

金不换吡酮成分的研究 II 金不换的一个新吡酮

杨雁宾* 周俊

(中国科学院昆明植物研究所植物化学研究室)

摘要: 本文继续报道金不换中另外五种吡酮成分, 其一为新化合物: 1,3-二羟基-2,7-二甲氧基吡酮(I); 其他则为已知化合物: 1-羟基-2,3,7-三甲氧基吡酮(II), 1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡酮(III), 1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基吡酮(IV), 1,4-二羟基-2,3,7-三甲氧基吡酮(V)。

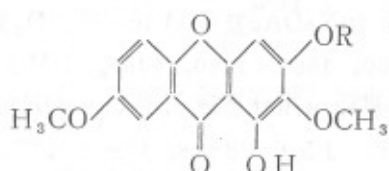
云南纳西族应用的具有清热、消炎、解毒、杀虫作用的民族药, 丽江地区产龙胆科植物金不换 (*Veratrilla baillonii* Franch.), 前人对其化学成分未曾报道。我们已从其药用根部分离到两个新吡酮成分, 并经证明为金不换甙元 (1,7-dihydroxy-3,4-dimethoxy xanthone) 和金不换甙 (1-hydroxy-7- β -glucopyranosyl-3,4-dimethoxy xanthone) 1)。

从金不换根的乙醚萃取物中分离到1,3-二羟基-2,7-二甲氧基吡酮, $C_{15}H_{12}O_6$, 紫外光谱在243, 265, 304, 378nm处有吸收^[1], 红外光谱示有羟基(3430 cm^{-1}), 共轭碳基(1650 cm^{-1})和芳环(1610, 1590, 1560, 1505 cm^{-1})^[2], 说明具有吡酮特征; 核磁共振谱证明有两个羟基(δ 12.87及8.98), 其 δ 值大者为与 $>C=O$ 螯合之羟基, 紫外光谱测定时在甲醇液中加三氯化铝后, 由304, 378 nm移至326, 447 nm, 再加盐酸后无变化, 亦证明螯合羟基的存在。另外在核磁共振谱上显示两个甲氧基(δ 4.02及3.80), 故为四氧代型吡酮; 在吡酮化合物中, 当羰基一侧有1或8位羟基与之形成螯合环时, 其该侧芳环质子应比相应无螯合环的芳环质子出现在较高磁场, 因而 δ 6.67单峰, 应为与螯合羟基处于同一芳环的孤立质子; δ 7.35为九重峰 J 5.6=8赫, J 6.8=3赫, 为H-6信号; δ 7.48为双峰 J 5.6=8赫, 为H-5信号; δ 7.59为双峰 J 6.8=3赫, 为H-8信号; 这三个质子信号之总宽度 < 0.45 ppm, 证明为 C_7 取代, 若为 C_6 , C_8 或 C_5 取代, 其三个质子信号之总宽度为0.63~1.00ppm^[3]; 由于羰基的去屏蔽作用, H-8处于这三个质子的最低场, 而此 C_7 取代基应为甲氧基, 才符合以上解析。^[3] Gibbs反应为正反应, 说明 C_1 之对位 C_4 无取代基, 根据紫外光谱数据与文献报道^[3,4], 此化合物似应属1,2,3,7四氧代型吡酮; 由于有一羟基与 $>C=O$ 螯合, 故羟基在1位, Tollen's 试验为负反应, 说明同一苯环上没有两个羟基

* 云南省卫生干部进修学院

1) 杨雁宾、周俊, 药学学报, 15(10), 625, 1980,

处于邻位, 鉴于2位为甲氧基, 7位为甲氧基已如上述, 则另一羟基应在3位。按通例, 吡喃化合物在3位有游离羟基则具有微酸性, 应溶解于5%碳酸钠水液中, 可是此化合物却不溶于碳酸钠水液, 因为1, 3-二羟基吡喃类是无酸性的^[5]。由此推断此化合物为1, 3-二羟基-2, 7-二甲氧基吡喃(1, 3-dihydroxy 2, 7-dimethoxy xanthone) (I), 为一新化合物, 以硫酸二甲酯制备甲基化物, 得此吡喃的3甲基衍生物, 其熔点、紫外光谱与1-羟基2, 3, 7-三甲氧基吡喃(II)基本一致^[3]。



I. R = H

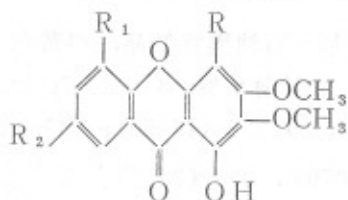
II. R = CH₃

化合物(II)在金不换的石油醚萃取物中分得, C₁₆H₁₄O₆, 熔点165—6°C, 经紫外光谱、核磁共振谱证明与文献1-羟基2, 3, 7-三甲氧基吡喃(1-hydroxy 2, 3, 7-trimethoxy xanthone)数据一致^[3]。

化合物(III)在金不换的乙醚萃取物中分得, C₁₆H₁₄O₆, 熔点185—6°C, 其甲基衍生物熔点141—2°C, 经紫外光谱、核磁共振谱证明与文献1-羟基2, 3, 5-三甲氧基吡喃(1-hydroxy 2, 3, 5-trimethoxy xanthone)数据一致^[3,4]。

化合物(IV)在金不换的石油醚萃取物中分得, C₁₇H₁₆O₇, 熔点150—2°C, 其甲基衍生物熔点146—8°C, 经紫外光谱、核磁共振谱证明与文献1-羟基2, 3, 4, 5-四甲氧基吡喃(1-hydroxy 2, 3, 4, 5-tetramethoxy xanthone)数据一致^[3,6]。

化合物(V)在金不换的乙醚萃取物中分得, C₁₆H₁₄O₇, 熔点159—62°C, 其甲基衍生物(1-羟基2, 3, 4, 7-四甲氧基吡喃)熔点115°C, 经紫外光谱、核磁共振谱证明与文献1, 4-二羟基2, 3, 7-三甲氧基吡喃(1, 4-dihydroxy-2, 3, 7-trimethoxy xanthone)数据一致^[6]。



III. R = R₂ = H, R₁ = OCH₃

IV. R = R₁ = OCH₃, R₂ = H

V. R = OH, R₁ = H, R₂ = OCH₃

实 验 部 分

熔点用微量熔点测定仪测定, 未经校正。红外光谱用 IR-450 型仪器, 以固体样品和溴化钾压片测定; 核磁共振谱用 WH-90 型仪器, 四甲基硅为内标; 紫外光谱用岛津 UV-210A 测定。

1. 金不换化学成分的提取分离 金不换的提取步骤及石油醚、正丁醇萃取物的分离, 见前报, 此处仅将乙醚萃取物中吡喃的分离方法述于后。

乙醚萃取物15g, 用层析硅胶 240g 进行柱层析, 依次用苯-石油醚, 苯, 氯仿-

苯, 氯仿洗脱, 以硅胶G薄层检查, 相同部分合并, 分得化合物 I, II, V, 三种结晶。

2. 1, 3-二羟基 2, 7-二甲氧基吡酮(I) 为黄色针晶, mp. 248—250°C, 含量约 0.02%, 分析: $C_{15}H_{12}O_6$, 计算值%: C, 62.50; H, 4.20。实验值%: C, 62.33; H, 4.23。Rf=0.5 (硅胶G板, 展开剂: 氯仿-甲醇 4:1), UV: λ_{\max}^{MeOH} nm(log ϵ) 243(1.31), 265(1.35), 304(0.62), 378(0.25); $\lambda_{\max}^{MeOH+AlCl_3}$ nm 233, 281, 326, 447; $\lambda_{\max}^{MeOH+AlCl_3+HCl}$ nm 232, 280, 324, 441; 加NaOAc及NaOAc+ H_3BO_3 无变化。IR: cm^{-1} 3430, 2950, 1650, 1610, 1590, 1560, 1505, 1480, 1455。NMR (90 MHz, $(CD_3)_2CO$, δ): 12.87(1H, s, C_1-OH), 8.98(1H, s, C_3-OH), 7.59(1H, d, $J_{6,8}=3$ cps, H-8), 7.48(1H, d, $J_{5,6}=8$ cps, H-5), 7.35(1H, q, $J_{5,6}=8$ cps, $J_{6,8}=3$ cps, H-6), 6.67(1H, s, H-4), 4.02(3H, s, OCH_3), 3.80(3H, s, OCH_3)。

3. 1, 3-二羟基 2, 7-二甲氧基吡酮甲基化物的制备 1, 3-二羟基 2, 7-二甲氧基吡酮 30mg 加无水丙酮 6 ml 溶解, 加无水碳酸钾 0.3g, 再加硫酸二甲酯 1ml, 在水浴上回流加热 40 小时, 卸下过滤, 滤液加两倍量的水, 放置, 析出黄色针晶, mp 182—3°C, 薄层检查为一斑点。UV: λ_{\max}^{MeOH} nm 233, 264, 305, 379; $\lambda_{\max}^{MeOH+AlCl_3}$ cm 233, 282, 332, 443。

4. 1-羟基 2, 3, 7-三甲氧基吡酮(II) 以二氯甲烷-甲醇重结晶, 得黄色片状结晶, mp 165—6°C, 含量约 0.004%, 分析: $C_{16}H_{14}O_6$, 计算值%: C, 63.57; H, 4.67。实验值%: C, 63.67; H, 4.59。UV: λ_{\max}^{MeOH} nm (ϵ) 240(26170), 263(27980), 304(12290), 370(4832)。 $\lambda_{\max}^{MeOH+AlCl_3}$ 304, 370 nm 移至 325, 425 nm。NMR (90MHz, $CDCl_3$, δ): 12.78(1H, s, C_1-OH), 7.56(1H, q, H-8), 7.30(2H, m, H-5, H-6), 6.44(1H, s, H-4), 3.97(3H, s, OCH_3), 3.93(3H, s, OCH_3) 3.89(3H, s, OCH_3)。

5. 1-羟基 2, 3, 5三甲氧基吡酮(III) 以苯-石油醚重结晶, 得黄色针状结晶, mp 185—6°C, 含量约 0.016%, 分析: $C_{16}H_{14}O_6$, 计算值%: C, 63.57; H, 4.67, 实验值%: C, 63.51; H, 4.92。UV: λ_{\max}^{MeOH} nm (ϵ) 222(16150), 243(28110), 253(sh.) (26800), 272(sh.) (13240), 305(13070), 360(3455)。 $\lambda_{\max}^{MeOH+AlCl_3}$ 305, 360 nm 移至 336, 415nm。NMR(90MHz, $CDCl_3$, δ): 12.75(1H, s, C_1-OH), 7.80(1H, q, H-8), 7.26(2H, m, H-6, H-7), 6.59(1H, s, H-4), 4.02(3H, s, OCH_3), 3.97(3H, s, OCH_3), 3.93(3H, s, OCH_3)。

6. 1-羟基 2, 3, 4, 5-四甲氧基吡酮(IV) 以苯-石油醚重结晶, 得淡黄色无定形粉末, mp 150—2°C, 含量约 0.075%, 分析: $C_{17}H_{16}O_7$, 计算值%: C, 61.44; H, 4.85。实验值%: C, 62.33; H, 5.19。M⁺332。UV: λ_{\max}^{MeOH} nm(ϵ) 245(25200), 261(27530), 275(sh), 312(10420), 380(3683); $\lambda_{\max}^{MeOH+AlCl_3}$ 312, 380 nm 移至 336, 440 nm。NMR (90MHz, $(CD_3)_2CO$, δ): 12.75(1H, s, C_1-OH), 7.75(1H, q, H-8), 7.46(2H, m, H-6, H-7), 4.12(3H, s, OCH_3),

4.06 (3 H, S, OCH₃), 4.00 (3 H, S, OCH₃), 3.89 (3 H, S, OCH₃)。

7. 1, 4-二羟基 2, 3, 7-三甲氧基吡啶 (V) 黄色片状结晶, mp 159—162°C, 含约0.015%, 分析: C₁₆H₁₄O₇, 计算值%: C, 60.38; H, 4.43。实验值%: C, 60.49; H, 4.41。UV: $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm(ϵ) 238(28020), 270(32970), 304(10170), 390(5770)。
 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ 304, 390 nm 移至 325, 450 nm。NMR (90MHz, CDCl₃, δ): 12.58 (1 H, S, C₁-OH), 7.61 (1 H, d, H-8), 7.46 (1 H, d, H-5), 7.30 (1 H, q, H-6), 4.16 (3 H, S, OCH₃), 3.96 (3 H, S, OCH₃), 3.95 (3 H, S, OCH₃)。

以上第 5, 6, 7 项化合物的甲基衍生物均按第 3 项方法制备。

致谢: 本文所用样品承陈泗英、吕正伟同志提供, 秦润保同志做元素分析, 仪器分析数据由本室物理分析组测定, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Harborne J. B., 1973, *Phytochemical Methods*, pp. 79—80, Chapman and Hall, London.
- [2] 林启寿, 1977: 中草药成分化学, 科学出版社, 263页。
- [3] Stout G. H. et al., 1969: Xanthones of the Gentianaceae—I *Frasera albicaulis* Dougl ex Griesb. *Tetrahedron* 25, 1961—73.
- [4] Stout G. H. et al., 1969, *Tetrahedron*, 25, 1947.
- [5] Afzal M. et al., 1979, *Heterocycles*, 12(2), 270.
- [6] Shibnath Ghosal, et al., 1975, *Phytochemistry*, 14, 2671—2675.

STUDIES ON THE XANTHONES OF VERATRILLA BAILLONII FRANCH. II THE STRUCTURE OF A NEW XANTHONE

Yang Yan-bin Zhou Jun

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Five xanthone compounds have been isolated from the roots of Jin-Bu-Huan (*Veratrilla baillonii* Franch. *Gentianaceae*). On the basis of spectrometric analyses (UV, IR, NMR, MS.) and preparation of derivatives, the structure determination of the new compound is established as 1,3-dihydroxy-2,7-dimethoxy xanthone (I), and the other four components were known as: 1-hydroxy-2,3,7-trimethoxy xanthone (II), 1-hydroxy-2,3,5-trimethoxy xanthone (III), 1-hydroxy-2,3,4,5-tetramethoxy xanthone (IV), 1,4-dihydroxy-2,3,7-trimethoxy xanthone (V).