

## 皱边喉毛花的吡酮成分\*

孙洪发 樊淑芬 丁经业 胡伯林 张晓峰

(中国科学院西北高原生物研究所)

从龙胆科植物皱边喉毛花 (*Comastoma polycladum*) 甲醇提取物的脂溶性部位中, 经硅胶柱层析, 分得4种吡酮成分。经紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱分析, 其结构分别鉴定为1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基吡酮 (I); 1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (II); 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮 (III) 和1, 8-二羟基-3, 5, 7-三甲氧基吡酮 (IV), 其中IV为一新天然产吡酮。

皱边喉毛花 [*Comastoma polycladum* (Diels et Gilg) T. N. Ho] 为龙胆科喉毛花属植物, 其化学成分未见报道。本种在青藏高原分布广, 资源丰富, 为探讨其开发前景和为龙胆科植物的化学分类积累资料, 我们对其化学成分作了初步研究, 现报道如下。

植物鲜草甲醇提取物的二氯甲烷萃取部位, 经硅胶柱层析, 得到4种黄色针状结晶 (I-IV)。根据其紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱分析, 证明均为吡酮成分。

化合物 I, 熔点 186°C, 其紫外光谱、红外光谱与已知样品 1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基吡酮图谱完全一致。混合熔点不下降。

化合物 II, 熔点 189°C, 其紫外光谱、红外光谱与已知样品 1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮完全一致。混合熔点不下降。

化合物 III, 熔点 159°C, 其紫外光谱、红外光谱与已知样品 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮完全一致。混合熔点不下降。

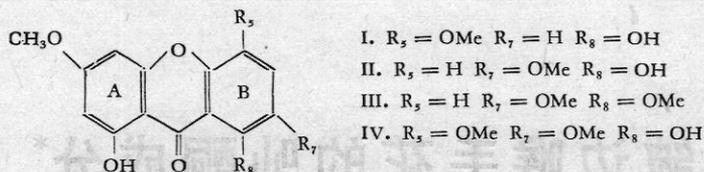
化合物 IV, 熔点 215°C。分子式为  $C_{16}H_{14}O_7$  ( $M^+318.07439$ ); 紫外光谱呈现吡酮类化合物特征吸收 (Afzal 等, 1979);  $^1H$  核磁共振谱呈现3个甲氧基, 乙酰化后得二乙酰化物; 所以 (IV) 应为二羟基三甲氧基取代吡酮。三氯化铝存在下的紫外光谱产生红移, 加入盐酸后不变, 证明有螯合羟基存在。醋酸钠存在下的紫外光谱与中性介质中的吸收曲线重合,  $C_2$  和  $C_6$  位应无羟基取代, 亦无  $C_1$  和  $C_3$  二羟基体系。

在  $^1H$  核磁共振谱中,  $\delta$  值为 11.8 及 11.2 处示有  $C_1$  和  $C_8$  位螯合羟基, 乙酰化物的  $^1H$  核磁共振谱证明了它们的存在。在  $\delta 6.74$  和  $6.29$  ( $J = 2.5Hz$ ) 处示为一组芳香环间位偶合的 AB 型氢质子, 故 IV A 环  $C_1$  为羟基取代,  $C_3$  为氧甲基取代。另一单质子位于  $\delta 7.26ppm$ , 说明 B 环可能为 5, 7, 8 三取代。对于一个苯环上为羟基和甲氧基取代的化合物, 若单质子位于  $C_2$  或  $C_7$ , 其  $\delta$  值通常出现在 6.3—6.5; 若单质子位于  $C_4$  或  $C_5$ , 其

\* 植物标本由本所植物室刘尚武同志鉴定, 特此致谢。

本文 1985 年 8 月 17 日收到。

$\delta$  值通常在 6.5—6.8 (Stout 等 1969), 故 B 环单质子为 C<sub>6</sub> 位氢。由于 C<sub>8</sub> 位为羟基, 故 C<sub>5</sub> 及 C<sub>7</sub> 为甲氧基。IV 的结构推断为 1,8-二羟基-3,5,7-三甲氧基吡酮。如图示。



IV 在氯仿和苯中的 <sup>1</sup>H 核磁共振谱溶剂效应的影响, 3 个甲氧基由 3.96(2 × OCH<sub>3</sub>) 和 3.89 分别移至 3.54, 3.30 和 3.00ppm, 说明 B 环非为 C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>、C<sub>8</sub> 或 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>8</sub> 取代。黄酮类化合物甲氧基的两侧另有甲氧基取代时, 则此甲氧基的位移值较小 (梁晓天等, 1976)。而 IV 的 3 个甲氧基均有较大的位移值 (大于 0.3ppm), 则 C<sub>5</sub> 和 C<sub>7</sub> 具甲氧基取代才是合理的。证明上述 IV 的推定结构是能够成立的。

## 实验部分

熔点用 Reichert Wien 显微熔点测定仪测定, 未经校正, 紫外光谱用 Perkin-Elmer 402 型紫外分光光度计测定; 红外光谱用 IR-450 型红外分光光度计, 固体样加溴化钾压片测定; <sup>1</sup>H 核磁共振谱用 FT-80 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; 质谱用 D-300 型质谱仪和 ZRB-HS 型质谱仪测定。

### 1. 提取分离

实验植物系 1984 年 8 月采自青海省海北藏族自治州门源县风匣口亚高山草甸, 物候期为盛花期。鲜草 2 公斤, 剪碎后甲醇回流提取 3 次, 每次 8 小时; 合并甲醇提取液, 回收甲醇至稠膏状, 添加 5 倍量水, 以二氯甲烷萃取。二氯甲烷萃取物经硅胶柱层析, 石油醚-氯仿-醋酸乙酯系统按极性由小到大顺序洗脱, 依次得化合物 I—IV。

### 2. 结构分析

化合物 I, 95% 乙醇重结晶, 为黄色针状结晶。紫外吸收光谱  $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 253, 277, 333, 395。红外光谱  $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1669, 1639, 1609, 1580, 1490, 1370, 1241, 1160, 1103, 948, 825, 812。与已知样品 1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡酮的紫外、红外数据一致。

化合物 II, 95% 乙醇重结晶, 为黄色针状结晶。紫外光谱  $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 238, 263, 312, 331。红外光谱  $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1665, 1635, 1602, 1571, 1501, 1468, 1300, 1281, 1208, 1151, 1090, 958, 831, 810。质谱 m/e (%) 288 (M<sup>+</sup>100.00), 273 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 44.87), 259 (M<sup>+</sup>-CHO, 9.96), 245 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -CO, 93.73)。与已知样品 1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮的紫外、红外、质谱数据一致。

化合物 III, 95% 乙醇中重结晶, 为黄色针状结晶。紫外光谱  $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 240, 259, 312, 374。红外光谱  $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1658, 1601, 1570, 1478, 1430, 1278, 1194, 1062。与已知样品 1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮的紫外、红外数据一致。

化合物 IV, 95% 乙醇重结晶, 为黄色针状晶。分子式 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (M<sup>+</sup>318.07439, 计算

值 318.07396), 质谱  $m/e(\%)$ : 318( $M^+60.58$ ), 303( $M^+-CH_3, 100.00$ ), 275( $M^+-CH_3, -CO, 18.08$ ) 紫外光谱  $\lambda_{Max}^{MeOH}nm(\log \epsilon)$ : 237(4.34), 278.5(4.44), 332(4.03), 410(3.63);  $\lambda_{Max}^{MeOH+AlCl_3}nm$ : 288, 340, 395;  $\lambda_{Max}^{MeOH+AlCl_3+HCl}nm$ : 287, 340, 395;  $\lambda_{Max}^{MeOH+NaOAc}nm$ : 278, 333, 410。红外光谱  $\nu_{Max}^{KBr}cm^{-1}$ : 1658, 1630 (共轭羰基), 1603, 1583, 1490 (芳环骨架), 1341, 1278, 1200, 1158, 1101, 986, 822, 810。 $^1H$ 核磁共振谱  $\delta(CDCl_3)$ : 11.91, 11.51 (各 1H, s.,  $C_1, C_8-OH$ ), 7.03(1H, s.,  $C_6-H$ ), 6.47(1H, d.,  $J = 2.5Hz, C_4-H$ ), 6.29(1H, d.,  $J = 2.5Hz, C_2-H$ ), 3.96(6H, s.,  $2 \times OCH_3$ ), 3.89(3H, s.,  $OCH_3$ );  $\delta[(CD_3)_2SO]$ : 11.8, 11.2 (各 1H, s.,  $C_1, C_8-OH$ ), 7.26(1H, s.,  $C_6-H$ ), 6.74(1H, d.,  $J = 2.5Hz, C_4-H$ ), 6.28 (1H, d.,  $J = 2.5Hz, C_2-H$ ), 3.94, 3.90, 3.88 (各 3H, 均 s.,  $C_3, C_5, C_7-OCH_3$ );  $\delta[C_6D_6]$ : 12.22, 11.63 (各 1H, s.,  $C_1, C_8-OH$ ), 6.62(1H, s.,  $C_6-H$ ), 6.30(1H, d.,  $J = 2.5Hz, C_4-H$ ), 6.23(1H, d.,  $J = 2.5Hz, C_2-H$ ), 3.54, 3.30, 3.00 (各 3H, 均 s.,  $C_7, C_5, C_3-OCH_3$ )。

乙酰化物的制备: IV 约 20 毫克, 吡啶、醋酐常规法制得二乙酰化物。熔点 221—222 $^{\circ}C$ 。 $^1H$ 核磁共振谱  $\delta[CDCl_3]$ : 6.96(1H, s.,  $C_6-H$ ), 6.87(1H, d.,  $J = 2.5Hz, C_4-H$ ), 6.42 (1H, d.,  $J = 2.5Hz, C_2-H$ ), 4.06(3H, s.,  $OCH_3$ ), 3.96(6H, s.,  $2 \times OCH_3$ ), 2.50(6H, s.,  $2 \times OAc$ )。

## 参 考 文 献

梁晓天, 1976, 核磁共振, 267—269, 科学出版社。

Afzal, M. J., Al-Hassan M. and F. N. Al-Masad, 1979, Absorption of phytoaxanthone. *Heterocycles* 12: 269—299.

Stout, G. H., E. N. Christensen, W. J. Balkenhol, and K. L. Stevens, 1969, Xanthones of the Gentianaceae-II. *Tetrahedron* 25: 1961—1973.

## THE XANTHONE CONSTITUENTS FROM *COMASTOMA POLYCLADUM*

Sun Hongfa Fan Shufen Ding Jinye

Hu Beling Zhang Xiaofeng

(Northwest Plateau Institute of Biology, Academia Sinica)

Four xanthenes have been isolated from *comastoma polycladum* (Family *Gentianaceae*) by the column chromatograph on silica gel. Their structures have been identified as 1,8-dihydroxy-3,5-dimethoxyxanthone (I); 1,8-dihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone (II); 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxyxanthone (III) and 1,8-dihydroxy-3,5,7-trimethoxyxanthone (IV) by means of UV, IR, HNR and MS, respectively. Compound IV is a newly-found natural product.