

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201703041

引文格式: 黄飞燕, 吴健君, 张应红, 等. 西南獐芽菜中一个新的裂环烯醚萜苷 [J]. 广西植物, 2018, 38(4):441-443
HUANG FY, WU JJ, ZHANG YH, et al. A new secoiridoid glycoside from *Swertia cincta* [J]. *Guihaia*, 2018, 38(4):441-443

西南獐芽菜中一个新的裂环烯醚萜苷

黄飞燕^{1,2}, 吴健君², 张应红¹, 唐荣平¹, 李干鹏^{2*}

(1. 滇西科技师范学院, 云南 临沧 677000; 2. 民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室, 云南民族大学, 昆明 650500)

摘要: 为研究西南獐芽菜中的水溶性化学成分, 该研究将西南獐芽菜 80% 甲醇提取物经二氯甲烷萃取后, 水溶部分通过柱色谱及高效液相制备色谱分离纯化, 结合波谱分析鉴定结构。结果表明: 从西南獐芽菜甲醇提取物中分离并鉴定得到了一个新裂环烯醚萜苷, 命名为西南獐芽菜内酯 C。

关键词: 西南獐芽菜, 裂环烯醚萜, 西南獐芽菜内酯 C, 高效液相色谱

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2018)04-0441-03

A new secoiridoid glycoside from *Swertia cincta*

HUANG Feiyan^{1,2}, WU Jianjun², ZHANG Yinghong¹,
TANG Rongping¹, LI Ganpeng^{2*}

(1. *Dianxi Science and Technology Normal University*, Lincang 677000, Yunnan, China; 2. *Laboratory of Ethnic Medicine Resources Chemistry, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Yunnan University of Nationalities*, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to study the water-soluble chemical constituents of *Swertia cincta*. The 80% MeOH extract of *S. cincta* was successively partitioned with dichloromethane. And water soluble fraction was separated and purified by column chromatography and high performance liquid chromatography, in combination of the structure accredited by spectroscopic analysis. A new secoiridoid glycoside separated from the methanolic extract out of *S. cincta*, named swertiacincside C.

Key words: *Swertia cincta*, secoiridoid glycoside, swertiacincside C, HPLC

西南獐芽菜为龙胆科獐芽菜属植物, 多分布于云南、贵州、四川等地(何廷农, 1988), 具有清热解毒、利胆退黄的功效(耿家玲等, 2012)。西南獐芽菜含有大量的裂环烯醚萜类成分(纪兰菊等, 2004)。活性测试证实裂环烯醚萜类化合物多具有抑制 HBV 病毒作用, Jie et al(2015)从该植物中

分离得到 5 个新裂环烯醚萜类化合物, 其中 swericinctosides A、9-*epi* swertiamarin、4"-*O*-acetyl swertianoside E 对乙型肝炎病毒表面抗原(HBsAg)有一定的抑制作用。在前期的研究中, 本课题组从西南獐芽菜水溶性部分中已经分离得到多个环烯醚萜类化合物(Yang et al, 2012; 李干鹏等, 2011;

收稿日期: 2017-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(21262048); 云南省教育厅科学研究基金(2014Y529) [Supported by the National Natural Science Foundation of China (21262048); Fund for Science Research of Yunnan Provincial Education Department (2014Y529)]。

作者简介: 黄飞燕(1984-), 男, 湖南郴州人, 讲师, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学, (E-mail) feiyanhuang520@126.com。

* 通信作者: 李干鹏, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然药物化学研究, (E-mail) ganpeng_li@sina.com。

Huang et al, 2014)。在对西南獐牙菜的进一步研究中,采用高效液相色谱制备技术从该植物水溶成分中分离并鉴定得到一个新的裂环烯醚萜苷,命名为西南獐牙菜内酯 C。其结构见图 1。

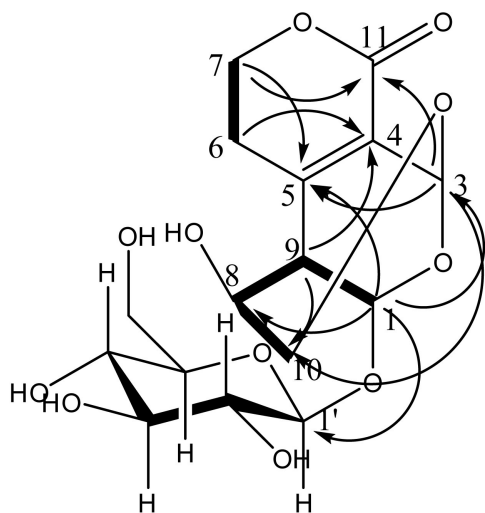


图 1 化合物 1 的结构及关键的¹H,¹H-COSY、HMBC 相关

Fig. 1 ¹H,¹H-COSY (bold line) and HMBC (full-line arrows) correlations for Compound 1

1 仪器与材料

PE-241 旋光仪(美国 PE); Shimadzu UV-2401 紫外可见分光光度计(日本岛津); Shimadzu IR-435 型红外光谱仪(日本岛津); API QSTAR Pulsar 液相色谱/四极杆/飞行时间串联质谱仪(美国 PE); Bruker AV-400 III 核磁共振仪(德国布鲁克); 安捷伦 LC-1100 液相色谱仪(美国安捷伦); MCI、大孔树脂(日本三菱)。

西南獐牙菜植物样品采自云南省玉溪新平县哀牢山,经云南省中医学院杨礼攀博士鉴定为西南獐牙菜(*Swertia cincta*),植物标本存于云南民族大学民族药资源化学国家民委—教育部重点实验室标本室(标本号:0601007)。

2 提取与分离

常温阴干的西南獐牙菜全草 5.0 kg 粉碎后,先

用 80% 的甲醇低温超声提取,共 10 次,每次 4 h,提取液过滤、浓缩合并得棕色浸膏约 800 g;然后加水搅拌至悬浮状,用二氯甲烷多次萃取。水相部分浓缩后经 MCI 脱色后合并,经大孔树脂脱糖洗脱,得到水(100%)部分 156 g、甲醇(70%)部分 273 g、甲醇(100%)部分 45 g;取水部分浸膏 45 g 用 HPLC 制备(制备色谱柱为 XDB-C₁₈(21.2 mm × 250 mm);进样量为 250 μL;洗脱剂为 V_{甲醇}/V_水 = 35/65(滴加 3 滴甲酸);流速为 8 mL · min⁻¹得到 Fr. 1-Fr. 5,再用艾杰尔半制备柱(Venusil XBP-C₁₈ 10 mm × 250 mm);进样量为 10 μL;洗脱剂为 V_{甲醇}/V_水 = 8/92;流速为 2 mL · min⁻¹对其中的 Fr. 1 进行纯化制备,得到化合物 1(11 mg)。

3 结构鉴定与分析

化合物 1 无色固体(MeOH), mp 145 ~ 148 °C。[α]_D¹⁹ -8° (c 0.070, MeOH)。ESI⁻-MS *m/z* = 425 (M + Cl), HR-ESI-MS *m/z* = 425. 0850 (C₁₆H₂₂O₁₁Cl), 推测分子式为 C₁₆H₂₂O₁₁, IR(KBr) cm⁻¹: 3431 (-OH), 1624 (C=O), UV 中 λ_{max} = 203 nm。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 1。从表 1 可以看出,¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 中显示分子结构中含有 4 个亚甲基、9 个次甲基和 3 个季碳,¹³C-NMR 谱中低场区碳信号 δ 161.2 提示化合物结构中存在一个内酯羰基,烯碳信号 δ 157.3, 122.4 可推断化合物结构中存在一个 C=C。

分析化合物的¹H-NMR, 质子信号 δ 2.95 ~ 84.32 之间有特征的葡萄糖基信号,结合¹³C-NMR 中 898.1, 73.1, 76.5, 69.9, 76.9, 60.9 等数据进一步确定,化合物经酸水解分析确认苷元为 D-葡萄糖,苷元端基质子偶合常数为 8.0 Hz,可确定糖的相对构型为 beta 构型。¹H,¹H-COSY 谱中可以看出 C-H (9) 与 C-H (8)、C-H (1) 相连,C-H (8) 与 CH₂(10) 相连,CH₂(6) 与 CH₂(7) 相连。结合 ¹³C-NMR 及 ¹H-NMR 谱可以看出 8 位的碳有一个 -OH 取代。HMBC 谱表明 H-1 与 C-1' 相关,表明苷元连在 C-1 上,H-1 与 C-3 相关可得知 C-1 与 C-3 之间通过 O 相连,同时 H-1 还与 C-5、C-8 相关,

表 1 化合物 1 的 ^1H NMR (400 MHz),
 ^{13}C NMR (100 MHz) 数据 (DMSO- d_6)

Table 1 ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C NMR (100 MHz)
data for Compound 1 (in DMSO- d_6)

碳位 Position	δ_c (mult.)	δ_H (mult, J, Hz)
1	93.5	5.77(1H, d=8.0 Hz)
3	88.4	5.66(1H, s)
4	122.4	
5	157.3	
6	27.4	2.85(1H, ddd, 12.8, 8.2, 4.4Hz) 2.60(1H, ddd, 12.8, 7.8, 5.6Hz)
7	66.1	4.45(2H, br dd, 12.4, 6.4Hz)
8	65.8	3.95(1H, m)
9	49.0	2.99(1H, d, 5.6Hz)
10	68.2	3.66(1H, d, 3.6Hz) 3.57(1H, d, 9.6Hz)
11	161.2	
1'	98.1	4.32(1H, d, 8.0Hz)
2'	73.1	2.85~2.90b
3'	76.5	2.95~3.20b
4'	69.9	2.95~3.20b
5'	76.9	2.95~3.20b
6'	60.9	3.70(1H, dd, 12.0, 9.2Hz) 3.43(1H, dd, 12.0, 6.0Hz)

H-3 与 C-10、C-5、C-11, H-6 与 C-4 有相关性; H-7 与 C-11、C-5 相关, 可推测化合物结构中可能存在六元内酯结构, H-9 与 C-4、C-10 存在联系, 相关核磁共振波谱数据与化合物 swertiaincinosides B (Jie et al, 2015)、sweitiapajaposide A (Masao et al, 2005)、sweitiapajaposide C (Masafumi et al, 2008) 进行比对后推测该化合物为裂环烯醚萜苷, 结合 H-3 与 C-10 的相关性可推导 C-H (3) 与 CH_2 (10) 之间通过 O 相连形成七元氧杂环。

4 结论

依据化合物的结构解析见图 1, 通过查询国内外文献以及数据库均未见有相关的报道。因此, 确定该化合物为新化合物, 命名为西南獐芽菜内酯 C。

参考文献:

- GENG JL, GENG CA, CHEN JJ, 2012. Chemical constituents of *Swertia cincta* [J]. Nat Prod Res Dev, 24(1): 42-46. [耿家玲, 耿长安, 陈纪军, 2012. 西南獐芽菜化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 24(1): 42-46.]
- HE TL, 1988. Flora Republicae Popularis Sinicae [M]. Beijing: Science Press, 62: 408. [何廷农, 1988. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 62: 408.]
- HUANG FY, WU JJ, LI GP, 2014. A new secoiridoid glycoside from *Swertia cincta* [J]. Chin Herb Med, 6(1): 73-75.
- JI LJ, BAO Y, SUN HF, et al, 2004. Determination of active constituents in fifteen species *Swertia* of genus by high performance liquid chromatography [J]. Acta Bot Boreal-Occident Sin, (7): 1298-1302. [纪兰菊, 保怡, 孙洪发, 等, 2004. 15 种獐芽菜属植物中主要药用成分的高效液相色谱分析 [J]. 西北植物学报, (7): 1298-1302.]
- JIE XX, GENG CA, CHEN JJ, et al, 2015. Five new secoiridoid glycosides and one unusual lactonic enol ketone with anti-HBV activity from *Swertia cincta* [J]. Fitoterapia, 102: 96-101.
- LI GP, ZENG SW, HUANG FY, et al, 2011. Studies on chemical constituents in *Swertia cincta* Burk (I) [J]. J Yunnan Univ Nat (Nat Sci Ed), (5): 350-352. [李干鹏, 曾思为, 黄飞燕, 等, 2011. 西南獐芽菜化学成分研究 I [J]. 云南民族大学学报 (自然科学版), (5): 350-352.]
- MASAO K, RIE K, MASAFUMI K, et al, 2005. Secoiridoid glycosides from *Gentiana scabra* [J]. J Nat Prod, 68(5): 751-753.
- MASAFUMI K, RIE K, YAKUDA Y, et al, 2008. New secoiridoid glycosides from *Swertia japonica* [J]. Helv Chim Acta, 91: 1236-1243.
- YANG J, HUANG FY, LI GP, et al, 2012. Three new iridoid compounds from *Swertia cincta* Burkill [J]. Heterocycles, (11): 2775-2780.