

芦荟酚类化合物的成分研究

王红梅¹, 陈巍¹, 施伟¹, 刘扬^{1*}, 吕木坚², 潘景岐^{2*}

(1. 中国科学院化学研究所 分子科学中心分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100080; 2. 北京大学分析测试中心, 北京 100871)

摘要: 目的 研究芦荟属植物中的某些酚类化学成分。方法 通过聚酰胺、硅胶柱色谱, 结合溶剂分配及重结晶技术, 从芦荟叶汁的浓缩提取物中分离得到 6 个酚类化合物, 经波谱分析, 化学方法及与已知化合物对照, 鉴定其结构。结果 分别鉴定为芦荟大黄素()、大黄素甲醚()、大黄酚()、大黄素()、2-丙烯酸 3-(4-羟基苯)-甲酯()、4-甲基-6, 8-二羟基-7-氢-苯并[de]-蒽-7-酮()。结论 化合物 和 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 芦荟; 酚类化合物; 2-丙烯酸, 3-(4-羟基苯)-甲酯; 4-甲基-6, 8-二羟基-7-氢-苯并[de]-蒽-7-酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)06-0499-03

Studies on phenolic compounds in *Aloe vera*

WANG Hong-mei¹, CHEN Wei¹, SHI Wei¹, LIU Yang¹, LÜ Mu-jian², PAN Jing-qi²

(1. State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100080, China; 2. Center of Analysis & Measurement, Peking University, Beijing 100871, China)

Key words: *Aloe vera* L.; phenolic compounds; 2-propenoic acid 3-(4-hydroxyphenyl)-methyl ester; 4-methyl-6, 8-dihydroxy-7H-benz[de]-anthracen-7-one

芦荟是百合科芦荟属(*Aloe* L.) 多年生常绿肉质草本植物, 原产于非洲。芦荟属植物约有 500 种, 大部分生长在热带和亚热带地区。主要药用芦荟有库拉索芦荟、好望角芦荟、非洲芦荟、木立芦荟、斑纹芦荟及皂角芦荟等。芦荟属植物在民间用于治疗创伤、哮喘、胃溃疡和便秘等症。现代药理实验证明, 该属植物中的有效部位或有效成分具有抗癌、抗炎、抗菌、抗病毒、杀虫解热、保肝及免疫增强等功效^[1]。目前, 芦荟属植物及其制品广泛应用于日用化工、保健食品等多个领域。国外从 20 世纪 60 年代开始对芦荟进行了较深入广泛的研究, 已报道的化学成分主要包括酚性成分、萜类及甾体、糖类、有机酸以及生物碱类等^[2-4]。我国学者对芦荟属植物化学成分的研究亦有报道。袁阿兴报道芦荟苦素的发现^[5]。本课题针对芦荟属植物酚类化合物进行研究, 从中分离获得 6 个化合物, 经波谱和化学方法鉴定为: 芦荟大黄素()、大黄素甲醚()、大黄酚()、大黄素()、2-丙烯酸 3-(4-羟基苯)-甲基酯()、4-甲基-6, 8-二羟基-7-氢-苯并[de]-蒽-7-酮()。其中化合物 和 属首次从芦荟中分离。

化合物 为首次从芦荟中分离, 其结构确定主要通过质谱分析完成。质谱数据为: 178, 147(基峰), 119, 91, 74, 65。质谱的主要裂分方式见图 1。通过分析质谱并结合¹H NMR 的数据可确定化合物 的分子结构。

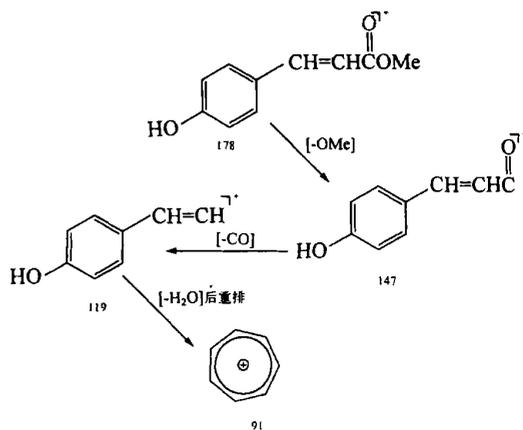


图 1 化合物 质谱碎片分析

Fig. 1 MS fragmentation of compound 化合物 : 淡黄色针晶(乙醚), mp 188 ~

* 收稿日期: 2002-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(30128003); 国家烟草专卖局科技项目(国烟科[2001]504号)

作者简介: 王红梅(1971-), 2000 年于中国科学院化学研究所分子动态与稳态结构国家重点实验室攻读博士学位, 研究方向为天然抗氧化剂。

* 通讯作者 Fax: (010) 62559373 E-mail: yliu@infoc3.icas.ac.cn

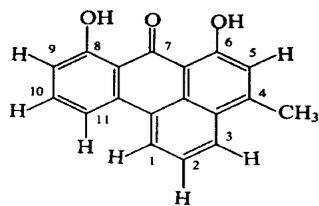


图 2 化合物的分子结构
Fig. 2 Molecular structure of compound

190, EI-MS 给出分子离子峰 276, HREI-MS 显示其精确值为 276.0786, 结合 ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT 等给出的信息并根据高分辨质谱可确定其分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$, 其 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3441,

2926, 2855, 1735, 1617, 1591, 1462, 证明化合物为含酮羰基的刚性芳环类化合物。这一推论与其质谱数据一致。EI-MS: 276(100%), 248, 231, 219, 201, 189, 138, 124, 109, 从 276 到 24/8 显示分子离子失去质量数为 28 的碎片, 显然归属为 CO。其分子结构的进一步确认是通过二维核磁共振技术实现。最终确定化合物的分子结构式见图 2。

根据检索相关文献, 化合物的系统命名为 4-甲基-6,8-二羟基-7-氢-苯并[de]萹酮-7-酮。该化合物在天然产物分离物中鲜见报道, 历史上仅有 Kiyoshi 等^[6]从另一植物 *Cassia garrettiana* Craib (Leguminosae) 中曾分离并表征过此化合物。

1 仪器和材料

紫外光谱仪为 Shimadzu UV-160IPC UV/VIS 型, 红外光谱仪为 Perkin-Elmer 2000 FT IR; 质谱仪为 AEI MS-50 SD90 70eV; 核磁共振波谱仪为 Bruker ARX 400 MHz; 柱色谱用硅胶为 100~200 目和 200~300 目, 柱色谱用聚酰胺处理过筛 80 目。

2 提取和分离

芦荟叶汁浓缩物(2.5 g)以酸性氯仿 10 L 提取 4 h, 重复此操作 10 次以上, 浓缩提取液后将其重新溶于乙醇与水的混合液中, 然后依次用正己烷、氯仿分别萃取。正己烷提取物 60 g, 经反复硅胶柱色谱(环己烷-丙酮)梯度洗脱, 并结合重结晶得到化合物(30 mg)。氯仿提取物 199 g 进行聚酰胺柱色谱梯度洗脱(环己烷-苯-氯仿-丙酮-甲醇), 然后对不同的极性部分浓缩后再进行硅胶柱色谱分离。经多次色谱分离后, 得到化合物(300 mg), (40 mg), (45 mg), (55 mg), (63 mg)和(45 mg)。

3 结构鉴定

化合物: 黄色针晶(乙醇), mp 218~220。IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR 数据与文献^[7]一致, 鉴定为芦荟大黄素。

化合物: 黄色针晶(乙酸乙酯), mp 207~209。IR, UV, EI-MS, ^1H NMR 光谱数据结果与文

献报道一致^[8], 鉴定为大黄素甲醚。

化合物: 浅黄色状结晶(乙醇), mp 196~197。IR, UV, EI-MS, ^1H NMR 光谱数据都与文献^[8]一致, 鉴定为大黄素。

化合物: 黄色针晶(乙酸乙酯), mp 255~256。IR, UV, EI-MS 光谱数据与文献一致^[8], 鉴定为大黄素。

化合物: 白色针晶(氯仿), mp 128~130。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.64(1H, d), 7.43(2H, d), 6.85(2H, d), 6.30(1H, d), 5.45(1H, s), 3.80(3H, s)。EI-MS: 178, 147(基峰), 119, 91, 74, 65。质谱数据与文献一致^[9], 判定为 2-丙烯酸, 3-(4-羟基苯)-甲酯。

化合物: 淡黄色针晶(乙醚), mp 188~190。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3441, 2926, 2855, 1735, 1617, 1591, 1462, 1441, 1346, 1318, 1271, 1237, 1189, 1093, 853, 799, 746, 571。UV λ_{max} nm (log ϵ) (MeOH): 459(0.50), 439(0.50), 375(0.21), 258(0.20), 330(0.30), 276(3.4), 224(0.21)。EI-MS: 276(100%), 248, 231, 219, 201, 189, 138, 124, 109, 100。HREI-MS: 276.0786, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 14.47(1H, s), 12.96(1H, s), 8.48(1H, d), 8.08(1H, d), 7.86(1H, d), 7.64(1H, t), 7.58(1H, t), 7.08(1H, s), 7.01(1H, d), 2.77(3H, s)。 ^{13}C NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 189.5, 168.4, 163.2, 149.2, 137.2, 135.2, 127.1, 126.9, 126.6, 126.0, 125.0, 124.1, 120.6, 115.7, 115.1, 113.6, 107.7, 20.6。IR 和 ^1H NMR 数据与文献报道一致^[6], 结合 2DNMR 实验, 进一步确定为 4-甲基-6,8-二羟基-7-氢-苯并[de]萹酮-7-酮。

References:

- [1] Ji Y B. *Antitumor Pharmacology and Application of Chinese Medicine* (中草药抗肿瘤药理作用与应用) [M]. Harbin: Heilongjiang Science and Technology Publishing House, 1998.
- [2] Okamura N, Hine N, Harada S, et al. Three chromone components from *Aloe vera* leaves [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(2): 495-498.
- [3] Dagne E, Wyk B E V, Stephenson D, et al. Three oxanthrones from *Aloe littoralis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(6): 1683-1687.
- [4] Okamura N, Hine N, Tateyama Y, et al. Three chromones of *Aloe vera* leaves [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(7): 1511-1513.
- [5] Yuan A X, Kang S H, Tang L. Isolation and identification of aloesin from *Aloe vera* var. *chinensis* (Haw.) Berg. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1991, 16(5): 292-293.
- [6] Hata K, Baba K, Kozawa M. Chemical studies on the heart-

wood of *Cassia garrettiana* Craib. I. Anthraquinones including cassialoin, a new anthrone C-glycoside[J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26: 3792-3797.

[7] Yuan A X, Kang S H, Tan L. Studies on chemical constituents of *Aloe vera* var. *chinensis* (Haw.) Berg. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(7): 339-341.

[8] Yang X W, Gu Z M, Ma C M, et al. A new indole derivative isolated from the root of tuber fleecflower (*Polygonum multiflorum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(1): 5-11.

[9] Heller S R. *EPA/NIH Mass Spectral Data Base* [M]. Washington: US Government Printing Office, 1978.

毛蕊老鹳草水溶性化学成分研究

杜树山¹, 徐艳春², 魏璐雪^{2*}

(1. 北京师范大学资源科学研究所 教育部资源药物工程研究中心, 北京 100088; 2. 北京中医药大学中药学院, 北京 100029)

老鹳草为传统中药, 具有祛风湿、通经络、止泻痢的功能。主治风湿痹痛、麻木拘挛、筋骨酸痛、泄泻痢疾^[1]。我国老鹳草品种较多, 分布较广, 资源丰富, 毛蕊老鹳草 *Geranium eristemon* Fisch. ex DC 在民间作为习用药材使用较多, 但其作用的物质基础化学成分迄今未见详细报道, 经化学成分初步预试验发现其富含鞣质和黄酮等多酚类成分。

本实验对毛蕊老鹳草进行了化学成分研究。从其丙酮提取物的水部分得到 7 个化合物, 分别为鲨肌醇()、莽草酸()、芹菜素-7-O- α -L-吡喃葡萄糖(2-1)- α -L-吡喃葡萄糖苷()、1, 6-di-O-galloyl- α -L-glucose() 及柯里拉京(), 其中化合物为首次从本属植物中得到。

1 仪器与材料

Magna-IRTM Spectrometer 750 型红外光谱仪(KBr 压片), JEOL AMN-300 及 Bruker AM-500 型核磁共振仪(TMS 内标), ZAB-2F, Autospec-Ultima ETOF 及 Mariner 型质谱仪; 测熔点用 Dresden HMK 型显微熔点仪, 温度未校正。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 进口分装, 薄层色谱用聚酰胺薄膜购自台州市四青生化材料厂。显色剂用 3% 三氯化铝乙醇液, 溶剂均为分析纯(北京化工厂生产)。

毛蕊老鹳草于 1998 年 9 月采自北京市延庆松山自然保护区, 经北京中医药大学中药学院刘春生副教授鉴定为? 牛儿苗科老鹳草属植物毛蕊老鹳草 *G. eristemon* Fisch. ex DC. 的地上部分。

2 提取与分离

毛蕊老鹳草干品 3.4 kg 用高速搅拌机 70% 丙

酮水粉碎提取两次(各 5 min), 滤过, 合并滤液, 静置 12 h, 滤过, 回收丙酮, 水液静置 12 h, 滤过, 滤液用乙醚提取, 得 A 部分, 水液部分继续用乙酸乙酯提取, 得 B 部分, 水液 D 部分。

水液 D 部分浓缩拌样 70 g 上聚酰胺柱, 先用水洗, 再用不同浓度的乙醇进行梯度洗脱, 得不同的部位 Fr0 ~ Fr11。Fr0 部分浓缩到小体积放置, 析出方晶, 滤过, 得此结晶, 再用水重结晶, 得化合物 (3.7 g); Fr1, Fr3, Fr5, Fr6 和 Fr8 不同部分分别交替进行 Toyopearl HW-40 和 Sephadex LH-20 柱层析, 从 Fr1 得化合物 (7 mg); 从 Fr3 得化合物 (25 mg), 化合物 (39 mg), 化合物 (15 mg); 从 Fr5 得化合物 (16 mg); 从 Fr6 得化合物化合物 (49 mg)。

3 结构鉴定

化合物: 无色方棱晶(H₂O)。mp > 300, 分子式为 C₆H₁₂O₆。EI-MS 数据与文献报道一致^[2], 故确定此化合物为鲨肌醇。

化合物: 白色无定形粉末(EtOH), mp 189 ~ 190, 溴酚蓝-溴甲酚绿反应阳性, 说明其为有机酸类成分, FeCl₃ 反应为阴性; EI-MS(*m/z*): 174(M), 156(M - H₂O), 138(M - 2 × H₂O), 127, 111, 97, 82, 69, 42。与莽草酸对照品共硅胶薄层, 呈单一斑点, 混熔点不下降。与文献对照基本一致^[3], 故确定该化合物为莽草酸。

化合物: 淡黄色粉末(EtOH), mp 262 ~ 263, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 与三氯化铝反应显亮黄绿色荧光。分子式为 C₂₇H₃₀O₁₅。

* 收稿日期: 2002-11-08

作者简介: 杜树山, 男, 2001 年博士毕业于北京中医药大学中药学院, 研究方向为植物化学, 现主要从事中药活性成分、质量控制以及中药新药和保健品的研制开发工作。 Tel: (010) 62205268 E-mail: dushushan@263.net