

# 抱茎獐牙菜吡酮成分分离与鉴定\*

丁经业 樊淑芬 胡伯林 孙洪发

(中国科学院西北高原生物研究所)

抱茎獐牙菜 (*Swertia franchetiana* H. Smith) 系龙胆科獐牙菜属植物。分布于西藏、青海、四川及甘肃等地。为藏族民间常用的一种草药,藏名“蒂达”,也泛称“藏茵陈”。本品性凉味苦,有清热解毒,利胆退黄之功能,民间药用全草治疗肝胆系统疾病,但其化学成分未见报道。本文报道其7种吡酮类成分的分离与鉴定。

化合物 I 在氯仿提取物中得到,熔点 271°C,  $C_{14}H_{10}O_6$ ,  $[M^+274]$ 。光谱分析证明其与 Markham (1964) 报道的 1, 5, 8-三羟基-3-甲氧基吡酮数据一致。

化合物 II 在氯仿提取物中分得,熔点 210°C,  $C_{16}H_{14}O_6$ ,  $[M^+302]$ 。光谱分析证明其与 Ghosal (1974) 报道的 8-羟基-1, 3, 5-三甲氧基吡酮数据一致。

化合物 III 亦在氯仿提取物中分得,熔点为 185°C,  $C_{16}H_{14}O_6$ ,  $[M^+302]$ 。光谱分析证明其与 Stout (1969) 和杨雁宾 (1980) 报道的 1-羟基-2, 3, 5-三甲氧基吡酮数据一致。

化合物 IV 在石油醚提取物中分得,熔点 190°C,  $C_{15}H_{12}O_6$ ,  $[M^+288]$ 。光谱分析证明其与富森毅等 (1974) 报道的 1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (Methylswertianin) 数据一致。

化合物 V 在石油醚提取物中分得,熔点 186°C,  $C_{15}H_{12}O_6$ ,  $[M^+288]$ 。光谱分析证明其与富森毅等 (1974) 报道的 1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基吡酮 (Methylbellidifolin) 数据一致。

化合物 VI 在石油醚提取物中分得,熔点 173°C,  $C_{15}H_{12}O_5$ 。光谱分析证明其与 Gottlieb (1966) 报道的 1-羟基-3, 5-二甲氧基吡酮数据一致。

化合物 VII 在石油醚提取物中分得,熔点 195°C,  $C_{16}H_{14}O_6$ ,  $[M^+302]$ 。光谱数据与标准品 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮一致。

## 实验部分

实验仪器: 熔点, Mettler FP-5 型, 经校正; 紫外光谱, PEK-402 型; 红外光谱, IR-450 型; 核磁共振谱, FX-100 型, TMS 为内标。

实验植物系 1980 年 9 月采自青海省化隆县, 物候期为花后期和初果期。

### 1. 提取与分离

将原料粉碎, 以 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

\* 中国科学院长春应化所测试中心代做核磁共振谱, 九室代做质谱, 在此一并致谢。

状,添加约4倍量水,加热近沸,室温静置1昼夜,滤去上漂浮物(大部为叶绿素)。水溶液以石油醚提取数次,至石油醚层基本无色后,再以氯仿提取至氯仿层基本无色止。

氯仿提取物以95%乙醇洗涤数次,将黄色不溶物滤出,95%乙醇热溶,重结晶,得I。

滤出I的氯仿提取物,行硅胶柱层析,氯仿洗脱,硅胶G薄层检查各流分纯度[展开剂:甲苯-甲酸乙酯-甲酸(5:4:1)],合并相同部分,得化合物II,III。

将石油醚提取物如上行硅胶柱层检,得IV, V, VI, VII。

## 2. 结构分析

1, 5, 8-三羟基-3-甲氧基吡酮95%乙醇中得棕黄色针状结晶。元素分析:  $C_{14}H_{10}O_6$ 。理论值%: C, 61.31; H, 3.64。实验值%: C, 61.29; H, 3.90。FeCl<sub>3</sub>反应(+), Tollen's反应(+), Gibb's反应(+)。紫外光谱  $\lambda_{Max}^{McOH}(nm)$ : 254, 278, 334, 395。红外光谱  $\nu_{Max}^{KBr}(cm^{-1})$ : 3460(OH); 3100—2400(弱、宽峰, 螯合OH); 1656, 1630(共轭C=O); 1610, 1594, 1503(芳环)。<sup>1</sup>H核磁共振谱[(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] $\delta$ : 11.82, 11.01, 9.65(各1H, 各s, C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>5</sub>-OH); 7.21(1H, d, J = 8.8CPS, C<sub>6</sub>-H); 6.58(1H, d, J = 8.8CPS, C<sub>7</sub>-H); 6.50(1H, d, J = 2.2CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.28(1H, d, J = 2.2CPS, C<sub>2</sub>-H); 3.84(3H, s, OCH<sub>3</sub>)。

8-羟基-1, 3, 5-三甲氧基吡酮95%乙醇中得淡黄色针状结晶。元素分析:  $C_{16}H_{14}O_6$ 。理论值%: C, 63.58; H, 4.64。实验值%: C, 63.65; H, 4.72。FeCl<sub>3</sub>反应(+), Tollen's反应(-), Gibb's反应(-)。紫外光谱  $\lambda_{Max}^{McOH}(nm)$ : 223, 233—240(肩), 251, 274, 329, 380。红外光谱  $\nu_{Max}^{KBr}(cm^{-1})$ : 3100—2600(弱、宽峰, 螯合OH); 1665(共轭C=O); 1615, 1583, 1490(芳环)。<sup>1</sup>H核磁共振谱(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 13.12(1H, s, C<sub>8</sub>-OH); 7.19(1H, d, J = 9CPS, C<sub>6</sub>-H); 6.72(1H, d, J = 9CPS, C<sub>7</sub>-H); 6.48(1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.33(1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>2</sub>-H); 3.97(6H, s, 2 × OCH<sub>3</sub>); 3.88(3H, s, OCH<sub>3</sub>)。

1-羟基-2, 3, 5-三甲氧基吡酮, 甲醇中得淡黄色针状晶。元素分析:  $C_{16}H_{14}O_6$ 。理论值%: C, 63.58; H, 4.64。实验值%: C, 63.60; H, 4.72。紫外光谱  $\lambda_{Max}^{McOH}(nm)$ : 221, 243, 253, 263(肩), 272, 305, 360。红外光谱  $\nu_{Max}^{KBr}(cm^{-1})$ : 3100—2400(弱、宽峰, 螯合OH); 1657(共轭C=O); 1610, 1585, 1495(芳环)<sup>1</sup>H核磁共振谱(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 12.76(1H, s, C<sub>1</sub>-OH); 7.83(1H, q, C<sub>8</sub>-H); 7.29(2H, m, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>-H); 6.62(1H, s, C<sub>4</sub>-H); 4.03, 3.97, 3.93(各3H, 均s, 3 × OCH<sub>3</sub>)。

1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮95%乙醇中得黄色针状晶。元素分析:  $C_{15}H_{12}O_6$ 。理论值%: C, 62.50; H, 4.17。实验值%: C, 62.46; H, 4.26。FeCl<sub>3</sub>反应(+), Gibb's反应(+), Tollen's反应(-)。紫外光谱  $\lambda_{Max}^{McOH}(nm)$ : 238, 263, 312, 331。红外光谱  $\nu_{Max}^{KBr}(cm^{-1})$ : 3260, 3200(螯合OH); 1665, 1635(共轭C=O); 1602, 1570, 1500(芳环)。<sup>1</sup>H核磁共振谱(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 12.08, 11.94(各1H, 均s, C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub>-OH); 7.25(1H, d, J = 9CPS, C<sub>6</sub>-H); 6.82(1H, d, J = 9CPS, C<sub>5</sub>-H); 6.36(1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.29(1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>2</sub>-H); 3.94, 3.89(各3H, 均s, 2 × OCH<sub>3</sub>)。

1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基吡酮95%乙醇中得黄色针状结晶。元素分析:  $C_{15}H_{12}O_6$ 。理论值%: C, 62.50; H, 4.17。实验值%: C, 62.49, H, 4.27。FeCl<sub>3</sub>反应(+), Gibb's

反应(+)。紫外光谱  $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}}(\text{nm})$ : 253, 277, 333, 395。红外光谱  $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ : 3150—2500 (弱、宽峰, 螯合 OH); 1669, 1639 (共轭 C=O); 1609, 1580, 1490 (芳环)。<sup>1</sup>H核磁共振谱 (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 11.20, 11.75 (各 1H, 均 S, C<sub>1</sub>、C<sub>8</sub>-OH); 7.32 (1H, d, J = 9CPS, (C<sub>6</sub>-H)); 6.70 (1H, d, J = 9CPS, C<sub>7</sub>-H); 6.53 (1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.35 (1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>2</sub>-H); 3.95, 3.90 (各 3H, 均 S, 2 × OCH<sub>3</sub>)。

1-羟基-3, 5-二甲氧基吡酮 95% 乙醇中得淡黄色长针晶。元素分析: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>。理论值%: C, 66.17; H, 4.41。实验值%: C, 65.92; H, 4.62。FeCl<sub>3</sub> 反应(+), Gibbs 反应(+)。紫外光谱  $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}}(\text{nm})$ : 245, 260 (肩), 270 (肩), 307, 353。红外光谱  $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ : 3100—2500 (螯合 OH); 1662 (共轭 C=O); 1610, 1573, 1492 (芳环)。<sup>1</sup>H核磁共振谱 (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 12.76 (1H, S, C<sub>1</sub>-OH); 7.81 (1H, q, J = 6.2, 3.3CPS, C<sub>8</sub>-H); 7.29—7.20 (2H, m, C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>-H); 6.55 (1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.36 (1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>2</sub>-H); 4.03, 3.90 (各 3H, 均 S, 2 × OCH<sub>3</sub>)。

1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮 95% 乙醇中得淡黄色针状结晶。元素分析: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>。理论值%: C, 63.58; H, 4.64。实验值%: C, 63.60; H, 4.70。紫外光谱  $\lambda_{\text{Max}}^{\text{MeOH}}(\text{nm})$ : 239, 259, 312, 374。红外光谱  $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ : 3050—2600 (弱、宽峰, 螯合 OH); 1658 (共轭 C=O); 1601, 1570 (芳环)。<sup>1</sup>H核磁共振谱 (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 13.3 (1H, S, C<sub>1</sub>-OH); 7.32 (1H, d, J = 9CPS, C<sub>6</sub>-H); 7.13 (1H, d, J = 9CPS, C<sub>5</sub>-H); 6.30 (1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>4</sub>-H); 6.25 (1H, d, J = 2.5CPS, C<sub>2</sub>-H); 3.99, 3.92, 3.86 (各 3H, 均 S, 3 × OCH<sub>3</sub>)。

## 参 考 文 献

- 杨雁宾、周俊, 1980, 金不换吡酮成分的研究 II, 金不换的一个新吡酮。云南植物研究, 2(4): 468—472。  
富森 毅、吉崎正雄、難波恒雄, 1974, ネバー儿薬物の研究(第2报)数種のSwertia 属植物のXanthone について。薬学雑誌, 94(5) 647—651。  
Markham K. R., 1964, Gentiana Pigments-I Xanthenes from *Gentiana bellidifolia*. *Tetrahedron* 20: 991—997。  
Ghosal S., P. V. Sharma and R. K. Chaudhuri, 1974, Chemical constituents of *Gentianaceae* X: Xanthone-O-glucosides of *Swertia purpurascens* Wall. *Journ. Pharm. Sci.* 63(8): 1286—1290。  
Gottlieb O. R., M. Taveira Magalhaes, M. Camey, A. A. Lins Mesquita and D. de Barros Correa., 1966, The Chemistry of Brazilian *Guttiferae*-V 2,3,4-and 1,3,5-Trioxxygenated Xanthenes from Kielmeyer species. *Tetrahedron* 22: 1777—1784。  
Stout G. h. and W. J. Balkenhol., 1969, Xanthenes of the *Gentianaceae*-I. *Tetrahedron* 25: 1947—1960。

# ISOLATION AND IDENTIFICATION OF THE XANTHONE CONSTITUENTS FROM *SWERTIA FRANCHETIANA*

H. SMITH

Ding Jinye Fan Shufen Hu Beling Sun Hongfa

(Northwest Plateau Institute of Biology, Academia Sinica)

The present paper reports seven xanthenes from *Swertia franchetiana* H. Smith (Family, Gentianaceae). They are identified as 1,5,8-trihydroxy-3-methoxyxanthone (I); 8-hydroxy-1,3,5-trimethoxyxanthone (II); 1-hydroxy-2,3,5-trimethoxyxanthone (III); 1,8-dihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone (IV); 1,8-dihydroxy-3,5-dimethoxyxanthone (V); 1-hydroxy-3,5-dimethoxyxanthone (VI) and 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxyxanthone (VII) on the basis of IR., PMR., MS. and chemical methods.