

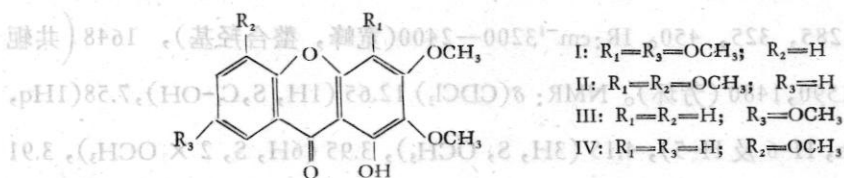
# 花锚的吡酮成分—I

胡伯林 孙洪发 樊淑芬 丁经业

(中国科学院西北高原生物研究所)

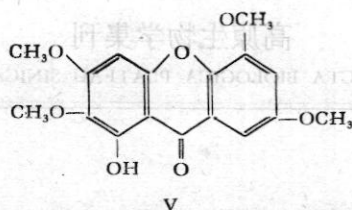
龙胆科植物椭圆叶花锚 (*Halenia elliptica* D. Don), 广布于青藏高原, 是一种常用藏药, 亦称“藏茵陈”。具有清热利湿、平肝利胆的功能, 对治疗急性黄疸型肝炎和慢性胆囊炎等病有好的疗效。该植物的化学工作至今未见报道。现将我们从分离、鉴定的部分吡酮成分, 报道如下。

花锚全草甲醇提取, 提取物的氯仿溶液部分经硅胶柱层析分离依次得到5个黄色针状结晶。其中晶 I—IV 为已知成分, 根据熔点、紫外光谱、红外光谱及核磁共振谱证明它们的结构分别为 1-羟基 2, 3, 4, 7-四甲氧基吡酮 (I)、1-羟基 2, 3, 4, 5-四甲氧基吡酮 (II)、1-羟基 2, 3, 7-三甲氧基吡酮 (III) 及 1-羟基 2, 3, 5-三甲氧基吡酮 (IV), 且与文献报道数据一致 (Stout 等 1969; 杨雁宾等 1980)。



晶 V, 熔点 182°C, 分子式为  $C_{17}H_{16}O_7$ 。紫外和红外光谱具有吡酮的特征吸收。核磁共振谱显示吡酮的一个螯合羟基 ( $C_1$  或  $C_8$  位羟基) 和四个甲氧基信号, 在芳香质子区域出现一对苯环间位质子峰 ( $\delta_{7.13}$  和 6.81,  $J_{2.5} 5\text{Hz}$ ) 及一个苯环孤立质子峰 ( $\delta_{6.57}$ )。在这些信号中  $\delta_{7.13}$  认为是羰基去屏蔽影响的苯环质子, 说明吡酮的  $C_1$  和  $C_8$  中仅一个被羟基取代。由核磁数据推测这个吡酮的取代类型只有三种情况, 即 1, 2, 3, 5, 7-、1, 3, 4, 5, 7- 或 1, 2, 4, 5, 7-五氧代型。因晶 V 的甲基化物的紫外和核磁数据与文献报道的 1, 3, 6, 7, 8-五甲氧基吡酮 (Gunasekera 等 1975) 不一致, 排除了 1, 3, 6, 7, 8-五氧代型吡酮的可能性。晶 V 的质谱除了分子离子峰 ( $M^+ 332$ ) 还有  $M-15$ ,  $M-17$ ,  $M-29$ ,  $M-30$  等主要碎片。从  $M-15$  的相对丰度推测这个吡酮存在  $C_5$  位甲氧基 (Jackson 等 1968, Arends 等 1973)。它的乙酰化物的核磁仅有一个乙酰基信号 ( $\delta_{2.54}$ ), 而且这个乙酰基影响苯环孤立质子的化学位移, 向低场移动了 0.37ppm (与甲基化物比较), 说明原来的羟基和孤立质子处于对位。综上所述, 晶 V 的结构应为 1-羟基 2, 3, 5, 7-四甲氧基吡酮, 是一新的天然产物。

中国科学院长春应化所代测核磁和质谱, 五机部五所做元素分析, 特此感谢。



## 实 验 部 分

实验材料采自青海省青沙山。熔点用 Mettler FP-5 型熔点测定仪测定；紫外光谱用 Perkin-Elmer 402 型；红外光谱用 IR-450, KBr 压片；核磁共振谱用 FX-100, TMS 为内标；质谱用 D-100 型(日本电子公司)。

呋酮的提取分离：花锚全草粉碎后用甲醇回流提取，每次 4 小时，提取 4 次。提取液回收溶剂。所得提取物加水煮沸，除去上层漂浮物(主要是叶绿素)后用氯仿萃取。以氯仿溶部位的残渣上硅胶柱，用石油醚—醋酸乙酯(9:1)展开和洗脱，分部收集。收集液用硅胶 G 薄板检查[石油醚—醋酸乙酯(7:3)展开]，相同部分合并。回收溶剂，重结晶，依次得到结晶 I—V。

晶 I(1-hydroxy-2, 3, 4, 7-tetramethoxyxanthone) 在甲醇中重结晶为黄色针状，m. p 118.1°C。元素分析：C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>，M<sup>+</sup>332。实验值(%) C, 61.44; H, 5.00。计算值(%) C, 61.44; H, 4.85。uv: λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>nm(0.d) 236(0.72), 269(0.83), 304(0.28), 390(0.18); λ<sub>max</sub><sup>MeOH+AlCl<sub>3</sub></sup>nm 236, 285, 325, 450。IR: cm<sup>-1</sup>3200—2400(宽峰，螯合羟基)，1648(共轭 C=O)，1605, 1590, 1480(芳环)。NMR: δ(CDCl<sub>3</sub>) 12.65(1H, S, C<sub>1</sub>-OH), 7.58(1Hq, H-8), 7.38(2H, m, H-6 及 H-5), 4.15(3H, S, OCH<sub>3</sub>), 3.95(6H, S, 2 × OCH<sub>3</sub>), 3.91(3H, S, OCH<sub>3</sub>)。

晶 II(1-hydroxy-2, 3, 4, 5-tetramethoxyxanthone) 甲醇中重结晶得到黄色针晶，m. p 154°C。元素分析：C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>，M<sup>+</sup>332。实验值(%) C, 61.19; H, 4.88。计算值(%) C, 61.44; H, 4.85。uv: λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>nm(0.d) 243(0.90), 260(0.96), 275sh(0.55), 312(0.40), 378(0.16); λ<sub>max</sub><sup>MeOH+AlCl<sub>3</sub></sup>nm 276, 286sh, 338, 442。IR: cm<sup>-1</sup>3100—2400(螯合羟基)，1655(共轭 C=O)，1610, 1500(芳环)。NMR: δ(DMSO-d<sub>6</sub>) 12.49(1H, S, C<sub>1</sub>-OH), 7.74(1H, q, H-8), 7.40(2H, m, H-6 及 H-7), 4.06(3H, S, OCH<sub>3</sub>), 3.99(3H, S, OCH<sub>3</sub>), 3.92(3H, S, OCH<sub>3</sub>), 3.82(3H, S, OCH<sub>3</sub>)。

晶 III(1-hydroxy-2, 3, 7-trimethoxyxanthone) 在甲醇中重结晶得黄色针晶，m. p 170°C。元素分析：C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>，M<sup>+</sup>302。实验值(%) C, 63.63; H, 4.84。计算值(%) C, 63.57; H, 4.67。uv: λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>nm(0.d) 238(0.94), 262(1.01), 303(0.46), 374(0.19); λ<sub>max</sub><sup>MeOH+AlCl<sub>3</sub></sup>nm 235, 275, 325, 426。IR: cm<sup>-1</sup>3150—2400(螯合羟基)，1645(共轭 C=O)，1605, 1570, 1480(芳环)。NMR: δ[DMSO-d<sub>6</sub>] 12.64(1H, S, C<sub>1</sub>-OH), 7.56—7.32(3H, m, H-8, H-6 及 H-5), 6.64(1H, S, H-4), 3.90(3H, S, OCH<sub>3</sub>), 3.84(3H, S,

OCH<sub>3</sub>), 3.74(3H, S, OCH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>

晶 IV (1-hydroxy-2, 3, 5-trimethoxyxanthone) 在甲醇中重结晶得黄色针晶, m. p 185.1°C。元素分析: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, M<sup>+</sup>302。实验值(%) C, 63.64; H, 4.78。计算值(%) C, 63.57; H, 4.67。uv: λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm(0.d) 221(0.42), 243(0.78), 252sh(0.74), 271 sh(0.41), 306(0.41), 362(0.13); λ<sub>max</sub><sup>MeOH+AlCl<sub>3</sub></sup> nm 221, 245, 265, 281, 336, 416。IR: cm<sup>-1</sup> 3100—2400, 1656, 1610, 1585, 1575, 1495 等。NMR: δ(CDCl<sub>3</sub>) 12.76(1H, S, C<sub>1</sub>-OH), 7.83(1H, q, H-8), 7.30(2H, m, H-6 及 H-7), 6.64(1H, S, H-4)。

晶 V (1-hydroxy-2, 3, 5, 7-tetramethoxyxanthone) 在甲醇中重结晶得到黄色针状晶, m. p 182°C。元素分析: C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>。实验值(%) C, 61.77; H, 5.04。计算值(%) C, 61.44; H, 4.85。uv: λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm (log ε) 224 (4.30), 242(4.30), 266(4.50), 303(4.13), 376(3.62); λ<sub>max</sub><sup>MeOH+AlCl<sub>3</sub></sup> nm 233, 288, 332, 430; 添加 NaOAc 的光谱无变化。IR: cm<sup>-1</sup> 3150—2400 (宽峰, 螯合羟基), 1655 (共轭 C=O), 1610, 1588, 1570, 1490 (芳环)。NMR: δ(CDCl<sub>3</sub>) 12.77(1H, S, C<sub>8</sub>-OH), 7.13, 6.81 (各 1H, 各 d, J2.5Hz, H-4 及 H-2), 6.57(1H, S, H-7), 3.98(3H, S, OCH<sub>3</sub>), 3.96(3H, S, OCH<sub>3</sub>), 3.93(3H, S, OCH<sub>3</sub>), 3.89(3H, S, OCH<sub>3</sub>)。MS: m/e 332 (M<sup>+</sup>60%), 317(100), 315(7), 303(14), 302(34), 301(7), 289(43), 288(9), 287(35), 259(23)。

晶 V 的甲基化: 取样品 40mg, 溶在 10ml 丙酮中加无水碳酸钾 0.5g, Me<sub>2</sub>SO 1 ml, 在水浴上迴流 40 小时, 所得甲基化物在甲醇中重结晶, m. p 144.9°C。uv: λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm(0.d) 225(0.61), 264(1.04), 310sh(0.32), 364(0.16)。NMR: δ(CDCl<sub>3</sub>) 7.14, 6.83 (各 1H, 各 d, J3Hz, H-8 及 H-6), H-4 (1H, S, H-7), 4.03—3.89(15H, 5 × OCH<sub>3</sub>)。

晶 V 的乙酰化: 取少量样品用醋酐-吡啶法进行乙酰化, 得一无色针状晶, 甲醇中重结晶, m. p 146.1°C。uv: λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm (0.d) 264(1.05), 308(0.31), 356(0.19)。NMR: δ(CDCl<sub>3</sub>) 7.18, 6.80 (各 1H, 各 d, J3Hz, H-8 及 H-6), 6.93 (1H, S, H-4), 3.99(6H, S, 2 × OCH<sub>3</sub>), 3.87(6H, S, 2 × OCH<sub>3</sub>), 2.54(3H, S, -OCOCH<sub>3</sub>)。

## 参 考 文 献

- 杨雁宾、周 俊, 1980, 金不换吡喃酮成分的研究 II 金不换的一个新吡喃酮。云南植物研究, 2(4): 468—472。  
Arends, P., P. helboe and J. Miller, 1973, Mass Spectrometry of Xanthone-I. *Org. Mass. Spec.* 7: 667—681。  
Gunasekera S, P., S. Ramachandran, S. Selliah and M. Uvais S. Sultanbawa, 1975, Chemical Investigation of Ceylonese plants. part XVII. *J. C. S. Perkin I* 2447—2450。  
Jackson B., H. D. Locksley and F. Scheinmann, 1968, Extractives from Guttiferae. part IX. *J. Chem. Soc. (C)* 2579—2583。  
Stout G. H. and W. J. Balkenhol, 1969, Xanthones of the Gentianaceae-I, II. *Tetrahedron* 25: 1947—1973。



# XANTHONE CONSTITUENTS OF *HALENIA* *ELLIPTICA* PART 1.

Hu Beling   Sun Hongfa   Fan Shufen   Ding Jinye

(Northwest Plateau Institute of Biology, Academia Sinica)

From the whole plant of *Halenia elliptica* D. Don (Gentianaceae) five xanthone constituents have been obtained. Four of them are known, i.e., 1-hydroxy-2, 3, 4, 7-tetramethoxyxanthone, 1-hydroxy-2, 3, 4, 5-tetramethoxyxanthone, 1-hydroxy-2, 3, 7-trimethoxyxanthone and 1-hydroxy-2, 3, 5-trimethoxyxanthone. The other one, 1-hydroxy-2, 3, 5, 7-tetramethoxyxanthone, is a new natural product.

## 参 考 文 献

Stoll G. H. and W. J. Balkovec. 1959. Xanthones of the Gentianaceae. I. II. *Tetrahedron* 25: 1914-1918.

Jackson B. H. D. Eckerly and F. Schumann. 1958. Extractives from Gentianaceae. part IX. V. *Chem. Soc. (C)* 2579-2583.

Gunasekera S. P. S. Ramasubramanian S. Kollin and M. H. H. S. *Indian J. Chem.* 1975. *Chemical Investigation of Gentianaceae plants part XVII* A. V. S. *Indian J. Chem.* 13: 2447-2450.

Aranda P. F. J. and J. M. H. 1975. Mass spectrometry of Xanthone-I. *Org. Mass. Spec.* 7: 681-684.

Aranda P. F. J. and J. M. H. 1969. *Mass Spectrometry of Xanthone-I*. *Org. Mass. Spec.* 7: 681-684.