好的生物活性^[2]。为研究显脉獐牙菜治疗乙型肝炎的物质基础, 笔者采用硅胶柱色谱、重结晶等方法从中分离得到了5个化学成分, 即1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基呋喃(1)、1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基呋喃(2)、1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基呋喃(3)、1-羟基-3, 5-二甲氧基呋喃(4)、β-谷甾醇(5), 其中化合物1, 3, 4为首次从中分离得到。

1 材料

1.1 仪器

WPS-1A 型数字熔点仪、X4 型显微熔点测定仪(巩义市科瑞仪器有限公司); R-210 型旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); Bruker AM-400 型核磁共振波谱仪(美国 Nicolet 公司)。

1.2 试剂

柱色谱用硅胶 H(100~200、300~400 目)、硅胶 HF254 薄

层板(青岛海洋化工厂); 甲醇为化学纯, 乙醇、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇为工业纯。

1.3 药材

显脉獐牙菜药材于2011年9~10月植物花期采自云南省大理州洱源县, 由大理大学夏从龙教授鉴定为真品, 标本保存于大理大学药学与化学学院植物标本室。

2 提取与分离

取显脉獐牙菜植物全草4.5 kg, 风干、粉碎, 用95%乙醇冷浸提取3次, 提取液在60℃下减压浓缩, 得粗提物浸膏1119.3 g, 将该浸膏混悬于适量水中, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇各萃取3次, 合并萃取液、回收溶剂并浓缩后得到石油醚萃取部分129.4 g、氯仿萃取部分129.4 g、乙酸乙酯萃取部分123.6 g、正丁醇萃取部分574.6 g。

对显脉獐牙菜石油醚萃取部分采用常压硅胶柱色谱进行分离, 再用石油醚-乙酸乙酯(20:1→2:1)梯度洗脱, 所得各组分根据薄层色谱检测结果合并得到Fr.1~Fr.6共6个组分。对Fr.2和Fr.3组分进行进一步分离纯化, 其中Fr.2经反复硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯)分离纯化得到化合物5(310 mg)和化合物1(50 mg)。Fr.3组分经反复硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯)分离纯化得到化合物2(35 mg)、化合物3(47 mg)、化合物4(22 mg)。

Δ 基金项目: 云南省教育厅立项项目(No. 2012Y153)

* 助教, 硕士。研究方向: 天然药物提取与分离。电话: 0692-2134384。E-mail: lizhaoyun2010@126.com

通信作者: 副教授。研究方向: 天然药物化学。电话: 0692-2134384。E-mail: 909234119@qq.com

3 结构鉴定

化合物1:黄色针状结晶(氯仿萃取部分), mp159~161 °C;易溶于氯仿、丙酮,难溶于甲醇。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 13.26 (1H, s, OH-5), 7.23 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-6), 7.25 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 6.28 (1H, s, H-4), 6.26 (1H, s, H-2), 3.85 (3H, s, OCH₃-3), 3.95 (3H, s, OCH₃-7), 3.99 (3H, s, OCH₃-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 163.8 (s, C-1), 96.8 (d, C-2), 166.4 (s, C-3), 92.1 (d, C-4), 157.0 (s, C-4a), 151.0 (s, C-4b), 112.5 (d, C-5), 120.3 (d, C-6), 148.6 (s, C-7), 149.5 (s, C-8), 115.6 (s, C-8a), 104.1 (s, C-8b), 181.6 (s, C=O), 55.3 (q, OCH₃-3), 57.1 (q, OCH₃-7), 61.5 (q, OCH₃-8)。以上光谱数据与文献[3-4]报道基本一致,可鉴定为1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡啶。

化合物2:黄色针状结晶(氯仿萃取部分), mp185~187 °C;易溶于氯仿、丙酮,难溶于甲醇。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 11.97 (1H, s, OH-1), 11.91 (1H, s, OH-8), 7.35 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-6), 6.91 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-5), 6.41 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-4), 6.38 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2), 3.95 (3H, s, OCH₃-3), 3.91 (3H, s, OCH₃-7); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 163.1 (s, C-1), 97.5 (d, C-2), 167.8 (s, C-3), 92.9 (d, C-4), 158.4 (s, C-4a), 150.4 (s, C-4b), 105.9 (d, C-5), 120.7 (d, C-6), 143.1 (s, C-7), 149.9 (s, C-8), 108.1 (s, C-8a), 102.7 (s, C-8b), 185.1 (s, C=O) 57.4 (q, OCH₃-3), 56.1 (q, OCH₃-7)。以上光谱数据与文献[3-4]报道基本一致,可鉴定为1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡啶。

化合物3:黄色针状结晶(氯仿萃取部分), mp185~187 °C;易溶于氯仿、丙酮,难溶于甲醇。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 11.66 (1H, s, OH-1), 11.08 (1H, s, OH-8), 7.25 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-6), 6.93 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-7), 6.42 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-4), 6.26 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2), 3.94 (3H, s, OCH₃-3), 3.87 (3H, s, OCH₃-5); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 163.3 (s, C-1), 97.9 (d, C-2), 167.42 (s, C-3), 93.4 (d, C-4), 158.2 (s, C-4a), 145.8 (s, C-4b), 140.2 (s, C-5), 120.3 (d, C-6), 108.3 (d, C-7), 154.5 (s, C-8), 109.7 (s, C-8a), 102.9 (s, C-8b), 184.7 (s, C=O) 57.1 (q, OCH₃-3), 56.3 (q, OCH₃-7)。以上光谱数据与文献[5]报道基本一致,可鉴定为1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡啶。

化合物4:淡黄色针状结晶(氯仿-甲醇萃取部分), mp 172~174 °C;易溶于氯仿、丙酮,难溶于甲醇。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 12.67 (1H, s, OH-1), 7.63 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-8), 7.24 (1H, t, *J*=7.2 Hz, H-7); 7.16 (1H, d, *J*=7.2 Hz,

H-6), 6.47 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-4), 6.31 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 3.98 (3H, s, 3-OCH₃), 3.89 (3H, s, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 163.3 (s, C-1), 97.3 (d, C-2), 167.0 (s, C-3), 93.0 (d, C-4), 157.5 (s, C-4a), 146.2 (s, C-4b), 148.2 (s, C-5), 115.6 (d, C-6), 123.8 (d, C-7), 116.9 (d, C-8), 121.7 (s, C-8a), 103.9 (s, C-8b), 181.1 (s, C=O), 56.3 (q, OCH₃-5), 55.9 (q, OCH₃-3)。以上光谱数据与文献[6]报道基本一致,可鉴定为1-羟基-3,5-二甲氧基吡啶。

化合物5:白色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯萃取部分), mp136~138 °C,易溶于氯仿,难溶于甲醇。Libermann-Burchard 反应呈阳性(绿色), 10%硫酸乙醇溶液显紫红色斑点,样品与对照品作薄层色谱对照,3种溶剂系统下两者比移值一致,混合熔点不下降,可鉴定为β-谷甾醇^[7]。

4 讨论

笔者通过对獐牙菜属植物显脉獐牙菜石油醚萃取部分研究,初步得到5个化合物,其中1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡啶(1)、1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡啶(3)、1-羟基-3,5-二甲氧基吡啶(4)为首次分离得到。有文献报道从该植物中分离得到4个环烯醚萜类化合物^[8],本研究尚未发现该类化合物,所以今后将继续对显脉獐牙菜进行分离提纯,以期获得更多的单体化合物,为抗肝炎病毒活性研究提供更多的先导化合物。

参考文献

- [1] 中科院中国植物志编委会.中国植物志:62卷[M].北京:北京科学出版社,1988:386
- [2] 施峰,黄一平,孙忠文,等.藏药印度獐牙菜的研究进展[J].中国药房,2010,21(19):1815.
- [3] 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.
- [4] 熊成文,林砖程.藏药大籽獐牙菜的化学成分研究[J].湖南中医药大学学报,2011,53(15):34.
- [5] 李旭山,江志勇,王福生,等.青叶胆化学成分研究[J].中国中药杂志,2008,33(23):2790.
- [6] 张媛媛,管棣,谢青兰,等.大籽獐牙菜化学成分研究[J].中国药学杂志,2007,42(17):1299.
- [7] 卓恒,于彩平,管海燕,等.牛蒡子化学成分的分离与鉴定[J].中国药房,2012,23(39):3696.
- [8] 罗跃华,聂瑞麟.显脉獐牙菜的单萜环烯醚萜[J].植物学报,1993,35(4):307.

(收稿日期:2015-04-23 修回日期:2015-08-13)

(编辑:张静)

《中国药房》杂志——《文摘杂志》(AJ)收录期刊,欢迎投稿、订阅