

斜茎獐牙菜吡酮成分的分离和鉴定

何仁远* 冯树基** 聂瑞麟***

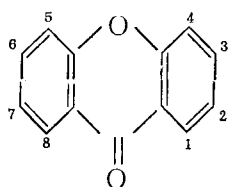
(中国科学院昆明植物研究所)

THE ISOLATION AND IDENTIFICATION OF XANTHONES FROM SWERTIA PATENS

He Renyuan, Feng Shuji and Nie Ruilin

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

斜茎獐牙菜 (*Swertia patens* Burk) 系龙胆科植物。又名：金沙青叶胆，别名小儿寒，小儿腹痛草，落孺疴（彝族语）。它是云南彝族具有悠久历史的常用草药。最近有人从中分离了獐牙菜苦甙 (swertiamarin)^[1]，但其吡酮成分尚未见文献记载。我们从中分离了四个吡酮，经UV, IR, ¹H NMR, MS证明为：1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基吡酮 (1, 8-dihydroxy-3, 5-dimethoxy xanthone) I；1-羟基-3, 5-二甲氧基吡酮 (1-monohydroxy-3, 5-dimethoxy xanthone) II；1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (1, 8-dihydroxy-3, 7-dimethoxy xanthone) III；1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮 (1-monohydroxy-3, 7, 8-trimethoxy xanthone) IV。结构见图。现简要报告如下：



I: 1, 8=OH; 3, 5=OCH₃

II: 1=OH; 3, 5=OCH₃

III: 1, 8=OH; 3, 7=OCH₃

IV: 1=OH; 3, 7, 8=OCH₃

实 验

熔点用微量熔点仪测定（未校正）。核磁共振谱用Brucker WH-90脉冲付立叶变换波谱仪测定。内标TMS，溶剂CDCl₃。红外光谱用IR-450型分光光度计测定。紫外光谱用岛津UV-210A测定。

全草粗粉2270克，用95%乙醇提取，共三次，提取液浓缩至较小体积，加入适量蒸馏水，放置沉出叶绿素等胶油状物，过滤，滤液用石油醚萃取三次。回收石油醚至小体

本文于1983年11月29日收到。

* 云南省卫生厅进修人员 ** 云南禄劝县药检所进修人员 *** 通讯联系人。

积, 放置过夜, 析出绿黄色粗晶重 4 克, 母液经浓缩又获 0.96 克。用硅胶柱层析, 以 2% 丙酮-石油醚 (丙酮:石油醚=2:98) 洗涤得黄色针状晶。硅胶板层析, 显示四个斑点 (展开剂为苯:醋酸=50:1)。再采用制备性大硅胶板分离, 反覆多次展开, 展开剂仍为苯:醋酸=50:1, 把 Rf 值相同色带的硅胶 G 刮下, 分别用氯仿洗脱, 这样得纯吡酮化合物 I (30 毫克), II (380 毫克), III (230 毫克), IV (20 毫克)。

1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基吡酮 (I) 甲醇重结晶, 淡黄色针状。mp 187—190°C, FeCl₃ 反应 (+)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 253 (4.45), 277 (4.24), 333 (4.07), 384

(3.53) 肩峰)。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 264, 288, 375; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 253, 277, 333, 383 (肩峰)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3100—2850 (弱宽峰, 螯合羟基); 1670, 1640 (共轭 C=O); 1610, 1582, 1492 (芳环)。¹H NMR δ : 11.39 (各 1H, 均 s, C₁, C₈-OH); 7.27 (1H, d, J=8Hz, C₆-H); 6.76 (1H, d, J=8Hz, C₇-H); 6.53 (1H, d, J=2.2Hz, C₄-H); 6.35 (1H, d, J=2.2Hz, C₂-H); 3.96, 3.89 (各 3H, s, C₃, C₅-OCH₃)。

1-羟基-3, 5-二甲氧基吡酮 (II) 甲醇重结晶, 淡黄色针状。mp 172—174°C, FeCl₃ 反应 (+)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 245.5 (4.55), 308.5 (4.22); $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 245.5, 308.5 分别移至 268, 334, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3100—2850 (弱宽峰, 螯合 OH); 1670, 1630 (共轭 C=O); 1610, 1580, 1515 (芳环)。¹H NMR δ : 12.82 (1H, s, C₁-OH); 7.8 (1H, d d, C₇-H, J_{7,8}, J_{6,7}=6.6Hz); 7.62 (m, 2H, C₆-H, C₈-H); 6.55 (1H, d, J=2.2Hz, C₄-H), 6.35 (1H, d, J=2.2Hz, C₂-H); 4.02, 3.88 (各 3H, s, C₃, C₅-OCH₃), MS m/e: 272 (100) M⁺, 257 (16), 243 (50), 242 (12), 229 (7)。

1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (III) 甲醇重结晶, 淡黄色针状。mp 190—193°C, FeCl₃ 反应 (+) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 239 (4.41), 263 (4.49), 316 (4.12) 肩峰, 328.5 (4.19), 381.5 (3.56) 肩峰。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 238, 277, 332.5, 365.5; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 238.5, 262.5, 310 (肩峰), 329, 383 (肩峰)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3100—2800 (弱宽峰, 螯合 OH); 1665, 1635 (共轭 C=O); 1602, 1572, 1500 (芳环)。¹H NMR δ : 12.08, 11.49 (各 1H, s, C₁, C₈-OH); 7.3 (1H, d, J=9.3Hz, C₆-H); 6.88 (1H, d, J=9.3Hz, C₅-H); 6.38 (1H, d, J=2.3Hz, C₄-H); 6.33 (1H, d, J=2.3Hz, C₂-H); 3.94, 3.89 (各 3H, s, C₃, C₇-OCH₃)。

1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮 (IV) 甲醇重结晶, 淡黄色针状。mp 159—160°C, FeCl₃ 反应 (+)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 239 (4.46), 259 (4.52), 312 (4.16), 373 (3.66) 肩峰 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 分别移至 236, 273, 329; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 239, 259, 311, 373.5。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3000—2800 (弱宽峰, 螯合 OH); 1660 (共轭 C=O); 1600, 1572 (芳环)。¹H NMR δ : 12.9 (1H, s, C₁-OH); 7.41 (1H, d, J=9.4Hz, C₆-H); 7.2 (1H, d, J=9.4Hz, C₅-OH); 6.36 (1H, d, J=2.4Hz, C₄-H); 6.33 (1H, d, J=2.4Hz, C₂-H); 4.0, 3.93, 3.88 (各 3H, 均 s, C₃, C₇, C₈-OCH₃)。

上述 I、Ⅲ、Ⅳ 化合物与可靠已知样品测混合熔点不显示下降，所有数据与文献〔2〕相符。化合物Ⅱ数据与文献〔3〕相符，虽无氢谱数据，但比较 5-甲氧基，6，7，8 位氢的吡酮，其氢数据与文献也一致〔4〕。

致谢：仪器分析是由我所物理仪器组协助测定，在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 〔1〕 梁钜忠、韩大君、李辉、袁小波，1982：金沙青叶胆中獐牙菜苦甙的分离和鉴定。中草药 13(2): 7—8。
- 〔2〕 何仁远、冯树基、裴瑞麟，1982：青叶胆吡酮成分的分离和鉴定。云南省植物研究，4(1): 68, 76。
- 〔3〕 Chaudhuri R. K. and S. Ghosal, 1971: Xanthenes of *Canscora decussata* Schult, *Phytochemistry* 10(10): 2425—2432。
- 〔4〕 刘嘉森、黄梅芬，1982：青叶胆中吡酮成分的分离和鉴定。中草药，13(10): 1—2。