

中草药穿心草中呋喃酮化合物的研究^{*}

邓芹英 李 宣 杨舜娟 谢惜媚

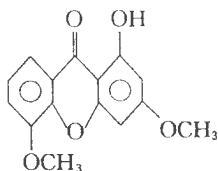
(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要 从中草药穿心草 (*Canscora lucidissima*) 中分离得到 2 个呋喃酮化合物, 利用 NMR, MS, UV, IR 等波谱技术, 确定其化学结构为: 1-羟基-3, 5-二甲氧基呋喃酮和 1, 5, 8-三羟基-3-甲氧基呋喃酮.

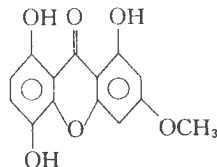
关键词 穿心草, 呋喃酮

分类号 O 656.4

穿心草 (*Canscora lucidissima*), 又称穿钱草, 属于龙胆科植物, 产于我国的广西、广东等地, 生于石山或土山的岩石缝中. 秋冬季采收, 全草入药. 穿心草具有清热解毒、消炎止痛, 活血化瘀的功能. 可治肺热咳嗽, 胸痛, 黄疸肝炎, 钩端螺旋体, 跌打内瘀, 毒蛇咬伤等病症^[1]. 对于穿心草化学成分, 未见文献报道. 本工作首次对穿心草的化学成分进行较系统的研究, 从穿心草的乙醇提取物 (浸膏 A) 中分离得到 2 个晶体化合物, 通过 ¹H NMR, ¹³C NMR, UV, IR, MS 等波谱分析和理化实验事实, 推导出它们的化学结构为:



1-羟基-3, 5-二甲氧基呋喃酮 (1)



1, 5, 8-三羟基-3-甲氧基呋喃酮 (2)

1 实验部分

1.1 仪器和药品

日本 JEOL 公司 FX-90Q 核磁共振仪, 美国 NICOLET 公司 5DX 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 VG 公司 ZAB-HS 质谱仪, 日本岛津公司 UV-240 紫外光谱仪, 美国 PERKIN-ELMER 公司 240C 元素分析仪.

穿心草采自广西桂林地区, 经广西植物研究所副研究员钟树权鉴定. 柱层析硅胶 (105~150 μ m) 为上海五四化学试剂厂产品, 薄层色谱硅胶 (10~40 μ m) 为青岛海洋化工厂产品, 石油醚 (60~90 $^{\circ}$ C), 乙酸乙酯, 丙酮, 乙醇等均为 AR 试剂.

^{*} 收稿日期: 1997-03-31 邓芹英, 女, 55岁, 教授

1.2 穿心草化学成分的提取和分离

把 5 kg 穿心草粉碎后, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 置于冰箱中冷冻过夜, 过滤除去析出的叶绿素. 滤液减压蒸去溶剂, 得到约 500 mL 棕黑色的浓缩液. 用石油醚萃取 3 次, 合并和浓缩萃取液, 得到石油醚萃取物 (浸膏 A). 石油醚萃取后的浓缩液加入 500 mL 的 4% 醋酸水溶液, 充分搅拌, 用氯仿萃取 3 次, 合并萃取液, 浓缩后得到氯仿萃取物 (浸膏 B). 醋酸水溶液用于生物碱的研究.

浸膏 A 拌以柱层析硅胶, 红外灯烘干, 粉碎. 用薄层层析硅胶装柱, 进行加压柱层析分离, 用石油醚-乙酸乙酯溶剂系统进行梯度洗脱. 从 $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=9/1$ 洗脱液中, 得到化合物 (1), 从 $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=8/1$ 洗脱液中, 得到化合物 (2). 用波谱分析测定各组分的化学结构.

2 结果和讨论

2.1 化合物 (1) 的结构测定

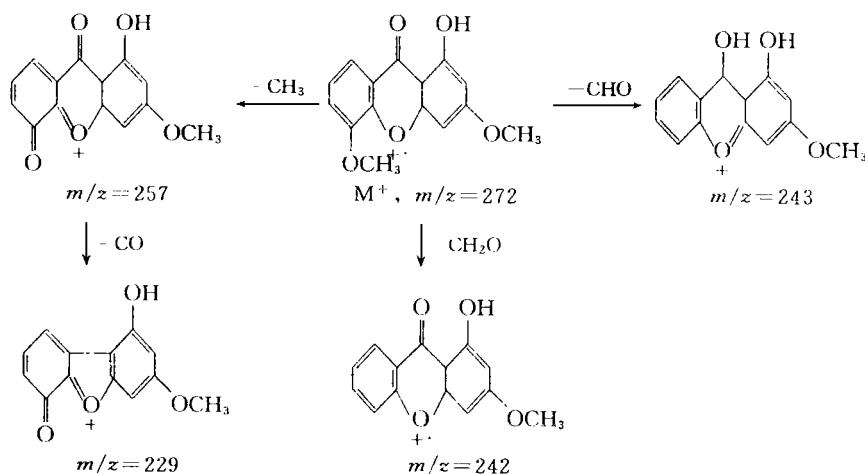
为黄色针状晶体, 经丙酮重结晶后, θ_{mp} : 167~168 $^{\circ}\text{C}$. 薄层色谱分析, $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=8/2$ 作展开剂, 显示只有 1 个 $R_f=0.4$ 的斑点. 质谱的分子离子峰为 m/z 272. 元素分析 ($w\%$) 为 C 65.45, H 4.32 (计算值 C 66.18, H 4.41, O 29.41), 推导分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$, 不饱和度为 10. UV (CH_3OH), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 244.9, 307.5, 349.1. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3400, 3078, 1658, 1609, 1574, 1489, 1370, 1293, 1264, 1229, 1159, 1103, 955, 864, 800, 745. FABMS (m/z): 273 (87), 272 (40), 257 (8), 243 (7), 242 (5), 229 (7). 从 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 可判断为卟啉类化合物.

(1) 卟啉骨架的确定. 的盐酸-镁粉试验, 反应显桔黄色, 这是卟啉类化合物的特征颜色反应. 在 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 中, 存在 1 个羰基碳的吸收峰 180.6; IR 中 1658 cm^{-1} 为共轭羰基的吸收, 这些都证明有 1 个羰基存在. $^{13}\text{C NMR}$ 在 170~90 范围内共有 12 个碳吸收峰, 其化学位移分别为: 166.7, 163.3, 157.5, 148.2, 146.2, 123.4, 121.5, 116.7, 115.7, 103.9, 97.5, 92.7, 提示为卟啉分子中 2 个苯环上的碳信号^[2]. $^1\text{H NMR}$ 中有 5 个苯环氢 W 7.82 (1H, q, $J_1=7.20\text{ Hz}$, $J_2=2.55\text{ Hz}$), 7.25 (2H, m), 6.57 (1H, d, $J=2.55\text{ Hz}$), 6.35 (1H, d, $J=2.55\text{ Hz}$), 表明为三取代卟啉. IR 中 1609, 1574, 1489 cm^{-1} 也显示了苯环的特征吸收峰.

(2) 取代基团的确定. 1 个羟基: $^1\text{H NMR}$ 中有 1 个羟基峰 12.82 (1H, s), 重水交换后此峰消失; IR 中 3400 cm^{-1} 宽峰为 $\nu(\text{O-H})$ 吸收峰, 1300~1200 cm^{-1} 显示酚羟基的 $\nu(\text{C-O})$ 吸收峰, 证明有 1 个酚羟基存在. 2 个甲氧基: $^{13}\text{C NMR}$ 显示了 2 个连氧碳的吸收峰 56.4 和 55.8; $^1\text{H NMR}$ 中有 2 组甲氧基的吸收峰 4.03 (3H, s), 3.89 (3H, s); IR 中 1433, 1370 cm^{-1} 是甲氧基吸收峰, 证明有 2 个甲氧基存在.

(3) 取代基位置的确定. $^1\text{H NMR}$ 中羟基的吸收峰在 12.82, 比正常的酚羟基的化学位移 (~ 9.0) 较低场^[3]. IR 中羟基的 $\nu(\text{O-H})$ 吸收 3400 cm^{-1} 是 1 个宽峰, 表明此羟基在分子内或分子间存在缔合作用; 对于 1 位或 8 位没有羟基取代的卟啉化合物, 其 $^{13}\text{C NMR}$ 中羰基的化学位移在 170 左右, 而若在 1 位或 8 位有羟基取代, 则会与羰基形成分子内氢键, 而使其吸收峰向低场位移到 180 以上^[2]. 羰基碳的位移值为 180.6, 表明其 1 位上有羟基, 因此 1 为 1 位羟基取代的卟啉.

从 $^1\text{H NMR}$ 中 7.85~6.30 区间苯环氢吸收峰裂分的情况可知含有 3 个相邻的氢和 2 个间位氢, 其中 7.82 (1H, q, $J_1=7.20\text{ Hz}$, $J_2=2.55\text{ Hz}$) 的裂分情况, 表明其邻位上有 1 个氢的偶合 ($J=7.20\text{ Hz}$), 在间位也有 1 个氢的偶合 ($J=2.55\text{ Hz}$), 7.25 (2H, m) 则为这 2 个苯环氢的信号. 6.57 (1H, d, $J=2.70\text{ Hz}$) 和 6.35 (1H, d, $J=2.70\text{ Hz}$) 为另 2 个具有远程偶合的苯环间位氢. 此外 7.82 信号明显比其它苯环氢处在较低场, 说明它是 8 位氢, 受羰基的去屏蔽效应影响的结果. 甲氧基的位置可由 MS 和 UV 数据来确定: 若黄酮化合物在 6 位或 8 位上有甲氧基取代时, 质谱上应有 $M-18$ 离子峰出现^[4]. 而的质谱上没有 m/z 254 ($M-18$) 的离子峰, 证明 8 位上没有甲氧基取代. 根据 1, 3, 5-三含氧基团取代黄酮的紫外光谱规律, 在 242~250, 300~315, 340~360 nm 处呈现 3 组强吸收带^[5,6], 的紫外光谱在 244.9, 307.5, 349.1 nm 处也有 3 个相应的强吸收带. 因此可以确定 1 的化学结构为 1 羟基-3, 5-二甲氧基黄酮. 其质谱的主要离子峰裂解过程可解析如下:



2.2 化合物 (2) 的结构测定

为黄色针状晶体, 经甲醇重结晶, 用毛细管法测定熔点, 在 260°C 样品变黑分解. 质谱的分子离子峰为 m/z 274, 元素分析 ($w\%$) 为 C 61.26, H 3.58 (计算值 C 61.31, H 3.65, O 35.04), 分子式确定为 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$, 不饱和度为 10. UV (CH_3OH), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 254.0, 278.8, 333.8, 394.0; IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3437, 3100, 1630, 1595, 1496, 1433, 1388, 1264, 1243, 1208, 1152, 1089, 868, 828; EIMS (m/z): 274 (35), 246 (3), 245 (8), 244 (3), 231 (8). 从 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 可判断为黄酮类化合物.

(1) 黄酮骨架的确定. 2 的 $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO) 中, 有 1 个羰基碳的吸收峰 183.9; IR 中 1630 cm^{-1} 强峰为共轭羰基的吸收, 证明有 1 个羰基存在. $^{13}\text{C NMR}$ 在 170~90 范围内有 12 个吸收峰, 化学位移分别为 166.9, 161.9, 157.2, 151.8, 143.2, 137.2, 123.7, 109.3, 107.3, 101.9, 97.1, 92.7, 是黄酮类化合物中 2 个苯环上碳的吸收; $^1\text{H NMR}$ (DMSO) 中有 4 个苯环氢; IR 也显示了苯环的特征吸收峰 $1595, 1495\text{ cm}^{-1}$. 盐酸-镁粉试验显正性结果. 以上数据均表明 2 为黄酮类化合物.

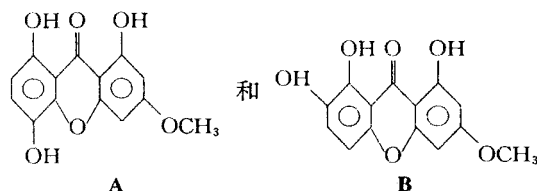
(2) 取代基团的确定. IR 谱中 3437 cm^{-1} 为宽的 $\nu(\text{O-H})$ 吸收峰, $1264, 1243, 1208\text{ cm}^{-1}$ 为酚羟基的 $\nu(\text{C-O})$ 的特征吸收峰. $^1\text{H NMR}$ 中有 3 个羟基峰 11.88 (1H, s), 11.05

(1H, s), 9.67 (1H, s), 重水交换后消失, 证明分子中有 3 个酚羟基存在. ^{13}C NMR 显示了 1 个连氧碳的吸收峰 56.0; ^1H NMR 中有 1 组甲氧基的吸收峰 3.89 (3H, s), IR 中在 1433 和 1398 cm^{-1} 有中等强度吸收峰, 都证明有 1 个甲氧基存在.

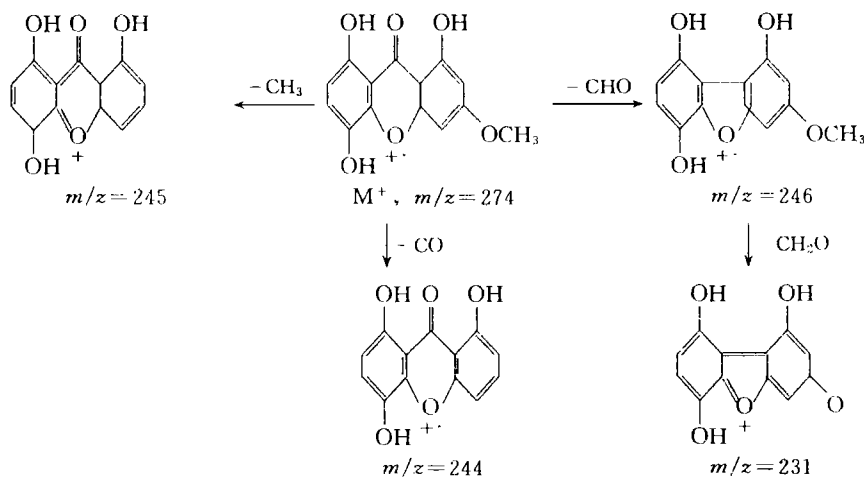
(3) 取代基位置的确定. ^1H NMR 中有 2 个羟基的吸收峰为 11.88, 11.05, 比正常的酚羟基的化学位移 (~ 9.0) 较低场; 羰基碳的位移值为 183.9, 比 1 位有取代羟基的处于更低场, 表明这 2 个羟基是在 1 位和 8 位上, 由于它们与羰基形成分子内氢键而使各自的共振峰向低场位移, 也使羰基的红外吸收向低波数移动到 1630 cm^{-1} , 所以 2 应为 1, 8 位二羟基取代的呋喃酮.

从 ^1H NMR 中的 4 个苯环氢的裂分和偶合常数可知: 7.24 (1H, d, $J = 8.50$ Hz) 和 6.62 (1H, d, $J = 8.50$ Hz) 是邻位氢, 6.57 (1H, d, $J = 2.70$ Hz) 和 6.35 (1H, d, $J = 2.70$ Hz) 则是间位氢.

根据呋喃酮质谱裂解规律, 若在杂环氧原子的邻位或对位有甲氧基取代, 应先失去甲基得到 $M - 15$ 峰, 再失去 CO 得到 $M - 15 - 28$ 峰, 若在杂环氧原子的邻位或对位没有甲氧基取代时, 则应先失去 CO 得到 $M - 28$ 峰, 再失去甲基 $M - 28 - 15$ 峰^[4], 而 2 的质谱中没有 $M - 15$ 峰, 却有先失去 CO 的 $M - 28$ 峰 ($m/z = 246$) 和再失去甲基的 $M - 28 - 15$ 峰 ($m/z = 231$), 可以判定分子中没有与杂环氧原子成邻位或对位取代的甲氧基, 即在 2, 4, 5, 7 位上没有甲氧基取代, 甲氧基只能在 3 位上. 因此 2 有 2 种可能结构:



若 2 的结构为 B, 由于分子中存在邻位二羟基, 容易失水, 质谱中应有较强的 $M - 18$ ($m/z = 266$) 峰, 但其质谱图上没有此离子峰. 此外, 2 的 UV 中 4 个吸收带 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 254.0, 278.8, 302.0, 338.8 也与 1, 3, 5, 8 四取代呋喃酮的文献值相对应^[7], 因此 2 可以确定为 1, 5, 8 三羟基-3-甲氧基呋喃酮. 其质谱的主要离子裂解过程解析如下:



和 2 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据及其归属列于表 1.

表 1 1和 2的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR数据					
质子	1	2	C	1	2
羟基	12. 82	11. 88	C- 1	163. 3	161. 9
		11. 05	C- 2	97. 5	97. 1
		9. 67	C- 3	166. 7	166. 9
甲氧基	4. 03	3. 89	C- 4	92. 7	92. 7
			C- 5	148. 2	151. 8
芳环 2- H	6. 35	6. 35	C- 6	115. 7	123. 7
芳环 4- H	6. 57	6. 58	C- 7	123. 4	109. 3
芳环 6- H	7. 26	7. 24	C- 8	116. 7	137. 2
芳环 7- H	7. 24	6. 62	C- 9	180. 6	183. 9
芳环 8- H	7. 80		C- 8a	121. 5	107. 3
			C- 9a	103. 9	101. 9
			C- 4a	157. 5	157. 2
		C- 10a	146. 2	143. 2	
			- OCH ₃	56. 4	56. 0
				55. 8	

据文献报道, 山酮化合物具有良好的生理活性, 是良好的中枢神经抑制剂, 心血管兴奋剂, 具有利胆和抑制结核杆菌, 抑制鼠脑腺体单胺氧化酶的作用, 可以治疗肝炎, 胆囊炎等病症^[8]. 因此, 本研究的结果将对穿心草的药用价值和综合利用提供科学依据.

参 考 文 献

1 江苏医学院. 中药大辞典 (下册). 上海: 上海人民出版社, 1977. 1728

2 龚运淮. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986. 199~ 201

3 赵天增. 核磁共振氢谱. 北京: 北京大学出版社, 1983. 39~ 40

4 丛蒲珠. 质谱学在天然有机化合物中的应用. 北京: 科学出版社, 1987. 865~ 870

5 黄量, 于德泉. 紫外光谱在有机化学中的应用 (下册). 北京: 科学出版社, 1988. 281

6 Kaouadji M, Vaillant I, Mariotte A M. Polyoxygenated xanthenes from centaurium erythraea roots. J Nat Prod, 1986, 49 (2): 358~ 360

7 Markham K R. Gentian pigments II . Xanthenes from gentiana bellidifolia. Tetrahedron, 1965, 21 (6): 1449

8 江苏省植物研究所等. 新华本草纲要 (第 2 册). 上海: 上海科技出版社, 1991. 387

Studies on the Xanthenes from Chinese Herbal
Medicine Canscora Lucidissima

Deng Qinying* Li Xuan Yang Shunjian Xie Ximei

Abstract Two xanthenes isolated from chinese herbal medicine canscora lucidissima were identified as 1-hydroxy-3, 5-dimethoxy-xanthone and 1, 5, 8-trihydroxy-3-methoxy-xanthone respectively on the basis of the data of ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS, IR and UV.

Keywords canscora lucidissima, xanthone

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>