

长梗喉毛花的化学成分*

丁经业 胡伯林 孙洪发 樊淑芬 纪兰菊

(中国科学院西北高原生物研究所)

摘 要

长梗喉毛花 (*Comastoma pedunculatum*) 全草入药, 治肝胆疾病。从它的新鲜全草的甲醇提取物中分得 8 种化合物, 以化学和光谱分析法鉴定为: 1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (I), 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮 (II), 1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基吡酮 (III), 1-O- $[\beta$ -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-3, 7, 8-三甲氧基吡酮 (IV), 1-O- $[\beta$ -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-3, 5-二甲氧基吡酮 (V), 1-O- $[\beta$ -D-吡喃葡萄糖-3, 8-二羟基-7-甲氧基吡酮 (VI), 1-O- $[\beta$ -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-8-羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (VII) 和 β -谷甾醇 (VIII)。

关键词: 龙胆科; 长梗喉毛花; 藏药; 吡酮; β -谷甾醇

龙胆科 (Gentianaceae) 植物长梗喉毛花 [*Comastoma pedunculatum* (Royle ex D. Don) Holub] 分布在西藏、青海、甘肃和四川北部等地, 生长在海拔 3 000—4 800 米的河滩和高山草甸等生境中。全草入药, 性味苦寒, 有利湿祛痰, 清热解毒, 舒肝利胆等功效, 在藏医药系统或当地民间用以治疗感冒、肝炎、胆囊炎等疾病。藏名‘桑斗’, 属‘蒂达’的一种。其化学成分未见报道。本文报道其化学成分的提取分离及结构测定。

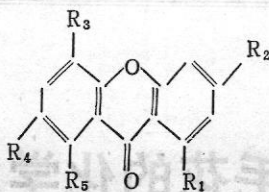
将长梗喉毛花新鲜全草用甲醇提取, 提取物以石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇等有机溶剂处理。氯仿萃取部分经硅胶柱分离, 得到化合物 I—III 和 VIII; 醋酸乙酯和正丁醇萃取部分用聚酰胺柱分离, 得到化合物 IV—VII¹。上述化合物通过化学方法和紫外、红外以及核磁共振等光谱分析法鉴定为: 1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (I), 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡酮 (II), 1, 8-二羟基-3, 5-二甲氧基吡酮 (III), 1-O- $[\beta$ -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-3, 7, 8-三甲氧基吡酮 (IV), 1-O- $[\beta$ -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-3, 5-二甲氧基吡酮 (V), 1-O- β -D-吡喃葡萄糖-3, 8-二羟

* 国家自然科学基金资助项目。

刘尚武教授鉴定植物标本; 核磁共振谱由罗湘宁同志测定, 一并致谢。

本文 1990 年 12 月 26 日收到。

基-7-甲氧基吡酮 (VI), 1-O- $[\beta$ -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-8-羟基-3,7-二甲氧基吡酮 (VII) 和 β -谷甾醇 (VIII)。结构如下图所示:



- I: $R_1=R_5=OH, R_3=H, R_2=R_4=OCH_3$ V: $R_1=-O-xyl-glu, R_2=R_3=OCH_3, R_4=R_5=H,$
 II: $R_1=OH, R_3=H, R_2=R_4=R_5=OCH_3$ VI: $R_1=-O-glu, R_2=R_5=OH, R_4=OCH_3, R_3=H$
 III: $R_1=R_5=OH, R_4=H, R_2=R_3=OCH_3$ VIII: $R_1=-O-xyl-glu, R_2=R_4=OCH_3,$
 IV: $R_1=-O-xyl-glu, R_3=H,$
 $R_2=R_4=R_5=OCH_3$ $R_5=OH, R_3=H$

该植物的新鲜样品含有丰富的吡酮苷成分,总吡酮苷收得率为新鲜样品的 4.08%,其中化合物 IV、V、VII 为其主要成分。很多药理实验表明,吡酮类化合物特别是它的苷类化合物,有较强的抗肝炎活性,因此这一吡酮苷含量很高的植物,值得进一步研究和开发。

化合物 I—VII 均为黄色针状晶,其紫外吸收光谱在 230—330 纳米范围内有较强的 3 个吸收峰,340—400 纳米区有第 4 个较弱峰(表 1)。化合物 III 为 1,3,5,8-四氧代型,V 为 1,3,5-三氧代型,其余均为 1,3,7,8-四氧代型。

表 1 化合物 I—VII 紫外吸收光谱数据 (纳米)

Table 1 UV Data of Compounds I—VII (nm)

	λ_{max}^{MeOH}	$\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3}$	$\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3+HCl}$
I	238, 263, 312 (sh) 380		
II	239, 259, 312, 374	238, 275, 329, 426	239, 259, 329, 426
III	253, 277, 333, 395		
IV	242, 252, 303, 356	242, 250, 304, 355	
V	246, 268(sh), 303, 351	246, 268(sh), 303, 351	246, 268(sh), 303, 351
VI	239, 263, 317, 360	244, 277, 348, 432	244, 277, 348, 432
VII	240, 269, 313, 375	243, 281, 341, 432	243, 281, 341, 433

化合物 I—III 的熔点、紫外吸收光谱、红外吸收光谱和核磁共振谱等数据,分别与孙洪发等(1981)报道的 1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮,1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮,1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡酮一致。

化合物 IV—VII, α -萘酚反应(+),在稀矿酸中可水解,红外光谱在 1100—1040 厘米⁻¹区有 3 个强吸收峰,900—890 厘米⁻¹区亦有较强的吸收,说明为吡酮氧糖苷,并有 β -糖苷键的存在。

化合物 IV 以稀盐酸水解,得苷原 1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮和糖。糖的纸层析 R_f 值与 D-木糖和 D-葡萄糖一致。紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱等数据,与 Hostettmann 等(1974)报道的 1-O- $[\beta$ -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-3,7,8-三甲氧基吡酮一致。

化合物 V,以稀盐水解,得 1-羟基-3,5-二甲氧基吡酮、D-木糖和 D-葡萄糖。该

化合物的紫外光谱、红外光谱及核磁共振谱数据,与丁业等(1988)报道的1-O-[β -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-3,5-二甲氧基吡酮一致。

化合物VI,黄色针状晶,熔点284°C。紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱等数据与樊淑芬等(1988)报道的1-O- β -D-吡喃葡萄糖-3,8-二羟基-7-甲氧基吡酮的数据一致。

化合物VII的水解产物为1,8-二羟基-3,7-二氧基吡酮、D-木糖和D-葡萄糖。各种光谱数据与Hostettmann等(1974)报道的1-O-[β -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-8-羟基-3,7-二甲氧基吡酮一致。

化合物VIII为无色片状晶,熔点和红外光谱与对照品 β -谷甾醇完全一致,混合熔点亦不下降。

实 验 部 分

实验用植物样品,系1984年8月采自青海省共和县黑马河乡,青海湖畔亚高山草甸,海拔3290米,物候期为盛花期。

熔点用Reichert Win微量熔点测定仪测定,温度计未经校正;紫外光谱用PEK-402型紫外光谱仪测定;红外光谱用IR-450型红外光谱仪测定,溴化钾压片;核磁共振谱用FT-80A核磁共振仪测定,氘代二甲亚砜为溶剂,TMS为内标。

(一) 提取分离

实验用新鲜植物全草280克,剪碎,6倍量甲醇浸泡3日后,80°C水浴加热回流提取3小时,同法提取4次,合并提取液,减压回收溶剂至稠膏状(84克)。

稠膏内加5倍量水,加热使大部溶解,以3倍量石油醚萃取8次,除去酯类和叶绿素;继以3倍量氯仿提取8次,得氯仿提取物4.8克;然后再以醋酸乙酯和正丁醇分别萃取,二萃取物组分基本相似,合并,共得干物质11.45克。取石油醚萃取物和氯仿萃取物各一半,进行硅胶柱分离,以石油醚/醋酸乙酯(9:1;8:2)洗脱,硅胶薄层[甲苯/甲酸乙酯/甲酸(5:4:1)展开]作检查,合并相同部,依次得化合物I—III和VIII;取醋酸乙酯和正丁醇提取物7.8克,以自制聚酰胺(尼龙-6)柱层析分离,15—40%乙醇洗脱,聚酰胺薄膜(甲醇/水9:1展开)检查,合并相同部,得化合物IV—VII。

(二) 结构测定

I 黄色针状晶(75毫克),m.p.188°C(95%乙醇),FeCl₃反应(+)。红外吸收光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{厘米}^{-1})$:3260、3200(-OH),1665、1635(>C=O),1602,1570,1500(芳环C=C),1465,1433,1378,1150,1107,1090,1052,958,830。¹H核磁共振谱(CDCl₃) δ :12.06,11.93(各1H,各s,1-,8-OH);7.24,6.80(各1H,各d, $J=9$ 赫兹,6-H、5-H);6.34,6.28(各1H,各d, $J=2.5$ 赫兹,4-H、2-H);3.86,3.94(各3H,各s,3-,7-OCH₃)。

II 黄色针状晶(120毫克),m.p.158°C(95%乙醇);FeCl₃反应(+)。红外吸收光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{厘米}^{-1})$:3430(-OH);1658(>C=O);1602,1570(芳环C=C),1480,1430,

1 380。¹H 核磁共振谱 (CDCl₃)δ: 13.1(1H, s, 1-OH); 7.32, 7.13 (各 1H, 各 d, J=9 赫兹, 6-H、5-H); 6.30, 6.24 (各 1H, 各 d, J=2.5Hz, 4-H、2-H), 3.99, 3.92, 3.86 (各 3H, 各 s, 3-、7-、8-OCH₃)。

III 黄色针状晶 (20 毫克), m.p.186°C (甲醇), FeCl₃ 反应 (+)。红外吸收光谱 $\nu_{\text{KBr}}^{\text{cm}^{-1}}$: 3 150—2 500(-OH), 1 669, 1 639 (>C=O), 1 609, 1 580, 1 490 (芳环 C=C)。¹H 核磁共振谱 (CDCl₃)δ: 11.75, 11.20 (各 1H, 各 s, 1-、8-OH); 7.32, 6.70 (各 1H, 各 d, J=9 赫兹, 6-H、5-H); 6.53, 6.35 (各 1H, 各 d, J=2.5 赫兹, 4-H、2-H); 3.95, 3.90 (各 3H, 各 s, 3-、5-OCH₃)。

IV 淡黄色针状晶 (120 毫克), m.p.190—192°C (分解) (40% 乙醇), FeCl₃ 反应 (-), α-萘酚反应 (+)。红外吸收光谱 $\nu_{\text{KBr}}^{\text{cm}^{-1}}$: 3 370(-OH), 2 920, 1 640 (>C=O), 1 610, 1 582 (芳环 C=C), 1 470, 1 445, 1 390, 1 334, 1 310, 1 280, 1 068, 1 050, 890, 810。¹H 核磁共振谱 [(CD₃)₂SO]δ: 7.36, 7.06 (各 1H, 各 d, J=9 赫兹, 6-H、5-H); 6.58, 6.43 (各 1H, 各 d, J=3 赫兹, 4-H、2-H); 5.10(1H, d, J=7.5 赫兹, C''₁-H); 4.74 (1H, d, J=6 赫兹, C'₁-H); 3.0—4.0(糖质子 H); 3.93, 3.90, 3.88 (各 3H, 各 s, 3-、7-、8-OCH₃)。

IV 的水解试验 取样品约 15 毫克, 溶于 30% 乙醇, 加 5% 盐酸 1 毫升, 水浴加热半小时, 析出黄色沉淀物, 过滤, 甲醇重结晶, 得黄色针状晶, m.p.158°C, 紫外和红外光谱与 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基吡啶酮完全一致。除去苷原的滤液, 用氨水调至中性, 浓缩至小体积, 纸层析检查 [正丁醇/醋酸/水 (4:1:5 上层) 展开, 氨性硝酸银溶液显色], 显示 R_f 值为 0.096, 0.154 = 色点, 分别与标准样品 D-葡萄糖、D-木糖的 R_f 值一致。

V 淡黄色针状晶 (110 毫克), m.p.242°C (30% 乙醇结晶), FeCl₃ 反应 (-), α-萘酚试验 (+)。红外吸收光谱 $\nu_{\text{KBr}}^{\text{cm}^{-1}}$: 3 360(-OH), 1 650 (>C=O), 1 620, 1 608, 1 480 (芳环 C=C), 1 350, 1 090, 1 070, 1 030。¹H 核磁共振谱 [(CD₃)₂SO]δ: 7.80 (1H, dd, J=6.5 赫兹、2.8 赫兹, 8-H); 7.4—7.1 (2H, m, 6-、7-H); 6.60, 6.42 (各 1H, 各 d, J=2.5 赫兹, 4-H、2-H); 5.10(1H, d, J=7.5 赫兹, C''₁-H); 4.85(1H, d, J=7 赫兹, C'₁-H); 3.93, 3.90 (各 3H, 各 s, 3-、5-OCH₃)。

V 的水解试验 取样品约 15 毫克进行水解 (方法同 IV), 得黄色针状晶水解苷原, m.p.173°C, FeCl₃ 反应 (+), 紫外和红光吸收光谱与 1-羟基-3, 5-二甲氧基吡啶酮一致。水解糖的 R_f 值与标准样品 D-葡萄糖和 D-木糖的 R_f 值一致。

VI 淡黄色针状晶 (80 毫克), m.p.284°C (35% 乙醇结晶), FeCl₃ 反应 (+), α-萘酚试验 (+)。红外吸收光谱 $\nu_{\text{KBr}}^{\text{cm}^{-1}}$: 3 470、3 380(-OH), 1 655 (>C=O), 1 608、1 573、1 510 (芳环 C=C), 1 080, 1 060, 1 030。¹H 核磁共振谱 [(CD₃)₂SO]δ: 13.2, 11.1 (各 1H, 各 s, 3-、8-OH); 7.39, 6.90 (各 1H, 各 d, J=9 赫兹, 6-H、5-H); 6.56, 6.45 (各 1H, 各 d, J=3 赫兹, 4-H、2-H); 4.5—5.0(m, 葡萄糖质子); 3.83 (3H, s, 7-OCH₃)。

VI 的水解试验 取样品 10 毫克, 稀盐酸水解 (方法同 IV), 得黄色针状晶水解苷原, m.p.216°C, 紫外、红外光谱与 1, 3, 8-三羟基-7-甲氧基吡啶酮一致。水解糖的 R_f 值与标准样品 D-葡萄糖的 R_f 值一致。

VII 黄色针状晶 (90 毫克), m.p.178°C (95% 乙醇), FeCl₃ 反应 (+), α-萘

酚试验 (+)。红外吸收光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{厘米}^{-1})$: 3 350 (-OH), 2 940, 1 650 ($>\text{C}=\text{O}$), 1 620, 1 582 (芳环 $\text{C}=\text{C}$), 1 455, 1 390, 1 210, 1 090, 1 088, 1 059, 990, 810。 ^1H 核磁共振谱 $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}] \delta$: 13.2 (1H, s, 8-OH); 7.40, 6.89 (各 1H, 各 d, $J=9$ 赫兹, 6-H、5-H); 6.73, 6.52 (各 1H, 各 d, $J=2.5$ 赫兹, 4-H、2-H); 3.93, 3.85 (各 3H, 各 s, 3-, 7-OCH₃); 3.0—5.3 (m, 糖质子)。

VII 的水解试验 取样品约 10 毫克, 稀盐酸水解 (方法同 IV), 得黄色针状晶苷原, m.p. 188°C, 紫外、红外吸收光谱数据与 1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡啶酮一致。水解糖纸层析检查, R_f 值与标准样品 D-葡萄糖和 D-木糖的 R_f 值相同。

VIII 无色片状晶 (30 毫克), m.p. 156°C (95% 乙醇重结晶), 5% 硫酸反应呈紫红色, 2% 磷钼酸反应 (蓝色), 红外吸收光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{厘米}^{-1})$: 3 400, 2 860, 1 640, 1 470, 1 450, 1 380, 1 065, 1 028, 960, 840, 800。与对照品 β -谷甾醇 (m.p. 156°C) 混合熔点不下降。硅胶薄层 R_f 值一致。

参 考 文 献

- 丁经业、樊淑芬、胡伯林、孙洪发, 1988, 抱茎獐牙菜吡啶苷和黄酮苷, 植物学报, 30(4): 414—419。
孙洪发、丁经业, 1981, 川西獐牙菜 (*Swertia mussotii*) 中吡啶成分的分离与鉴定, 植物学报, 23(6): 464—469。
樊淑芬、胡伯林、丁经业、孙洪发, 1988, 喉毛花化学成分研究, 植物学报, 30(3): 303—307。
Hostettmann K., Rafaël Tabacchi and André Jacot-Guillarmod, A., 1974, Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana* VI Etude des xanthonés dans les feuilles de *Gentiana bavarica* L., Helv. Chim. Acta, 57(2): 294—301。
Hostettmann, K. and Jacot-Guillarmod, A., 1974, Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana* VII Etude des composés flavoniques et xanthoniques dans les feuilles de *Gentiana verna* L., ib. 57(4): 1 155—1 158。

STUDIES ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF *COMASTOMA* *PEDUNCULATUM* (ROYLE EXD. DON) HOLUB

Ding Jingye, Hu Belin, Sun Hongfa, Fan Shufen and Ji Lanju

(Northwest Plateau Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xining)

From Tibetan herb, 'Sundou' (*Comastoma pedunculatum*), eight compounds were isolated. On the basis of their UV, IR, NMR spectral data and chemical properties, the structures were identified as: 1, 8-dihydroxy-3, 7-dimethoxyxanthone (I), 1-hydroxy-3, 7,8-trimethoxy-xanthone (II), 1, 8-dihydroxy-3, 5-dimethoxyxanthone (III), 1-O- $[\beta$ -D-xylopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranosyl]-3, 7, 8-trimethoxyxanthone (IV), 1-O- $[\beta$ -D-xylopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranosyl]-3, 5-dimethoxyxanthone (V), 1-O- β -D-glucopyranosyl-3, 8-dihydroxy-7-methoxyxanthone (VI), 1-O- $[\beta$ -D-xylopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranosyl]-8-hydroxy-3,7-dimethoxyxanthone (VII) and β -sitosterol (VIII) respectively.

Key words: Gentianaceae; *Comastoma pedunculatum*; Tibetan drug; Xanthone; β -sitosterol