

文章编号 :1000-4025(2006)01-0197-04

## 辐状肋柱花的苷类成分\*

李玉林<sup>1,2</sup>, 丁晨旭<sup>1,2</sup>, 王洪伦<sup>1,2</sup>, 索有瑞<sup>1\*</sup>

(1 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 利用硅胶柱层析、Sephadex LH-20 及反相硅胶 RP-18 分离及纯化技术, 从辐状肋柱花全草乙醇提取物的正丁醇萃取部分得到 7 个水溶性成分, 经<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 等波谱技术鉴定为异荛草苷、芒果苷、Swertipunicoside、当药醇苷、异牡荆苷、当药黄素和 7-O-[ $\alpha$ L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ D-吡喃木糖]-1, 8-二羟基-3-甲氧基吡酮。除异荛草苷外, 其余化合物均首次从该植物中得到。

**关键词** 龙胆科 辐状肋柱花 苷类成分

中图分类号 Q 946.83 : Q 949.776.4

文献标识码 A

## Glycosides of *Lomatogonium rotatum*

LI Yu-lin<sup>1,2</sup>, DING Chen-xu<sup>1,2</sup>, WANG Hong-lun<sup>1,2</sup>, SUO You-rui<sup>1\*</sup>

(1 Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China 2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** The extract extracted by ethanol from whole *Lomatogonium rotatum* plants was extracted with n-butyl alcohol and seven water-soluble components were isolated from the extract extracted with n-butyl alcohol by silica column chromatography and Sephadex LH-20 and RP-18 isolations and purifications. The components were identified by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR as isoorientin, mangiferin, swertipunicoside, swertianolin, isovitexin, swertisin and 7-O-[ $\alpha$ L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ D-xylopyranosyl]-1, 8-dihydroxy-3-methoxyxanthone. All the compounds but isoorientin were obtained from the plant for the first time.

**Key words** Gentianaceae *Lomatogonium rotatum* glycosides

辐状肋柱花(*Lomatogonium rotatum*)为龙胆科肋柱花属植物, 生长于海拔 3 000~ 4 100 m 的山坡草地、灌丛中<sup>[1]</sup>。该属植物和龙胆科中的龙胆属和獐牙菜属植物在藏药中疗效类同, 用于治疗有关肝脏、胆囊及脾脏类疾病<sup>[2]</sup>。前人已对其化学成分进行过研究, 从中得到多种吡酮、黄酮及环烯醚萜苷类化合物<sup>[3~5]</sup>。在对它的水溶性成分进一步地分离研究过程中, 我们得到 7 个苷类化合物, 通过波谱分析鉴定, 它们是异荛草苷、芒果苷、Swertipunicoside、当

药醇苷、异牡荆苷、当药黄素和 7-O-[ $\alpha$ L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ D-吡喃木糖]-1, 8-二羟基-3-甲氧基吡酮。芒果苷具中枢神经系统(CNS)兴奋作用、利尿、强心作用以及单胺氧化酶的抑制作用, 同时具有解肝毒及抗炎活性; 双分子吡酮(swertipunicoside)具很强的 HIV 反转录酶抑制作用(ED<sub>50</sub> 仅 3.0  $\mu$ g/mL); 当药醇苷这类 1, 3, 5, 8-四氧取代型吡酮化合物具有 CNS 抑制作用<sup>[6]</sup>; 7-O-[ $\alpha$ L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ D-吡喃木糖]-1, 8-二羟基-3-甲氧基吡

\* 收稿日期 2005-08-05 修改稿收到日期 2005-11-14

基金项目 中组部“中国科学院西部之光”项目

作者简介 李玉林(1970-), 男(汉族), 副研究员, 主要从事天然药物化学研究。

\* 通讯联系人。Correspondence to: SUO You-rui E-mail yrsuo@nwipb.ac.cn

酮为川西獐牙菜(即藏茵陈)中的主要活性成分<sup>[7]</sup>, 以上研究表明辐状肋柱花具有较高的药用价值, 值得进一步开发利用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

XRC-1 型显微熔点仪, 温度计未校正 Bruker AM 400 MHz 核磁共振仪, DM SO-d<sub>6</sub> 为溶剂, TM S 为内标 Bruker Apex II 高分辨质谱仪; 凝胶层析用 Sephadex LH-20 为 Phamacia 公司产品; 反相柱层析用 Lobar LiChroprep RP-18 型柱为 Merck 公司产品; 柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品; 层析所用溶剂为工业产品, 经重新蒸馏后使用。

### 1.2 材料

辐状肋柱花 2000 年 8 月采自青海省门源县, 由中国科学院西北高原生物研究所刘健全研究员鉴定, 凭证标本存放于中国科学院西北高原生物研究所。

### 1.3 提取分离

辐状肋柱花阴干样品 9.0 kg, 以 90% 工业乙醇加热提取 3 次, 每次 4 h, 合并, 减压浓缩得浸膏 2500 g, 将浸膏加 2 L 蒸馏水热溶分散, 分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得乙酸乙酯部分 170 g, 正丁醇部分 370 g。取正丁醇部分 150 g 用甲醇溶解拌样, 用 1.5 kg 170~200 目硅胶装柱, 以氯仿-甲醇(20:1~0:1)洗脱, 按极性由小到大分成 9 部分。第 8 部分(19 g)经 200~300 目硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇梯度洗脱分为 9 份; 从第 4 份中经 Sephadex LH-20、反相硅胶 RP-18 分离纯化得到化合物 1(21 mg); 从第 5 份中经 Sephadex LH-20、反相硅胶 RP-18 分离纯化得到化合物 2(15 mg)和 3(26 mg)。第 6 部分(20 g)先用 Sephadex LH-20(甲醇洗脱)分成两部分 A(12 g)和 B(7 g) A 部分的析出物经 200~300 目硅胶柱层析(氯仿-甲醇梯度洗脱)得到化合物 4(45 mg), A 部分的母液先用 200~300 目硅胶柱层析(氯仿-甲醇梯度洗脱), 再经 Sephadex LH-20(甲醇洗脱)、反相硅胶 RP-18(70% 甲醇洗脱)纯化得到化合物 5(23 mg) B 部分用 200~300 目硅胶柱层析(氯仿-甲醇梯度洗脱), 再经反相硅胶 RP-18(50%、70% 甲醇洗脱)分离, Sephadex LH-20(甲醇洗脱)纯化得到化合物 6(20 mg)和 7(68 mg)。

## 2 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>, mp 242~

244. <sup>1</sup>H NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.43 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6), 7.41 (1H, s, H-2), 6.90 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.67 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-8), 4.61 (1H, d, J = 9.9 Hz, glu-1H); <sup>13</sup>C NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 见表 1。以上数据表明该化合物为异荛草甙<sup>[7]</sup>。

化合物 2 淡黄色针状结晶, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>, mp 250~252. <sup>1</sup>H NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.37 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, s, H-5), 6.37 (1H, s, H-4), 4.60 (1H, d, J = 9.8 Hz); <sup>13</sup>C NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 见表 1。以上数据表明该化合物为芒果苷<sup>[8]</sup>。

化合物 3 黄绿色粉末, C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>17</sub>, mp > 300. <sup>1</sup>H NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.38 (1H, s, H-8), 7.22 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-6), 6.71 (1H, s, H-4), 6.57 (1H, d, J = 4.6 Hz, H-5), 6.46 (1H, s, H-2), 4.81 (1H, d, J = 9.6 Hz, glu-1H), 3.93 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 见表 1。通过以上数据鉴定该化合物为 Swertipunicoside<sup>[9]</sup>。

化合物 4 淡黄色结晶性粉末, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>, mp 195~197. <sup>1</sup>H NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.27 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 7.13 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 6.58 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-4), 6.38 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 4.80 (1H, d, J = 7.5 Hz, glu-1H), 3.69 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 见表 1。通过以上数据鉴定该化合物为当药醇苷<sup>[10]</sup>。

化合物 5 黄色粉末, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>, mp 216~218. <sup>1</sup>H NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.93 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 6.77 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, s, H-8), 4.59 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-1); <sup>13</sup>C NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 见表 1。此化合物被鉴定为异牡荆苷<sup>[11]</sup>。

化合物 6 淡黄色粉末, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, mp 234~236. <sup>1</sup>H NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.96 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2, 6), 6.93 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3, 5), 6.64 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-3), 6.62 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-8), 4.61 (1H, d, J = 7.5 Hz, glu-1H), 3.88 (3H, d, J = 8.7 Hz, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DM SO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 见表 1。此化合物被鉴定为当药黄素<sup>[12]</sup>。

化合物 7 黄色粉末,  $C_{25}H_{28}O_{24}$ , mp 236~238.  $^1H$  NMR (DM SO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta_H$ : 7.51 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-6), 6.95 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5), 6.56 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-4), 6.35 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 5.14 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, xyl-1H), 5.08 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, rha-1H), 3.89 (3H,

$-OCH_3$ ), 1.10 (3H, d,  $J = 3.9$  Hz, rha-6H);  $^{13}C$  NMR (DM SO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 见表 1.

通过以上数据鉴定该化合物 GN 7-O-[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃木糖]-1,8-二羟基-3-甲氧基吡酮一致<sup>[7]</sup>.

表 1 化合物 1,2,3,4,5,6 和 7 的 $^{13}C$  NMR 数据

Table 1  $^{13}C$  NMR spectra data of compound 1,2,3,4,5,6 and 7 ( $\delta$ , DM SO- $d_6$ , 100 MHz)

碳原子 Carbon	化合物 1 Compd 1	化合物 5 Compd 5	化合物 6 Compd 6	碳原子 Carbon	化合物 2 Compd 2	化合物 4 Compd 4	碳原子 Carbon	化合物 3 Compd 3	碳原子 Carbon	化合物 7 Compd 7
				1	161.7	162.7	1	161.9	1	161.7
C-2	163.1	163.5	164.6	2	107.5	97.1	2	97.5	2	97.3
C-3	102.7	102.8	104.0	3	163.7	166.2	3	167.1	3	167.1
C-4	181.8	181.9	181.6	4	93.2	92.2	4	93.0	4	92.8
C-5	156.1	156.2	156.7	4a	156.1	156.4	4a	157.4	4a	157.4
C-6	108.7	108.7	109.6	4b	150.6	145.0	4b	143.7	4b	150.2
C-7	163.7	163.4	163.8	5	102.5	141.0	5	136.7	5	105.7
C-8	93.4	93.7	95.3	6	153.9	120.9	6	127.1	6	126.2
C-9	160.6	160.7	160.2	7	143.6	112	7	113.0	7	139.0
C-10	103.3	103.4	104.5	8	107.9	149.4	8	150.3	8	150.1
C-1	118.9	121.1	120.9	8a	111.6	112.0	8a	107.4	8a	107.3
C-2	113.2	128.1	128.4	8b	101.2	103.5	8b	102.1	8b	101.6
C-3	145.6	116.0	115.9	9	179.0	181.0	9	184.2	9	184.0
C-4	149.6	161.2	161.2	$OCH_3$		56.0	$OCH_3$	56.2	$OCH_3$	56.1
C-5	116.0	116.0	115.9	glu-1	72.9	103.1	1	160.5	rha-1	99.8
C-6	121.3	128.5	128.4	glu-2	70.5	73.3	2	106.6	rha-2	69.5
$OCH_3$			56.4	glu-3	78.9	75.6	3	160.5	rha-3	70.4
glu-1	72.9	73.1	72.7	glu-4	70.1	69.5	4	103.5	rha-4	71.6
glu-2	70.5	70.6	70.8	glu-5	81.5	77.3	4a	153.6	rha-5	68.3
glu-3	78.8	78.9	79.0	glu-6	61.4	60.6	4b	150.6	rha-6	17.8
glu-4	70.1	70.2	70.2				5	102.4	xyl-1	100.4
glu-5	81.5	81.5	81.7				6	154.1	xyl-2	77.1
glu-6	61.4	61.5	61.7				7	145.5	xyl-3	76.3
							8	107.4	xyl-4	70.4
							8a	111.5	xyl-5	65.5
							8b	101.4		
							9	179.4		
							glu-1	74.1		
							glu-2	71.76		
							glu-3	77.78		
							glu-4	69.21		
							glu-5	81.06		
							glu-6	60.15		

## 参考文献:

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海植物志(第3卷)[M]. 青海:青海人民出版社, 1996: 86
- [2] YANG W X(杨维霞), ZHOU L(周乐), GEN G H L(耿会玲), Q N B F(秦宝福). A survey of study of chemical compounds of medicinal plants of Gentianaceae[J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin* (西北植物学报), 2003, 23(12): 235-240 (in Chinese).
- [3] 孙洪发, 丁经业, 胡伯林, 樊淑芬. 辐状肋柱花的吡酮成分[A]. 高原生物学集刊[C]. 1987, 6: 151-154
- [4] KH ISHGEE D, PUREB O. Xanthones and flavonoids of *Lan atogonium rotatum* [J]. *Chemistry of Nature Compounds*, 1993, 29(5): 681-682

- [5] PUREBO, ODONTUYAAG, KHISHIGEE D, OYUNKH. Flavonoids of *Helianthus corniculata* (L.) Cornaz and *Lomatogonium rotatum* [J]. *Rastitel'nye Resursy*, 1994, 30(1-2): 148-151.
- [6] TAN P(谭沛), LU YL(刘永澹). Naturally occurring xanthone glycoside[J]. *Nature Product Research and Development*(天然产物研究与开发), 1995, 7(1): 46-54(in Chinese).
- [7] SUN HF(孙洪发), HUBL(胡伯林), DNGJY(丁经业), FANSHF(樊淑芬). The glycosides from *Swertia mussotia* Franch[J]. *Acta Botanica Sinica*(植物学报), 1991, 33(1): 31-37(in Chinese).
- [8] LIYL(李玉林), DNGCHX(丁晨旭), LUJQ(刘健全), LIAOZX(廖志新). Glycosides from *Swertia erythrosticta* [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*(中草药), 2002, 33(2): 104-106(in Chinese).
- [9] TAN P, HOU CY, LU YL. Swertipunicoside, the first bisxanthone C-glycoside[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1991, 56: 7130-7133.
- [10] HUBL(胡伯林), SUN HF(孙洪发), FANSHF(樊淑芬). The xanthone of *Swertia erythrosticta* [J]. *Acta Botanica Sinica*(植物学报), 1992, 34(11): 886-888(in Chinese).
- [11] LINL(林励), XIEN(谢宁), CHENGZH(程紫骅). Flavonoids from *Cajanus cajan* L. [J]. *Journal of China Pharmaceutical University*(中国药科大学学报), 1999, 30(1): 21-23(in Chinese).
- [12] WANGJN(王建农), HOU CY(侯翠英). The chemical constituents of *Swertia franchetiana* [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*(中草药), 1994, 25(8): 401-403(in Chinese).

## 《谷物质与食品加工——小麦籽粒品质与食品加工》出版发行

《谷物质与食品加工——小麦籽粒品质与食品加工》是魏益民教授及所领导的学者群体以陕西关中及黄淮冬麦区的小麦品种为材料, 根据自己近十年来所进行的科学研究实践, 对我国小麦磨粉品质、蛋白质及淀粉特性与加工品质、小麦籽粒品质与啤酒酿造、营养强化与小麦食品加工等问题, 进行了系统和全面的总结。本书包括五个章节: 第一章, 小麦的磨粉品质; 第二章, 小麦谷蛋白溶胀指数与食品加工品质; 第三章, 小麦籽粒淀粉性质的研究; 第四章, 小麦籽粒品质与小麦啤酒质量关系的研究; 第五章, 苜蓿营养强化面粉加工特性研究。该书对我国小麦品质改良、食品加工标准的制定, 小麦食品加工工艺的确定具有较高的理论指导价值; 对我国传统食品面条加工品质的论述, 小麦啤酒酿造技术与原料质量要求, 都具有自己的特色和创意。《谷物质与食品加工——小麦籽粒品质与食品加工》可供食品科学与工程、作物遗传育种、发酵工程专业的科技工作者、大专以上专业学生, 及制粉和食品加工企业的技术和管理人员阅读和参考。

本书由中国农科院科技专著出版基金资助, 中国农业科学技术出版社出版。全书共 40 万字, 精装本定价 60 元。欢迎订阅, 欲购者请直接联系:

联系人: 严军辉 电话: 010-62815846 电子信箱: xiaoyan750@sina.com

地址: 北京市 5109 信箱 中国农业科学院农产品加工研究所 邮编: 100094