

辐花肋柱花的吡酮成分*

孙洪发 丁经业 胡伯林 樊淑芬

(中国科学院西北高原生物研究所)

魏全嘉

(青海医学院中医系)

从龙胆科植物辐花肋柱花甲醇提取物的氯仿萃取部位中,经硅胶柱层析,分得6种吡酮成分。经紫外光谱、红外光谱、 ^1H 核磁共振谱、质谱分析,并与已知样品比较,分别鉴定为1-羟基-3,5-二甲氧基吡酮(I),1,8-二羟基-3,4,5-三甲氧基吡酮(II),1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮(III),1,3-二羟基-4,7-二甲氧基吡酮(IV),1,3,8-三羟基-4,5-二甲氧基吡酮(V)和8-羟基-1,3,5-三甲氧基吡酮(VI)。

辐花肋柱花(*Lomatogonium rotatum* (L.) Fries ex Num)为龙胆科(*Gentianaceae*)植物,其化学成分迄今未见报道。该属其它种的化学成分仅有一种治疗肝胆疾病的蒙药*Lomatogonium carinthiacum* (Wulfen) Rechb., Syn. *Pleurogyne carinthiacum* (Wulfen) G. Don. 曾由 Daniel Schaufelberger 等报道过含吡酮、黄酮及单萜甙成分。

辐花肋柱花经甲醇提取,提取物的氯仿萃取物经硅胶柱层析分离,以石油醚-醋酸乙酯洗脱,依次得结晶化合物I-VI。

化合物I-VI与三氯化铁呈正反应,示为酚类化合物。紫外光谱在230—340nm间有3个强吸收谱带,340—400nm间有第4个弱谱带;红外光谱 $1655-1645\text{cm}^{-1}$ 具共轭羰基吸收,在 $1610-1580$ 、 $1500-1480\text{cm}^{-1}$ 附近均有苯环的特征吸收。证明这些化合物均为吡酮类化合物。

化合物I,熔点 173°C , $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。光谱分析数据与已知化合物1-羟基-3,5-二甲氧基吡酮数据一致。混合熔点不下降。

化合物II,熔点 230°C , $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$ 。光谱分析证明其与 Marcel Massias 等报道的1,8-二羟基-3,4,5-三甲氧基吡酮一致。

化合物III,熔点 190°C , $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。光谱分析数据与已知样品1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮数据一致。混合熔点不下降。

化合物IV, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$, $[\text{M}^+288]$,光谱分析证明其与 G. H. Stout 等报道的1,3-二羟基-4,7-二甲氧基吡酮数据一致。

化合物V, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$, $[\text{M}^+304]$ 。光谱分析证明其与 K. R. Markhan 报道的1,3,8-

* 承蒙中国科学院西北高原生物研究所植物室刘尚武同志鉴定植物标本,特致谢。

本文1985年8月17日收到。

三羟基-4,5-二甲氧基吡酮数据一致。

化合物VI, 熔点 210°C, $C_{16}H_{14}O_6$, $[M^+302]$ 。其光谱分析数据与已知样品 8-羟基-1,3,5-三甲氧基吡酮数据一致。混合熔点不下降。

实 验 部 分

熔点用 Mettler FP-5 型熔点测定仪测定, 未经校正; 紫外光谱用 PEK-402 型紫外光谱仪测定; 红外光谱用 IR-450 型红外光谱仪测定, 1H 核磁共振谱用 FX-100 型和 FT-80 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; 质谱用 D-100 和 D-300 型质谱仪测定。

柱层析硅胶系浙江省临海县桥头化工厂产商业柱层析硅胶。

1. 提取分离

实验样品系 1982 年 10 月采自青海省大通县宝库公社, 物候期为花后期和初果期。

新鲜材料 1000 克, 切碎, 加入 5 倍量甲醇回流提取 3 次, 每次 6 小时, 合并提取液, 回收甲醇至稠膏状, 添加约 5 倍量水, 水溶液以氯仿萃取若干次, 至氯仿层基本无色止, 合并氯仿萃取液, 回收氯仿得稠膏, 备用。

氯仿萃取稠膏 8 克, 干法上硅胶柱, 石油醚-醋酸乙酯 (9:1, 8:2) 洗脱, 依次得吡酮 I-VI。I, VI 为主要成分, 其余为少量。

2. 结构分析

1-羟基-3,5-二甲氧基吡酮

95% 乙醇中重结晶得黄色针状结晶, 元素分析: $C_{15}H_{12}O_5$, 计算值 (%): C, 66.17, H, 4.41; 实验值 (%): C, 65.92, H, 4.62。FeCl₃ 反应 (+)。紫外光谱 λ_{Max}^{MeOH} nm: 245, 259 (肩), 269 (肩), 307, 353。红外光谱 ν_{Max}^{KBr} cm⁻¹: 2920, 2850, 1663, 1609, 1574, 1493, 1290, 1158, 1102, 958, 803。 1H 核磁共振谱 (CDCl₃) δ : 12.76 (1H, s., C₁-OH), 7.80 (1H, q., J=6.2, 3.3H₂C₈-H), 7.28-7.20 (2H, m., C₆, C₇-H), 6.55 (1H, d., J=2.5Hz, C₄-H), 6.36 (1H, d., J=2.5Hz, C₂-H), 4.03, 3.90 (各 3H, 均 s., 2×OCH₃)。以上数据均与已知吡酮 1-羟基-3,5-二甲氧基吡酮一致。

1,8-二羟基-3,4,5,三-甲氧基吡酮

95% 乙醇中重结晶为黄色针状结晶, FeCl₃ 反应 (+)。紫外光谱 λ_{Max}^{MeOH} nm: 228, 255, 276, 348; $\lambda_{Max}^{MeCH+AlCl_3}$ nm: 225, 274, 287, 390; $\lambda_{Max}^{MeCH+AlCl_3+HCl}$ nm: 226, 275, 286, 390; $\lambda_{Max}^{MeOH+NaOAc}$ nm: 230, 256, 276, 349。 1H 核磁共振谱 δ [(CD₃)₂SO]: 11.67, 11.14 (各 1H, s., C₁, C₈-OH), 7.44 (1H, d., J=8.8Hz, C₆-H), 6.70 (1H, d., J=8.8Hz, C₇-H), 6.56 (1H, s., C₂-H), 3.92, 3.88, 3.80 (各 3H, s., 3×OCH₃)。质谱 m/e: 318 (M⁺, 相应于 C₁₆H₁₄O₇), 303 (M⁺-CH₃), 288 (M⁺-2Me), 275 (M⁺-Me-CO), 273 (M⁺-3Me), 159 (M⁺⁺)。红外光谱 ν_{Max}^{KBr} cm⁻¹: 2920, 2850 (C-H), 1663, 1629, 1609, 1575, 1493, 1256, 1051, 821。

1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮

95% 乙醇中重结晶, 得黄色针状结晶, FeCl₃ 呈正反应。紫外光谱 λ_{Max}^{MeOH} nm: 238, 264, 312, 331。红外光谱 ν_{Max}^{KBr} cm⁻¹: 1665, 1635, 1602, 1570, 1500。 1H 核磁共振谱 δ (CDCl₃):

12.08, 11.94 (各 1H, S., C₁、C₈-OH), 7.25(1H, d., J=9Hz, C₆-H), 6.82(1H, d., J=9Hz, C₅-H), 6.36(1H, d., J=2.5Hz, C₄-H), 6.29(1H, d., J=2.5Hz, C₂-H), 3.94, 3.89 (各 3H, S., 2×OCH₃)。质谱 m/e: 288(M⁺, 相应于 C₁₅H₁₂O₆), 273(M⁺-Me), 259(M⁺-CO-H), 245(M⁺-Me-CO), 144(M⁺⁺)。以上数据与已知吡酮 1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮数据一致。

1, 3-二羟基-4, 7-二甲氧基吡酮

95% 乙醇中重结晶, 得黄色针状结晶, FeCl₃ 反应(+)。紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 232, 264, 314, 375; $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 231, 280, 332, 435; $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm: 231, 279, 330, 430; $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 231, 275, 343, 390。¹H 核磁共振谱 $\delta[(\text{CD})_2\text{SO}]$: 12.50(1H, S., C₁-OH), 10.83(1H, S., C₃-OH), 7.66—7.36(3H, m., C₅、C₆、C₈-H), 6.25(1H, S., C₂-H), 3.86, 3.80 (各 1H, S., 2×OCH₃), 质谱 m/e: 288(M⁺, 相应于 C₁₅H₁₂O₆), 273(M⁺-CH₃), 245(M⁺-CH₃-CO), 144(M⁺⁺)。红外光谱 $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300, 2920, 2840, 1644, 1610, 1579, 1489, 1280, 1156, 818。

1, 3, 8-三羟基-4, 5-二甲氧基吡酮

95% 乙醇中重结晶, 得黄色针状结晶, FeCl₃ 反应(+)。紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 227, 253, 277, 360; $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 228, 273, 288, 398; $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm: 225, 273, 287, 395; $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 237, 247 (肩), 280, 375。红外光谱 $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3380, 2945, 2845, 1675, 1638, 1613, 1579, 1500, 1318, 1288, 1233, 1202, 1168, 1102, 1070, 1050, 956, 930, 831, 819, 805。¹H 核磁共振谱 $\delta[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$: 11.51, 11.22 (各 1H, S., C₁、C₈-OH), 10.99 (1H-, S., C₃-OH), 7.43(1H, d., J=9Hz, C₆-H), 6.68(1H, d., J=9Hz, C₇-H), 6.27(1H, S., C₂-H), 3.91, 3.83 (各 3H, S., 2×OCH₃)。质谱 m/e: 304(M⁺, 相应于 C₁₅H₁₂O₇), 289(M⁺-CH₃), 274(M⁺-2Me), 273(M⁺-2Me-H), 261(M⁺-Me-CO), 150(M⁺⁺)。

8-羟基-1, 3, 5-三甲氧基吡酮

95% 乙醇中重结晶, 得淡黄色针状结晶。元素分析: C₁₆H₁₄O₆, 计算值%: C, 63.58, H, 4.64; 实验值%: C, 63.65, H, 4.72。FeCl₃ 反应(+)。紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 251, 274, 329, 380。红外光谱 $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2910, 2840, 1655, 1615, 1583, 1490, 1367, 1308, 1296, 1265, 1155, 830, 810。¹H 核磁共振谱 $\delta(\text{CDCl}_3)$: 13.12(1H, S., C₈-OH), 7.19(1H, d., J=9Hz, C₆-H), 6.71(1H, d., J=9Hz, C₇-H), 6.48(1H, d., J=2.5Hz, C₄-H), 6.33(1H, d., J=2.5Hz, C₂-H), 3.97(6H, S., C₃、C₁-OCH₃), 3.88(3H, S., C₅-OCH₃)。质谱 M/e: 302 (M⁺, 相应于 C₁₆H₁₄O₆), 287(M⁺-Me), 286(M⁺-Me-H), 283(M⁺-H₂O-H), 258(M⁺-Me-H-CO), 151(M⁺⁺)。以上数据与已知样品 8-羟基-1, 3, 5-三甲氧基吡酮数据一致。

参 考 文 献

- 孙洪发、丁经业, 1981, 川西獐牙菜 (*Swertia mussootii* Franch.) 中吡酮成分的分离与鉴定, 植物学报 23(6): 464—468。
Schaufelberger, D. and Hostettmann K., 1984, Flavonoid glycosides and a bitter principle from *Lomatogonium carinthiacum*. *Phytochemistry* 23(4): 787—789。
Massias, M., Carbonnier J. and D. Molho, 1981, Xanthones and C-Glucosylflavones from *gentiana corymbifera*. *Phytochemistry* 20(7): 1577—1578。
Markham, K. R., 1965, Gentian Pigments-III. Penta-oxygenated Xanthones from *Gentiana bellidifolia*. *Tetrahedron* 21: 3687—3695。
Stout, G. H., Christensen E. N., Balkenhol W. J. and K. L. Stevens, 1969, Xanthones of the Gentianaceae-II, *Fr-*

XANTHONE CONSTITUENTS FROM *LOMATOGONIUM ROTATUM*

Sun Hongfa Ding Jinye Hu Beling Fan Shufen

(Northwest Plateau Institute of Biology, Academia Sinica)

Wei Quanjia

(Department of Traditional Chinese Medicine, Qinghai Medical College)

Six xanthenes have been isolated from methyl alcohol extraction of *Lomatogonium rotatum* (L.) Fries ex Num, by means of column chromatography on silica gel. Their structures have been identified as 1-hydroxy-3,5-dimethoxyxanthone (I); 1,8-dihydroxy-3,4,5-trimethoxyxanthone (II); 1,8-dihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone (III); 1,3-dihydroxy-4,7-dimethoxyxanthone (IV); 1,3,8-trihydroxy-4,5-dimethoxyxanthone (V) and 8-hydroxy-1,3,5-trimethoxyxanthone (VI) on the basis of UV, IR, ¹H-NMR and MS analyses, as well as on the comparison with the authentic samples.