

[成分分析]

## 藏药线叶龙胆化学成分的研究

杨爱梅, 孙静, 韩晗, 史晓龙, 徐国强, 张晓儒  
(兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃兰州 730050)

**摘要:**目的 对藏药线叶龙胆化学成分进行研究。方法 用普通硅胶柱色谱和制备薄层色谱等方法进行分离、纯化,并经核磁共振(NMR)、质谱(MS)、红外(IR)等现代波谱技术鉴定结构。结果 从线叶龙胆的乙醇提取物中分离并鉴定了10个化合物:  $\alpha$ -香树脂醇(1)、 $\beta$ -香树脂醇(2)、28-羟基- $\alpha$ -香树脂醇(3)、28-羟基- $\beta$ -香树脂醇(4)、 $3\beta$ -棕榈酸酯-28-羟基- $\alpha$ -香树脂醇(5)、 $3\beta$ -棕榈酸酯-28-羟基- $\beta$ -香树脂醇(6)、胡萝卜苷(7)、 $\beta$ -谷甾醇(8)、28-羟基-羽扇豆醇(9)、24-羟基-羽扇豆醇(10)。结论 这10个化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 龙胆属; 线叶龙胆; 化学成分; 分离

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2012)03-0506-03

## Chemical constituents from *Gentiana farreri* Balf. f.

YANG Ai-mei, SUN Jing, HAN Han, SHI Xiao-long, XU Guo-qiang, ZHANG Xiao-ru

(College of Life Sciences and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To isolate and identify chemical constituents from *Gentiana farreri* Balf. f. collected from Qinghai province, China. **METHODS** The chemical constituents were isolated by column chromatography and their structures were elucidated through NMR, MS, IR. **RESULTS** Ten compounds were isolated and identified as  $\alpha$ -amyrin (1),  $\beta$ -amyrin (2), 28-hydroxyl- $\alpha$ -amyrin (3), 28-hydroxyl- $\beta$ -amyrin (4),  $3\beta$ -palmitate-28-hydroxyl- $\alpha$ -amyrin (5),  $3\beta$ -palmitate-28-hydroxyl- $\beta$ -amyrin (6), daucosterol (7),  $\beta$ -sitosterol (8), 28-hydroxylyupeol (9), 24-hydroxylyupeol (10). **CONCLUSION** All these compounds are obtained from *Gentiana farreri* Balf. f. for the first time.

**KEY WORDS:** *Gentiana*; *Gentiana farreri* Balf. f.; chemical constituents; isolate

线叶龙胆 *Gentiana farreri* Balf. f. 为龙胆科龙胆属植物, 分布于中国大陆的四川、西藏、甘肃、青海等地, 生长于海拔2 410 m至4 600 m的地区, 多生长在灌丛中、高山草甸以及滩地<sup>[1-2]</sup>。线叶龙胆为常用藏药, 性味苦、寒, 主要用于治疗感冒发烧、肺炎咳嗽、胃炎、脑膜炎等症, 为了更好地开发龙胆属藏药资源, 本实验系统研究了线叶龙胆的化学成分, 从其全草乙醇提取物中分离鉴定出10个化合物:  $\alpha$ -香树脂醇(1)、 $\beta$ -香树脂醇(2)、28-羟基- $\alpha$ -香树脂醇(3)、28-羟基- $\beta$ -香树脂醇(4)、 $3\beta$ -棕榈酸酯-28-羟基- $\alpha$ -香树脂醇(5)、 $3\beta$ -棕榈酸酯-28-羟基- $\beta$ -香树脂醇(6)、胡萝卜苷(7)、 $\beta$ -谷甾醇(8)、28-羟基-羽扇

豆醇(9)、24-羟基-羽扇豆醇(10)。

### 1 仪器与材料

XT-4 数显微熔点仪(上海华岩仪器设备有限公司); Varian Inova-400 MHz 核磁共振仪(美国 Inova 公司); Bruker ZAB-HS 型质谱仪(德国 Bruker 公司); HP-5988A 质谱仪(美国 HP 公司); 柱层析硅胶(200~300目)、薄层层析硅胶(GF254)均为青岛海洋化工厂产品。其它化学试剂均为化学纯或分析纯。

藏药线叶龙胆购自青海塔尔寺藏医院, 植物标本由兰州大学生命科学院张国梁教授鉴定, 标本保存于兰州理工大学生命科学与工程学院天然药物研

收稿日期: 2011-05-19

基金项目: 兰州理工大学优秀青年教师资助计划(Q200808); 教育部大学生创新计划项目(2010年)

作者简介: 杨爱梅(1976—), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 天然药物化学。Tel: (0931) 2976703, E-mail: aimeiyang@163.com

究室。

## 2 提取与分离

线叶龙胆全草晾干,取4.0 kg粉碎后,工业乙醇冷浸4次,每次5 d,浓缩溶剂得总浸膏700.3 g。总浸膏加适量热蒸馏水悬浮,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取,减压回收溶剂,分别得到石油醚提取物(A)60 g,乙酸乙酯提取物(B)66 g,正丁醇提取物(C)150 g。将石油醚提取物(A)经硅胶柱色谱分离(依次用石油醚-丙酮80:1→0:1梯度洗脱),薄层检测,浓缩,合并得到15个部分。A7部分(1.0 g)硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(60:1)反复洗脱,得到白色针晶1,A9部分(0.9 g)硅胶(30 g,200~300目)柱色谱分离,石油醚-丙酮(60:1)洗脱,得到白色粉末2。A10部分(2.4 g)硅胶(90 g,200~300目)柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯(50:1)洗脱,白色粉末3和白色粉末4。A5部分(1.3 g),硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯80:1洗脱)分离,得到无色油状物5,无色油状物6,白色针状结晶10。A11部分(0.9 g)硅胶(40 g,200~300目)柱色谱分离,三氯甲烷-甲醇(50:1)洗脱后收集到组分,经丙酮、甲醇重结晶得白色粉末7。A4(2.7 g)硅胶柱色谱(石油醚-丙酮80:1洗脱)分离,得到白色针晶8。A6部分(1.1 g)硅胶柱色谱(石油醚-丙酮60:1洗脱)分离,得到白色针晶9。

## 3 结构鉴定

化合物1:白色针晶(石油醚-丙酮),mp 180~181 °C,Liebermann-Burchard 试验呈阳性。EI-MS( $m/z$ ):426[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:5.10(1 H,t,J=3.6 Hz,H-12),3.20(1 H,m,H-3),1.09,0.98,1.02,0.80,0.92,0.88(each 3H,s,H-23,24,25,26,27,28),1.22(3 H,d,J=6.0 Hz,H-29),0.97(3 H,d,J=6.0 Hz,H-30),<sup>13</sup>C NMR(100 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:(order C-1~C-30)38.7,27.2,79.0,38.7,55.1,18.3,32.9,39.9,47.6,36.8,23.3,124.4,139.5,42.0,28.7,26.6,33.7,59.0,39.6,39.5,31.2,41.5,28.1,15.6,15.7,16.8,23.3,28.1,17.4,21.4,查阅文献[3-4],鉴定化合物1为α-香树脂醇。

化合物2:白色粉末(石油醚-丙酮),mp 197~198 °C,Liebermann-Burchard 试验呈阳性。EI-MS( $m/z$ ):426[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:5.21(1 H,t,J=4.0 Hz,H-12),3.20(1 H,t,J=6.8 Hz,H-3),1.25,1.14,0.99,0.97,0.94,0.87,0.86,0.79(each 3H,s,H-23~30);<sup>13</sup>C NMR(100

MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:(order C-1~C-30)38.8,27.2,79.0,38.6,55.2,18.3,32.4,41.6,47.6,37.1,23.6,122.6,143.5,41.6,27.2,26.0,32.7,47.5,46.5,31.9,33.8,37.1,28.1,15.6,15.5,16.9,25.9,27.7,33.8,23.6,查阅文献[5],确定化合物2为β-香树脂醇。

化合物3和4的混合物:白色粉末(石油醚-乙酸乙酯),mp 180~183 °C,EI-MS( $m/z$ ):442[M]<sup>+</sup>。TLC遇硫酸-乙醇(5%)显紫红色。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>)数据显示出典型的三萜类化合物特征,且在饱和区出现成对信号,<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:5.11(1 H,t,J=4.0 Hz,H-12),3.22(2 H,m,H-28),3.54(1 H,t,J=10.8 Hz,H-3),1.19(3 H,d,J=4.4 Hz,H-29),1.03(3 H,d,J=4.4 Hz,H-30),0.78,0.82,0.86,0.91,0.95(each 3H,s,H-23,24,25,26,27)以上数据与文献[6-7]报道28-羟基-α-香树脂醇氢谱数据一致;<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:5.17(1 H,t,J=3.2 Hz,H-12),3.22(2 H,m,H-28),3.52(1 H,t,J=9.2 Hz,H-3),0.76,0.81,0.85,0.91,0.94,1.02,1.18(each 3H,s,7×CH<sub>3</sub>),以上数据与文献[6-7]报道28-羟基-β-香树脂醇氢谱数据一致;<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:(order C-1~C-30)32.8,27.2,79.0,38.6,55.2,18.3,33.2,40.0,47.7,36.6,23.3,125.0,138.4,41.7,28.1,23.6,41.7,54.0,39.3,39.4,30.9,35.2,28.1,15.6,15.7,16.7,23.4,69.7,17.3,21.3,以上数据与文献[6-7]报道的28-羟基-α-香树脂醇碳谱数据一致;<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:(order C-1~C-30)38.6,27.2,79.0,38.6,55.2,18.3,32.6,39.9,47.6,36.9,23.5,122.4,144.1,41.7,28.1,23.5,40.0,42.3,46.5,31.0,34.1,32.8,28.1,15.7,15.6,16.8,25.9,69.7,33.2,23.6,故确定化合物3为28-羟基-α-香树脂醇,化合物4为28-羟基-β-香树脂醇。

化合物5:无色油状物(石油醚-乙酸乙酯),TLC遇硫酸-乙醇(5%)加热显紫红色。EI-MS( $m/z$ ):662[M-18]<sup>+</sup>,425,218,203,189;分子式为C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:4.48(1 H,t,J=6.8 Hz,H-3),5.18(1 H,brs,H-12),3.53(2 H,m,H-28),1.15(3 H,d,J=4.8 Hz,H-29),1.10(3 H,d,J=4.8 Hz,H-30),0.83,0.86,0.90,0.94,0.95(each 3H,s,H-23,24,25,26,27),2.31(2 H,t,J=7.2 Hz,H-2');<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ:(order C-1~C-30)32.6,

27.1, 80.5, 38.4, 55.2, 18.1, 32.7, 39.7, 47.4, 37.7, 23.4, 124.8, 138.7, 42.3, 29.2, 22.6, 41.5, 54.0, 39.4, 39.3, 30.9, 35.1, 28.0, 15.6, 15.7, 17.3, 23.4, 69.8, 16.7, 21.3; palmitate, 173.6 (C=O), 35.2, 25.4, 27.9, 29.7, 29.6 (7个-CH<sub>2</sub>-), 29.8, 31.8, 22.7, 14.2, 查阅文献[6-8], 确定化合物5为3β-棕榈酸酯-28-羟基-α-香树脂醇。

化合物6: 无色油状物(石油醚-乙酸乙酯), TLC 遇硫酸-乙醇(5%) 加热显紫红色。EI-MS(*m/z*): 662 [M+18]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.14(1 H, brs, H-12) 4.47(1 H, t, *J*=4.4 Hz, H-3) 3.17(2 H, t, *J*=10.0 Hz, H-28), 0.86, 0.89, 0.94, 0.95, 0.97, 1.12, 1.18(each 3 H, s, 7×CH<sub>3</sub>) 2.29(2 H, t, *J*=7.2 Hz, H-2')。 <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: (order C-1 ~ C-30) 38.2, 28.0, 80.5, 38.4, 55.2, 18.1, 32.7, 39.0, 47.5, 36.8, 23.5, 122.1, 144.2, 41.9, 25.5, 21.8, 36.7, 42.3, 47.4, 31.0, 34.8, 31.9, 28.0, 15.5, 15.7, 16.7, 25.8, 69.6, 33.1, 23.5; palmitate, 173.6 (C=O); 36.6, 25.5, 28.0, 29.4, 29.6(7个-CH<sub>2</sub>-), 29.8, 31.9, 22.6, 14.1, 查阅文献[8] 鉴定化合物6为3β-棕榈酸酯-28-羟基-β-香树脂醇。

化合物7: 白色粉末(甲醇) mp 280 ~ 283 °C。 Liebermann-Burchard 试验呈阳性, TLC 遇硫酸-乙醇(5%) 加热显紫红色, 且 R<sub>f</sub> 值与胡萝卜苷对照品一致, 混合熔点不下降。故鉴定化合物7为胡萝卜苷。

化合物8: 白色针状晶体(石油醚-丙酮), mp 138 ~ 141 °C, Liebermann-Burchard 试验呈阳性, TLC 遇硫酸-乙醇(5%) 加热显紫红色且 R<sub>f</sub> 值与β-谷甾醇对照品一致, 混合熔点不下降。故鉴定化合物8为β-谷甾醇。

化合物9: 白色针晶(石油醚-丙酮), mp 263 ~ 266 °C。分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>。 <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.21(1 H, dd, *J*=4.8, 11.2 Hz, H-3), 3.17(1 H, d, *J*=11.2 Hz, H-28a) 3.50(1 H, d, *J*=11.2 Hz, H-28b) 4.59(1 H, brs, H-29a) 4.70(1 H, brs, H-29b), 0.77, 0.85, 0.90, 0.95, 1.04, 1.43 (each 3H, s, 6×CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: (order C-1 ~ C-30) 38.7, 27.2, 79.0, 38.2, 55.2, 18.3, 34.4, 40.8, 50.2, 37.5, 21.2, 25.2, 37.2, 42.9, 27.5, 29.6, 47.9, 47.5, 48.6, 150.8, 29.8, 34.1, 28.0, 15.6, 15.9, 16.2, 14.7, 60.9, 109.5,

19.2。 查阅文献[9-10], 鉴定该化合物为28-羟基-羽扇豆醇, 即白桦醇。

化合物10: 白色针晶(石油醚-乙酸乙酯), EI-MS(*m/z*): 442 [M]<sup>+</sup>, 424, 409, 394, 205, 189, 175, 67, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>。 <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.25(1 H, m, H-3) 3.26(1 H, d, *J*=11.2 Hz, H-24a) 4.14(1 H, d, *J*=10.8 Hz, H-24b) 4.57(1 H, brs, H-29a) 4.69(1 H, brs, H-29b), 1.68, 1.03, 0.95, 0.80, 0.79, 0.76 (each 3H, s, 6×CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: (order C-1 ~ C-30) 38.8, 27.4, 79.0, 41.5, 55.3, 18.3, 34.3, 40.8, 50.4, 37.1, 20.9, 25.1, 37.1, 42.0, 27.9, 35.6, 43.0, 47.7, 48.3, 151.0, 29.7, 39.6, 22.7, 63.1, 15.6, 16.1, 14.5, 17.5, 109.3, 19.3, 查阅文献[11-12], 鉴定化合物10为24-羟基-羽扇豆醇。

#### 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[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 62-95.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 186.
- [3] Ye Guan, Fan Mingsong, Huang Chenggang, et al. Study on chemical constituents from *Ixeris sonchifolia* [J]. *Chin Pharm J*, 2005, 40(21): 1613-1615.
- [4] 朱少晖, 张前军, 等. 鱼眼草化学成分研究[J]. *中药材* 2010, 33(1): 53-55.
- [5] Li Changsong, Yu Hongwei, Li Guoyou, et al. Chemical constituents from the roots of *Dysoxylum densiflorum* [J]. *Chin J of Nat Med* 2010, 8(4): 270-273.
- [6] 孟正木, 何立文. 夏枯草化学成分研究[J]. *中国药科大学学报*, 1995, 26(6): 329-331.
- [7] 杨书慧, 田 瑄. 秀雅杜鹃化学成分的研究[J]. *西北植物学报* 2007, 27(2): 364-370.
- [8] Marizeth L B, Jorge M D, Pedro A P P, et al. Fatty acid esters of triterpenes from *Erythroxylum passerinum* [J]. *J Braz Chem Soc*, 2002, 13(5): 669-673.
- [9] 徐 哲, 赵晓由, 王漪檬, 等. 皂角刺抗肿瘤活性成分的分离鉴定与活性测定[J]. *沈阳药科大学学报*, 2008, 25(2): 108-111.
- [10] 徐 捷, 邓志威, 林文翰, 等. 中国海南红树林植物海漆的化学成分研究[J]. *中草药* 2009, 40(11): 1704-1707.
- [11] Tanaka R, Tabuse M, Matsunaga S. Triterpenes from the stem bark of *Phyllanthus flexuosus* [J]. *Phytochem*, 1988, 27(11): 3563-3567.
- [12] 罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究[J]. *中国药学杂志* 2005, 40(17): 1296-1298.