

蒙药材蓝玉簪龙胆的化学成分研究

宝钢¹, 图诺木拉¹, 朝格巴达拉夫¹, 苏达毕力格¹, 何陈林¹, 敖敦格日乐^{1,2}, 其日格尔^{1,2}, 拉喜那木吉拉^{1,2*}

[1.内蒙古民族大学蒙医药学院, 国家药监局中药(蒙药)质量控制重点实验室, 内蒙古 通辽 028000; 2.蒙医药研发工程教育部重点实验室, 内蒙古 通辽 028000]

摘要:目的 研究蒙药材蓝玉簪龙胆的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型 HPLC 等色谱手段进行分离纯化,并通过波谱数据和理化常数鉴定化合物结构。结果 从蓝玉簪龙胆花中分离得到 10 个化合物,已知化合物分别鉴定为龙胆苦苷(2)、2'-(*o,m*-Dihydroxybenzoyl)sweroside(3)、异荭草素(4)、异荭草素-3'-甲基醚(5)、异牡荆苷(6)、异荭草素-4'-*O*-吡喃葡萄糖苷(7)、异肥皂草苷(8)、熊果酸(9)、 β -谷甾醇(10)。结论 化合物 1 鉴定为新的苜蓿糖苷类化合物,命名为 2,3-二羟基苯甲醇 β -吡喃葡萄糖苷;化合物 10 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 蒙药材; 蓝玉簪龙胆; 哈日-珠勒根-其木格; 化学成分

中图分类号: R285.5 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2023)00-0000-05

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.20221779

引用本文: 宝钢, 图诺木拉, 朝格巴达拉夫, 等. 蒙药材蓝玉簪龙胆的化学成分研究[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(0): 000-000.

Study on Chemical Constituents of Mongolian Medicinal Material *Gentiana Veitchiorum*

BAO Gang¹, TU Nuomula¹, CHAO Gebadalafu¹, SU Dabilige¹, HE Chenlin¹, AO Dungenrile^{1,2}, QI Rigeer^{1,2}, LAXI Namujila^{1,2*}(1.College of Mongolian Medicine, Inner Mongolia Minzu University, NMPA key Laboratory for Quality Control of Traditional Chinese Medicine, Mongolian Medicine, Tongliao 028000, China; 2.Key Laboratory of Mongolian Medicine Research and Development Engineering, Ministry Education, Tongliao 028000, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of Mongolian medicinal material *Gentian veitchiorum*. **METHODS** The chemical components were separated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, and preparative HPLC. Subsequently, the structure of the compound was identified by spectroscopic data and physicochemical constants. **RESULTS** A total of 9 compounds were isolated from *Gentian veitchiorum* flowers, and identified as: gentiopicroside, 2'-(*O,m*-dihydroxybenzoyl) sweroside, isoorientin, isoorientin-3'-methyl ether, isovitexin, isoorientin-4'-*O*-glucopyranoside, isosaponarin, ursolic acid, and β -Sitosterol. **CONCLUSION** Gentiopicroside, named 2, 3-dihydroxybenzyl alcohol β -glucopyranoside, was a new benzyl alcohol glycoside. β -Sitosterol was isolated from this plant for the first time. 【中英文不太对应, 需认真修改润色】

KEYWORDS: Mongolian medicinal materials; *Gentiana veitchiorum*; hari-zhulegen-qimuge; chemical constituents

蒙药材蓝玉簪龙胆为龙胆科 Gentianaceae 多年生草本植物蓝玉簪龙胆 *Gentiana veitchiorum* Hemsl.的干燥花,蒙文名哈日—珠勒根—其木格,又名哈日—邦占^[1]。味涩、苦,性特凉,具有清热,解毒,止咳,利咽喉功效,主治天花。该植物分布于西藏、青海、云南西北部、四川及甘肃等地^[2]。

本课题组前期文献调研发现^[3-4],该植物中主要含有黄酮类、萜类及甾体类等化学成分,具有抗氧化、抗病毒、抗菌及保肝等药理作用。国内外学者对蓝玉簪龙胆其花的化学成分研究较少,活性研究也以粗提物为主。因此,加强蓝玉簪龙胆花化学成分研究,可促进其植物资源的综合利用

与保护,同时也为深入阐明蓝玉簪龙胆花的药效物质基础提供参考。本课题组对蓝玉簪龙胆花 95%乙醇提取物进行化学成分研究,从中分离得到 10 个化合物,已知化合物分别鉴定为龙胆苦苷(2)、2'-(*O,m*-Dihydroxybenzoyl)sweroside(3)、异荭草素(4)、异荭草素-3'-甲基醚(5)、异牡荆苷(6)、异荭草素-4'-*O*-吡喃葡萄糖苷(7)、异肥皂草苷(8)、熊果酸(9)、 β -谷甾醇(10)。化合物 1 为新的苜蓿糖苷类化合物,命名为 2,3-二羟基苯甲醇 β -吡喃葡萄糖苷,化合物 10 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVAIVCE III-500 核磁共振波谱仪(德

基金项目: 内蒙古自治区卫生健康科技计划项目(202202258); 内蒙古自治区 2021 年草原英才项目(CYYC21003)请提供基金项目复印件

作者简介: 宝钢,男,硕士生 E-mail: bbaogang@126.com *通信作者: 拉喜那木吉拉,男,学历?教授 E-mail: namujila@126.com

国布鲁克公司); LC-20AT 型制备液相色谱仪 C₁₈(21.2 mm×250 mm, 10 μm, 100A, 日本岛津制作所); AB SCIEX X500r 高分辨质谱 C₁₈(50 mm×2.1 mm, 1.6 μm, 100 A, 百瑞科技有限公司); 柱色谱硅胶(200~300 目, 青岛海浪硅胶干燥剂有限公司); 葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, 瑞典 Pharmacia 公司); 硅胶预制板(GF254 100 mm×200 mm, 青岛永海硅胶有限公司)。实验所用的色谱甲醇及其它提取分离所用的试剂均为分析纯(天津市大茂化学试剂厂)。

实验所用的蓝玉簪龙胆 *Gentiana veitchiorum* Hemsl.花购自于阜新蒙古族自治县冷背药材店(产地为西藏)。经内蒙古民族大学曹乌吉斯古楞副教授鉴定为龙胆科 Gentianaceae 龙胆属 *Gentiana* 植物蓝玉簪龙胆干燥花, 标本(20201009)存放于内蒙古民族大学蒙医药学院 205 实验室。

2 提取与分离

取蓝玉簪龙胆干燥花 310 g, 用 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液并减压浓缩得到总浸膏 168.9 g。从总浸膏取 30 g 浸膏, 加去离子水 150 ml 进行溶解, 再依次用石油醚、二氯甲烷、正丁醇萃取, 减压浓缩后分别得到石油醚部位(2.7 g)、二氯甲烷部位(2.7 g)、正丁醇部位(24.5 g)。

将正丁醇萃取物, 首先用葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱进行分离, 以甲醇:二氯甲烷(4:1)为洗脱剂进行等度洗脱, 共得到 19 个流分(LZ1~19)。将 LZ10 部分, 经半制备高效液相色谱仪(LD-20AT)进行制备分离, 液相准备条件为, 流动相甲醇:水(0.1~10 min, 15~25%, 10~20 min, 25~45%, 20~30 min, 45~55%, 30~45 min, 55~65%, 45~65 min, 65~75%, 65~85 min, 75~85%)进行梯度洗脱, 检测波长: 274 nm, 柱温: 35 °C, 得到 7 个流分。得到化合物 1(19 mg, $t_R=15.88$), 2(30 mg, $t_R=38.55$)。将 LZ15 部分, 再经半制备 HPLC(LD-20AT)进行制备分离, 液相准备条件为, 流动相甲醇:水(0.1~10 min, 15~25%, 10~20 min, 25~45%, 20~30 min, 45~55%, 30~45 min, 55~65%, 45~65 min, 65~75%, 65~85 min, 75~85%)进行梯度洗脱, 检测波长: 274 nm, 柱温: 35 °C, 得到 13 个流分。得到化合物 3(25 mg, $t_R=40.50$), 4(9.6 mg, $t_R=42.86$), 5(25 mg, $t_R=47.85$), 6(24 mg, $t_R=35.51$), 7(18.2 mg, $t_R=33.40$), 8(26.5 mg, $t_R=34.64$)。

将二氯甲烷萃取物, 首先用葡聚糖凝胶 LH-20

柱色谱进行分离, 以甲醇:二氯甲烷(2:1)为洗脱剂进行等度洗脱, 共得到 8 个流分(LE1~LE8)。将 LE 5 部分, 再经葡聚糖凝胶柱色谱进行分离, 以甲醇:二氯甲烷(8:13)为洗脱剂进行等度洗脱, 得到化合物 9(26 mg)。

将石油醚萃取物, 以石油醚:乙酸乙酯(10:0~0:10)为洗脱剂进行梯度洗脱, 共得到 LS1~LS13 个组分。将组分 LS6 经葡聚糖凝胶 LH-20 凝胶柱色谱进行分离, 以甲醇:二氯甲烷(1:3)为洗脱剂进行等度洗脱, 得到化合物 10(14mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色油状物, (甲醇), ESI-MS m/z : 301.092[M+H]⁺, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 确定分子式为 C₁₃H₁₈O₈, 紫外最大吸收波长: 266nm。¹H-NMR 谱(500 MHz, DMSO-*d*₆)中, 共显示出 18 个质子信号。在低场区 δ9.14(1H, brs), 8.36(1H, brs), 推测为酚羟基信号; 低场区 δ6.70(1H, dd, $J=7.5, 1.0$ Hz)、δ6.60(1H, t, $J=7.5$ Hz)、δ6.84(1H, brd, $J=7.5$ Hz)为一组相互耦合的氢信号, 推测其为 1,2,3-取代苯环上的质子信号, 又因为化学位移小于 7, 结合酚羟基信号, 可知苯环上连有氧原子; 在 δ4.56、4.95 处有分别有宽包峰, 质子数共为 4, 推测为醇羟基信号; δ4.56(1H, d, $J=12.5$ Hz)与 δ4.79(1H, d, $J=12.5$ Hz)为一组相互耦合的氢信号, 推测为连氧亚甲基上的两个氢信号, 且亚甲基周围存在手性基团; 在 δ2.8~4.3 内有 6 个质子信号, 均为连氧碳上的氢信号, 推测结构中存在 1 个糖环。

¹³C-NMR 谱(126 MHz, DMSO-*d*₆)中, 共有 13 个碳信号峰, 其中 6 个芳香碳信号, 7 个脂肪碳信号。结合 DEPT135 实验可知, 存在 2 个仲碳、8 个叔碳、3 个季碳。δ143.2、δ145.3 为苯环中相邻的两个连氧碳信号; 脂肪区 δ102.7, 74.0, 77.2, 70.5, 77.4, 61.5 为 1 组 β-葡萄糖基的碳信号^[5]。另外, 结合氢谱中 δ4.25(1H, d, $J=8.0$ Hz)的糖端基氢耦合常数, 进一步确证了糖端基构型为 β 构型; 此外, δ65.7 推测为连氧的亚甲基信号。

在 ¹H-¹H-COSY 谱中, 显示 2 个自选偶合系统 H15/H16/H17、H1/H2/H3/H4/H5/H6。结合 HMBC 谱中, H-15 与 δ143.2(C-13), 145.3(C-14)及 119.6(C-17)存在相关, H-16 与 125.6(C-12)及 145.3(C-14)存在相关, H-17 与 65.7(C-11), 143.2(C-13)及 114.9(C-15)存在相关, H-11 与 125.6(C-12), 143.2(C-13)

及 119.6(C-17)存在相关, 根据以上信息, 可以解析并确证结构中的片段 A, 见图 1。

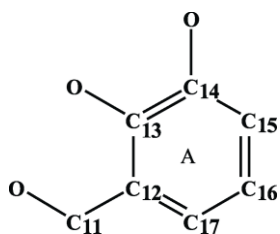


图 1 片段 A 结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of segment A

MBC 谱中: H-1 与 δ 74.0(C-2), 77.2(C-3), 77.4(C-5)及 65.7(C-11)存在相关, H-2 与 102.7(C-1)及 77.2(C-3)存在相关, H-3 与 102.7(C-1)、74.0(C-2)及 70.5(C-4)存在相关, H-4 与 77.2(C-3)及 77.4(C-5)存在相关, H-5 与 77.2(C-3)存在相关, H-6a 与 77.4(C-5)存在相关, H-6b 与 70.5(C-4)存在相关; 另外, H-11 与 102.7(C-1)存在相关。根据以上信息, 确证结构中的片段 B, 且片段 A、B 通过糖苷键相连。见图 2。

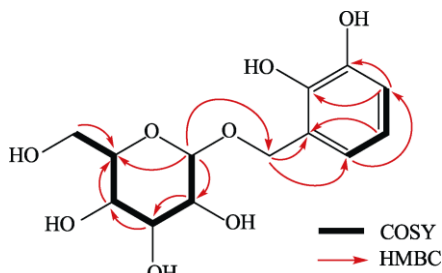


图 2 COSY 和 HMBC 相关图

Fig. 2 Correlation diagram of COSY and HMBC

综合以上分析, 化合物 1 的结构鉴定为 2,3-二羟基苯甲醇 β -吡喃葡萄糖苷, 将其命名为 2,3-二羟基苯甲醇 β -吡喃葡萄糖苷。其数据归属见表 1, 结构见图 3。

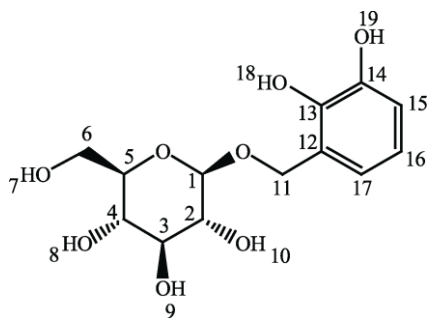


图 3 化合物 1 的结构

Fig. 3 Structure of compound 1

表 1 化合物 1 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 数据(500 MHz 和 126 MHz, DMSO- d_6 , J in Hz) 【表 1 在文中未提及】

Tab. 1 ^1H and ^{13}C NMR data for compound 3(500 and 126 MHz, DMSO- d_6 , J in Hz)

| Position 【中文】 | HSQC 【中文】 | | ^1H - ^1H -COSY Y | HMBC 【中文】 |
|------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------------|-----------------|
| | δ_{H} (J in Hz) | δ_{C} | | |
| 1 | 4.25 (1H, d, $J=8.0$) | 102.7 | H-2 | C-2, 3, 5, 11 |
| 2 | 3.03 (1H, dd, $J=9.0, 8.0$) | 74.0 | H-1, 3 | C-1, 3 |
| 3 | 3.15 (1H, t, $J=9.0$) | 77.2 | H-2, 4 | C-1, 2, 4 |
| 4 | 3.09 (1H, m) | 70.5 | H-3, 5 | C-3, 5 |
| 5 | 3.10 (1H, m) | 77.4 | H-4, 6a | C-3 |
| 6a | 3.47 (1H, dd, $J=11.5, 5.5$) | 61.5 | H-5, 6b | C-5 |
| 6b | 3.70 (1H, brd, $J=11.5$) | | H-6a | C-4 |
| 7, 8, 9, 10 | 4.56、4.95 (4H, brs) | - | - | - |
| 11a | 4.56 (1H, d, $J=12.5$) | 65.7 | H-11b | C-1, 12, 13, 17 |
| 11b | 4.79 (1H, d, $J=12.5$) | | H-11a | C-1, 12, 13, 17 |
| 12 | - | 125.6 | - | - |
| 13 | - | 143.2 | - | - |
| 14 | - | 145.3 | - | - |
| 15 | 6.70 (1H, dd, $J=7.5, 1.0$) | 114.9 | H-16 | C-13, 14, 17 |
| 16 | 6.60 (1H, t, $J=7.5$) | 119.1 | H-15, 17 | C-12, 14 |
| 17 | 6.84 (1H, brd, $J=7.5$) | 119.6 | H-16 | C-11, 13, 15 |
| 18, 19 | 8.36、9.14 (2H, brs) | - | - | - |

化合物 2: 淡黄色无定形粉末(甲醇); ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 7.41 (s, 1H, H-3), 5.71 (ddd, $J=17.2, 10.6, 6.8$ Hz, 1H, H-8), 5.64 (s, 1H, H-6), 5.59(d, $J=3.1$ Hz, 1H, H-1), 5.21(d, $J=7.3$ Hz, 1H, H-10b), 5.19(d, $J=0.7$ Hz, 1H, H-10a), 4.99(d, $J=3.3$ Hz, 2H, H-7), 4.48(d, $J=7.9$ Hz, 1H, H-1'), 3.30(s, 1H, H-9)。 ^{13}C NMR(126 MHz, DMSO- d_6) δ 96.94(C-1), 149.33(C-3), 103.80(C-4), 125.46(C-5), 116.65(C-6), 69.68(C-7), 134.51(C-8), 44.84(C-9), 118.45(C-10), 163.27(C-11), 99.25(C-1'), 73.31(C-2'), 77.84(C-3'), 70.45(C-4'), 77.13(C-5'), 61.60(C-6')。以上数据与文献对照基本一致^[6], 故鉴定化合物 2 为龙胆苦苷。

化合物 3: 黄色无定形粉末(甲醇); ^1H NMR (500 MHz, MeOD) δ 5.49(s, 1H, H-1), 7.26(s, 1H, H-3), 3.31(s, 1H, H-5), 1.64(d, $J=14.2$ Hz, 1H, H-6a), 1.52(ddd, $J=25.9, 12.9, 3.3$ Hz, 1H, H-6b), 4.28(d, $J=9.6$ Hz, 1H, H-7a), 4.00 (d, $J=11.7$ Hz, 1H, H-7b), 5.47-5.37(m, 2H, H-8, H-5'), 2.63 (d, $J=6.9$ Hz, 1H, H-9), 5.29(s, 1H, H-10a), 5.25(d, $J=6.3$ Hz, 1H, H-10b), 5.05 (d,

$J=8.2$ Hz, 1H, H-1'), 5.02(s, 1H, H-2'), 3.51–3.41(m, 3H, H-3', H-4', H-6'a), 3.95(d, $J=11.1$ Hz, 1H, H-6'b), 7.01(d, $J=7.8$ Hz, 1H, H-4''), 6.73(t, $J=8.0$ Hz, 1H, H-5''), 7.31(d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-6''). ^{13}C NMR(126 MHz, MeOD) δ 97.50(C-1), 153.49(C-3), 105.84(C-4), 28.86(C-5), 25.80(C-6), 69.48(C-7), 132.87(C-8), 43.39(C-9), 121.23(C-10), 167.28(C-11), 96.88(C-1'), 78.86(C-2'), 75.23(C-3'), 71.89(C-4'), 75.63(C-5'), 62.70(C-6'), 113.69(C-1''), 151.37(C-2''), 147.24(C-3''), 122.45(C-4''), 120.66(C-5''), 121.23(C-6''), 171.41(C-7''). 以上数据与文献对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 3 为 2'-(*o,m*-Dihydroxybenzoyl)sweroside。

化合物 4: 黄色无定形粉末(甲醇); ^1H NMR(500 MHz, DMSO- d_6) δ 13.58(s, 1H, 5-OH), 7.43(dd, $J=8.3, 2.1$ Hz, 1H, H-6'), 7.40(d, $J=2.0$ Hz, 1H, H-2'), 6.89(d, $J=8.3$ Hz, 1H, H-5'), 6.68(s, 1H, H-3), 6.48(s, 1H, H-8), 4.59(d, $J=9.8$ Hz, 1H, H-1'')。 ^{13}C NMR(126 MHz, DMSO- d_6) δ 163.62(C-2), 102.77(C-3), 181.85(C-4), 160.71(C-5), 108.89(C-6), 163.40(C-7), 93.50(C-8), 156.20(C-9), 103.35(C-10), 121.38(C-1'), 113.28(C-2'), 145.77(C-3'), 149.76(C-4'), 116.05(C-5'), 118.98(C-6'), 73.04(C-1''), 70.18(C-2''), 78.96(C-3''), 70.63(C-4''), 81.60(C-5''), 61.50(C-6'')。以上数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 4 为异荛草素。

化合物 5: 黄色无定形粉末(甲醇); ^1H NMR(500 MHz, DMSO- d_6) δ 13.56(s, 1H, 5-OH), 7.92(d, $J=8.8$ Hz, 1H, H-6'), 7.58–7.52(m, 1H, H-2'), 6.97–6.85(m, 2H, H-5', H-8), 6.52(d, $J=10.5$ Hz, 1H, H-3), 4.90(s, 1H, H-1'')。 ^{13}C NMR(126 MHz, DMSO- d_6) δ 163.48(C-2), 103.15(C-3), 181.97(C-4), 160.71(C-5), 108.96(C-6), 163.81(C-7), 93.73(C-8), 156.31(C-9), 103.27(C-10), 121.43(C-1'), 110.15(C-2'), 148.09(C-3'), 150.86(C-4'), 115.83(C-5'), 120.34(C-6'), 73.13(C-1''), 70.66(C-2''), 79.01(C-3''), 70.23(C-4''), 81.60(C-5''), 61.52(C-6''), 55.98(OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 5 为异荛草素 3'-甲基醚。

化合物 6: 黄色无定形粉末(甲醇); ^1H NMR

(500 MHz, DMSO- d_6) δ 13.51(s, 1H, 5-OH), 8.05(d, $J=8.9$ Hz, 2H, H-2', 6'), 7.19(d, $J=8.9$ Hz, 2H, H-3', 5'), 6.91(s, 1H, H-3), 6.55(s, 1H, H-8), 4.58(d, 1H, H-1'')。 ^{13}C NMR(126 MHz, DMSO- d_6) δ 182.04(C-4), 163.60(C-2), 162.87(C-7), 160.70(C-9), 160.30(C-4'), 156.31(C-5), 128.22(C-2', 6'), 121.13(C-1'), 116.62(C-3', 5'), 109.03(C-6), 103.82(C-10), 103.49(C-3), 93.78(C-8), 81.65(C-5''), 78.97(C-1''), 73.08(C-2''), 70.65(C-3''), 70.20(C-4''), 69.63(C-5''), 61.51(C-6'')。以上数据与文献对照基本一致^[10], 故鉴定化合物 6 为异牡荆苷。

化合物 7: 黄色粉末(甲醇); ^1H NMR(500 MHz, DMSO- d_6) δ 7.31(d, $J=8.6$ Hz, 1H, H-6'), 7.29(s, 1H, H-5'), 7.22(d, $J=8.5$ Hz, 1H, H-2'), 6.47(s, 1H, H-3), 6.36(s, 1H, H-8), 4.89(s, 2H, H-1'''), 4.84(s, 1H, H-1''), 4.16(t, $J=7.7$ Hz, 1H, H-2''), 3.90(d, $J=11.4$ Hz, 1H, H-6''), 3.88(dd, $J=20.1, 11.3$ Hz, 2H, H-6''), 3.53(d, $J=9.0$ Hz, 1H, H-3'''), 3.50(d, $J=1.9$ Hz, 1H, H-3''), 3.48(s, 1H, H-4''), 3.46(s, 1H, H-4''), 3.45(d, $J=1.8$ Hz, 1H, H-5''), 3.42(s, 1H, H-5'')。 ^{13}C NMR(126 MHz, DMSO- d_6) δ 165.34(C-2), 105.10(C-3), 183.99(C-4), 162.14(C-5), 109.33(C-6), 165.22(C-7), 95.48(C-8), 158.72(C-9), 105.35(C-10), 127.00(C-1'), 114.92(C-2'), 148.62(C-3'), 150.12(C-4'), 117.92(C-5'), 119.96(C-6'), 75.39(C-1''), 72.67(C-2''), 82.73(C-3''), 71.91(C-4''), 80.24(C-5''), 63.01(C-6''), 103.19(C-1'''), 74.86(C-2''), 78.51(C-3'''), 71.39(C-4'''), 77.61(C-5'''), 62.54(C-6''')。以上数据与文献对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 7 为异荛草素-4'-O-吡喃葡萄糖苷。

化合物 8: 黄色粉末(甲醇); ^1H NMR(500 MHz, MeOD) δ 7.89(d, $J=8.2$ Hz, 2H, H-2', 6'), 7.23(d, $J=8.4$ Hz, 2H, H-3', 5'), 6.60(s, 1H, H-3), 6.46(s, 1H, H-8), 5.06(d, $J=5.4$ Hz, 1H, H-1'''), 4.23–4.18(m, H-1'')。 ^{13}C NMR(126 MHz, MeOD) δ 183.53(C-1), 165.17(C-2), 104.99(C-3), 184.06(C-4), 162.20(C-5), 109.40(C-6), 165.47(C-7), 95.47(C-8), 158.77(C-9), 105.37(C-10), 126.06(C-1'), 129.31(C-2', C-6'), 118.16(C-3', C-5'), 162.17(C-4'), 75.39(C-1''), 71.92(C-2''), 80.25(C-3''), 71.43(C-4''), 82.74(C-5''),

63.02 (C-6^{''}), 101.80(C-1^{'''}), 74.93(C-2^{'''}), 78.05(C-3^{'''}), 72.69(C-4^{'''}), 78.43(C-5^{'''}), 62.63(C-6^{'''})。以上数据与文献对照基本一致^[12],故鉴定化合物 8 为异肥皂草苷。

化合物 9: 白色粉末(甲醇); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ0.67(s, 3H, H-24), 0.75(s, 3H, H-25), 0.81(d, *J*=6.4 Hz, 3H, H-29), 0.87(d, *J*=3.3 Hz, 3H, H-30), 0.91(s, 3H, H-26), 1.04(s, 3H, H-27), 3.00(dt, *J*=9.6, 4.8 Hz, 1H, H-3), 5.14(dt, *J*=14.7, 2.9 Hz, 1H, H-12)。¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ36.51(C-1), 26.97(C-2), 76.81(C-3), 38.21(C-4), 54.76(C-5), 17.98(C-6), 32.69(C-7), 39.09(C-8), 46.99(C-9), 38.48(C-10), 23.25(C-11), 124.56(C-12), 138.18 (C-13), 41.63(C-14), 28.24(C-15), 23.79(C-16), 46.81(C-17), 52.36(C-18), 38.36(C-19), 38.41(C-20), 30.16(C-21), 36.30(C-22), 27.52(C-23), 15.21(C-24), 16.06(C-25), 17.00(C-26), 22.83(C-27), 178.26(C-28), 16.90(C-29), 21.06(C-30)。以上数据与文献对照基本一致^[13],故鉴定化合物 9 为熊果酸。

化合物 10: 白色粉末(氯仿); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.40–5.34(m, 1H, H-6), 3.57–3.49(m, 1H, H-3), 1.01(s, 3H, H-18), 0.92(d, *J*= 3.2 Hz, 3H, H-21), 0.86–0.84(m, 3H, H-29), 0.84–0.79(m, 6H, H-26, H-27), 0.69(s, 3H H-19)。¹³C NMR(126 MHz, CDCl₃) δ37.46(C-1), 31.86(C-2), 72.03(C-3), 42.50(C-4), 140.97(C-5), 121.94(C-6), 32.13(C-7), 32.11(C-8), 50.34(C-9), 36.72(C-10), 21.29(C-11), 39.98(C-12), 42.53(C-13), 56.98(C-14), 24.52(C-15), 28.46(C-16), 56.26(C-17), 12.20(C-18), 20.01(C-19), 36.36(C-20), 18.99(C-21), 34.15(C-22), 23.27(C-23), 46.04(C-24), 29.36(C-25), 19.61(C-26), 19.25(C-27), 26.27(C-28), 12.07(C-29)。以上数据与文献对照基本一致^[14],故鉴定化合物 10 为 β-谷甾醇。

4 讨论

本实验对蓝玉簪龙胆花 95%乙醇提取物进行化学成分研究,共分离得到 10 个化合物,1 个苜蓿醇糖苷类化合物、2 个三萜类化合物、2 个环稀醚萜苷类化合物以及 5 个黄酮苷类化合物。其中,化合物 1 为新化合物,化合物 10 为首次从该植物中分离得到,进一步丰富了蓝玉簪龙胆的化学成

分类型,为后续药效物质基础研究奠定了基础,并对龙胆属其他植物的研究和开发利用提供了一定的参考。该结果与蓝玉簪龙胆的其它部位对比,虽然具体化学成分在结构上有所不同,但化合物种类趋于一致,以黄酮类、三萜类为主,含部分环稀醚萜苷类及苜蓿醇糖苷类等。根据文献报道,分离得到的化合物具有较好的生物活性,其中分离得到三萜类成分熊果酸和 β-谷甾醇的含有量明显高于其他化合物,熊果酸具有调血脂、抗炎、抗癌、抗氧化、保护心脏、肝脏、抗骨骼肌萎缩、抗病毒等众多的生物活性^[15]。从该植物中首次分离得到的 β-谷甾醇目前已成为医学领域的研究热点^[16],它具有降胆固醇、降血糖、抗氧化、抗炎、抑菌和类激素功能等多种生物活性,因此具有很好的临床应用前景。异荭草素、异荭草素-3'-甲基醚、异牡荆苷、异荭草素-4'-O-吡喃葡萄糖苷、异肥皂草苷等黄酮类成分均具有抗癌、抗菌及抗氧化活性^[17]。龙胆苦苷对类风湿关节炎起到很好地治疗作用,其机制可能与其抗炎、抑制滑膜成纤维细胞异常增殖等作用相关^[18]。

目前,珠勒根-其木格类植物多局限于民族用药,药效物质基础及作用机制的研究不够深入。因此,为了进一步资源综合开发其药用价值,有必要进一步加强珠勒根-其木格类植物的基础和临床应用研究。

REFERENCES

- [1] 罗布桑. 蒙药学家罗布桑学术著作大成[M]. 赤峰: 内蒙古科技技术出版社, 2011: 1287-1292, 1296-1298.
- [2] 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: 62-90.
- [3] ZOU Q Y, LIANG J, LIAO X, et al. Chemical constituents from the whole plants of *Gentiana veitchiorum*[J]. West China J Pharm Sci(华西药学期刊), 2010, 25(5): 512-514.
- [4] BAO G, TU N, XI G, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Juglans-Juglans-Juglans*[J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2022, 44(8): 2587-2594.
- [5] 杨俊山, 马国需. 分析化学手册(第三版, 7B)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 917-918.
- [6] ZHU T F, LI P, HU J J, et al. A new secoiridoid glycoside from *Picrorhiza scrophulariiflora*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2013, 44(23): 3260-3263.
- [7] TAN R X, WOLFENDER J L, MA W G, et al. Secoiridoids and antifungal aromatic acids from *Gentiana algida*[J]. Phytochemistry, 1996, 41(1): 111-116.
- [8] LI S, WAN C X, YUAN M H, et al. Study on flavonoid glycosides from *Gentiana veitchiorum*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2016, 47(15): 2597-2600.

- [9] YANG H P, QUE S, WU X D, et al. Studies on glycosides from *Gentiana veitchiorum*[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2008, 33(21): 2505-2507.
- [10] REN Y J, CAO Y G, ZENG M N, et al. Chemical constituents from the stems and leaves of *Dioscorea opposita* Thunb[J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志), 2021, 56(12): 963-970.
- [11] ÇALIŞ I, BIRINCIOĞLU S S, KİRMİZİBEKMEZ H, et al. Secondary metabolites from *Asphodelus aestivus*[J]. Zeitschrift Für Naturforschung B, 2006, 61(10): 1304-1310.
- [12] YAMADA S, KAKUDA R, YAOITA Y, et al. A new flavone C-glycoside from *Gentiana lutea*[J]. Nat Med, 2005, 59(4): 189-192.
- [13] ZHANG Z X, WANG Y F, ZHANG Y, et al. Study on the chemical constituents of *Agriolimnax agrestis*(II)[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2022, 34(1): 63-69.
- [14] SHE L, LIU Y, PAN J, et al. Chemical constituents of *Fallopia denticulata* root[J]. J Chin Med Mater(中药材), 2021, 44(9): 2110-2113.
- [15] TIAN C F, GUO Y F, SHANG J Q, et al. Research progress on biological activity of ursolic acid[J]. Chin J Food Hyg(中国食品卫生杂志), 2022, 34(6): 1361-1365.
- [16] CHEN Y P, XIE T, ZHANG H, et al. Physiological functions of β -sitosterol and advances of its application in animal production[J]. Chin J Animal Nutr(动物营养学报), 2022, 34(5): 2721-2731.
- [17] SUN X G, ZHANG J, PANG X, et al. Advances in metabolism of natural flavonoid glycosides[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2020, 51(11): 3078-3089.
- [18] LI P H, LIU W, WANG A H, et al. Research progress on mechanism of gentiopicroside in treatment of rheumatoid arthritis[J]. Chin Arch Tradit Chin Med(中华中医药学刊), 2023, 41(2): 154-157, 273.

收稿日期: 2022-07-03
(本文责编: 蔡珊珊)