

· 化学成分 ·

虎杖的化学成分研究

金雪梅, 金光洙*

(延边大学药学院, 吉林 延吉 133000)

摘要:目的 对虎杖根及根茎的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱进行分离, 通过化学和波谱分析方法鉴定化合物结构。结果 从其乙醇提取物的乙醚部分分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为大黄素甲醚(I)、大黄素(II)、黄芩内酯(III)、 β -谷甾醇(IV)、齐墩果酸(V)、香豆素(VI)和 2-乙氧基-8-乙酰基-1,4-萘醌(VII)。结论 化合物 VII 为新化合物, 命名为虎杖素 A(cuspidatumin A), III 为首次从虎杖中分得。

关键词:虎杖; 虎杖素 A; 2-乙氧基-8-乙酰基-1,4-萘醌; 黄芩内酯

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2007)10-1446-03

Chemical constituents in root and rhizome of *Polygonum cuspidatum*

JIN Xue-mei, JIN Guang-zhu

(College of Pharmacy, Yanbian University, Yanji 133000, China)

Abstract; Objective To study the chemical constituents of *Polygonum cuspidatum*. **Methods** The compounds were isolated through column chromatography and their structures were elucidated through physicochemical and spectral analyses. **Results** Seven compounds were obtained from the diethyl ether fraction of ethanol extract and identified as physcion (I), emodin (II), ambrettolide (III), β -sitosterol (IV), oleanolic acid (V), coumarin (VI), and 2-ethoxy-8-acetyl-1,4-naphthoquinone (VII). **Conclusion** Compound VII is a new compound named as cuspidatumin A, and compound III is obtained from *P. cuspidatum* for the first time.

Key words: the root and rhizome of *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc.; cuspidatumin A; 2-ethoxy-8-acetyl-1,4-naphthoquinone; mbrettolide

虎杖为蓼科蓼属多年生灌木状草本植物虎杖 *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc. 的根及根茎, 又名斑根、斑杖、紫金龙, 为我国传统中药。常生长在海拔 2 500 m 以下的山沟、溪边、河边、山坡及林下等阴湿处, 主要分布于我国长江以南各地和陕西、湖北及四川等省。虎杖性味苦寒, 归肝、胆、肺经, 中医认为虎杖具有祛风利湿、散瘀定痛、止咳化痰之功效^[1]。为更好地开发和利用虎杖, 对其化学成分进行了系统研究, 从其根及根茎的 95% 乙醇提取物的乙醚部分分离得到 7 个化合物, 分别为大黄素甲醚(I)、大黄素(II)、黄芩内酯(III)、 β -谷甾醇(IV)、齐墩果酸(V)、香豆素(VI)和 2-乙氧基-8-乙酰基-1,4-萘醌(VII), 化合物 VII 为一新化合物, 命名为虎杖素 A(cuspidatumin A), III 为首次从虎杖中分得。

1 材料与仪器

虎杖样品 2004 年 6 月购自于延吉市健康路大药房, 由延边大学药学院生药教研室刘永镇教授鉴定为蓼科植物虎杖 *P. cuspidatum* Sieb. et Zucc.。

AV-300 型瑞士核磁共振仪; 2010 型日本岛津气质联用仪; FT-1730 型美国 PE 公司产红外光谱仪; Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪; X-5 型精密显微熔点仪; 薄层色谱用硅胶 G(60 型)和柱色谱用硅胶(100~200 目)均为青岛海洋化工厂产品; 95% 乙醇为药用乙醇, 其他常规用分离试剂均为分析纯。

2 提取和分离

虎杖(根及根茎)5 kg 粉末, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 减压浓缩提取液, 将浓缩后的浸膏用水分散

收稿日期: 2007-02-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30360119)

作者简介: 金雪梅(1981—), 女(朝鲜族), 吉林省吉林市人, 现就读于延边大学药学院, 2004 级硕士研究生, 学士学位, 主要从事抗肿瘤药物的研究。 Tel: 13644438641 0433)2660611 E-mail: jinxuemei126@126.com

* 通讯作者 金光洙

后乙醚萃取,乙醚萃取液依次用5% NaHCO_3 、5% Na_2CO_3 和5% NaOH 溶液进行梯度萃取,所得水层酸化至pH 2,放置,抽滤,水洗沉淀至中性,干燥。分别得到 NaHCO_3 沉淀物 18.58 g、 Na_2CO_3 沉淀物 12.10 g、 NaOH 沉淀物 0.75 g。然后将3份滤液再用乙醚萃取,分别得到 NaHCO_3 萃取物 2.13 g、 Na_2CO_3 萃取物 1.64 g、 NaOH 萃取物 2.77 g。

NaHCO_3 沉淀物和 Na_2CO_3 沉淀物经硅胶薄层色谱,展开斑点基本一致。取 NaHCO_3 沉淀物 6 g,经常压硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱得到化合物 I、II。 NaOH 萃取物(2.77 g)经反复硅胶柱色谱得到化合物 III~VII。

3 结构鉴定

化合物 I:橙黄色针状结晶(甲醇),mp 207~208 °C;Borntrager's 反应呈橙红色,醋酸镁反应呈橙红色,示为蒽醌类物质,与大黄素甲醚对照品共薄层,Rf 值一致。 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献对照基本一致^[2],确定化合物 I 为大黄素甲醚。

化合物 II:砖红色针状结晶(甲醇-氯仿),mp 270~271 °C;Borntrager's 反应为橙红色,醋酸镁反应为橙红色,示为蒽醌类物质。 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献对照基本一致^[3],确定化合物 II 为大黄素。

化合物 III:黄色油状液体,嗅之有特殊的植物清香;在紫外灯(254 nm)下呈橘黄色荧光;用气-质联用仪确定其相对分子质量为 252,分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$;DEPT 谱显示 1 个季碳、2 个烯键碳、1 个与氧连接的碳及 12 个亚甲基碳; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5.36(2H, m)示为双键且两个质子所处的化学环境相差不大;2.32(2H, t, $J=7.5$ Hz), 2.06(4H, m)和 1.32(18H, brs)分别为与羰基相连、与双键相连的碳上质子和长链上亚甲基的质子信号,另有 4.23(2H, dd, $J=5.9, 6.0$ Hz)为 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 结构的质子信号; $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中显示一个内酯羰基信号峰 δ 172.8 和两个烯碳信号 δ 130.2、128.1 及一个与氧连接的碳信号 δ 62.1。以上数据与文献对照一致^[4],确定化合物 III 为黄葵内酯。

化合物 IV:无色片状结晶(氯仿),mp 139~140 °C,可溶于氯仿和热甲醇;Liebermann-Burchard 反应呈阳性,紫外区无吸收峰;与 β -谷甾醇对照品共薄层,Rf 值及显色行为完全一致。 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献对照基本一致^[5],确定化合物 IV 为 β -谷甾醇。

化合物 V:白色粉末(氯仿),mp 303~305 °C;Liebermann-Burchard 反应呈阳性;IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献对照基本一致^[6],确定化合物

V 为齐墩果酸。

化合物 VI:无色针状结晶(甲醇),mp 72~73 °C;在紫外灯下显示蓝色荧光,在稀碱溶液中渐渐变成黄色溶液; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献对照基本一致^[7],确定化合物 VI 为香豆素。

化合物 VII:黄色针状结晶(甲醇),mp 170~171 °C;EI-MS m/z : 283 $[\text{M}+\text{K}]^+$,结合元素分析和 NMR 数据可确定其分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$;DEPT 谱显示 7 个季碳信号和芳环上的 4 个次甲基信号以及 2 个甲基信号; $^{13}\text{C-NMR}$ 显示 3 个羰基峰,其中 1 个是羰基碳信号 δ 204.6,另 2 个是醌环上的羰基碳信号 δ 172.6、182.1,另有 1 个次氧甲基上碳信号 δ 56.4,以上信号和萘醌的相关光谱相比较初步推测该化合物母核为萘醌类。在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中显示乙酰基上的甲基信号 δ 2.68(3H, s)和乙氧基信号 δ 4.11(2H, q, $J=6.9$ Hz), 1.57(3H, t, $J=6.9$ Hz);芳环质子中有一单峰 δ 6.44(1H, s),高场位移说明邻位有供电取代基即乙氧基取代,HMBC 谱中可见 H-3 分别与碳信号 C-4 和 C-4a 相关,次氧甲基上的 H 信号和 C-1 相关,可确定乙氧基在 C-2 位被取代;另外芳环质子中显示与两个邻位氢耦合的一个质子的三重峰 δ 7.62(1H, t, $J=7.8$ Hz)和与邻位质子相耦合的 2 个质子的双重峰信号 δ 8.47(1H, d, $J=7.8$ Hz), 8.32(1H, d, $J=7.8$ Hz),因此推测这 3 个氢是相互邻接,是 5、6、7 位的 3 个质子或是 6、7、8 位上的 3 个质子。 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 中亦可看到相互连接的 3 个碳原子 H 信号的相关信息,并可见次氧甲基上的 H 信号与 δ_{H} 6.44 信号远程相关。HMBC 谱中显示乙酰基上的甲基质子信号分别与 C-7、C-8a 和 C-1 相关,质子信号 H-7 和乙酰基上的羰基相关,可确定乙酰基在 C-8 位被取代。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.47(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-7), 8.32(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5), 7.62(1H, t, $J=7.8$ Hz, H-6), 6.44(1H, s, H-3), 4.11(2H, q, $J=6.9$ Hz, OCH_2), 2.68(3H, s, COCH_3), 1.57(3H, t, $J=6.9$ Hz, CH_2CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 172.6(C-1), 143.7(C-2), 100.3(C-3), 182.1(C-4), 125.5(C-5), 127.2(C-6), 127.8(C-7), 130.2(C-8), 121.1(4a), 123.6(8a), 204.6(COCH_3), 56.4(OCH_2), 32.4(COCH_3), 16.3(OCH_2CH_3)。综合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT、 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY、HSQC、HMBC 谱确定化合物 VII 的结构为 2-乙氧基-8-乙酰基-1,4-萘醌。经查阅文献确认为一新化合物,命名为虎杖素 A(cuspidatumin A)。化学结构式见图 1。

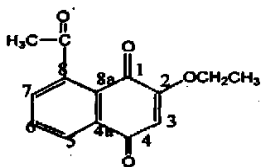


图1 化合物VII的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of compound VII

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
 [2] Kang H, Xiang L, Fan G Q, et al. Studies on chemical constituents in radix and rhizome of *Rheum nanum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 35(5): 394-396.

- [3] Xiang L, Zheng J H, Guo D A, et al. Studies on anthraquinone constituents in *Rheum subanceolatum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(5): 395-397.
 [4] Vicente S, Eliseo S. Synthesis of ambrettolide from phloionollic acid [J]. *J Chem Soc Perk Trans I*, 1982 (7): 1837-1839.
 [5] Liu G Y, Ma S C, Zheng J, et al. Chemical constituents of *Helicia nilagirica* seeds (1) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(6): 814-817.
 [6] Li Y Y, Zhang G L. Chemical constituents and the cytotoxic activity of *Myrioperon extensum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(2): 113-115.
 [7] Mo S Y, Yang Y C, Shi J G, et al. Chemical constituents of *Phellimus ignarius* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(4): 339-341.

花木蓝根中新的3-硝基丙酰基吡喃葡萄糖

杨凤英¹, 吕敏¹, 苏艳芳^{1*}, 李春正¹, 司徒颖^{2,3}, BAE Young-Soo³

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学, 天津 300222; 3. Department of Wood Science & Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

摘要:目的 研究花木蓝 *Indigofera kirilowii* 根的化学成分。方法 采用液-液萃取、硅胶柱色谱、重结晶等方法分离纯化, 根据核磁共振谱、质谱等鉴定化合物的结构。结果 从花木蓝根的乙醇提取物中分离鉴定了以下化合物: 3,4-二-O-(3-硝基丙酰基)-D-吡喃葡萄糖 α -和 β -端基异构体约 3:1 的混合物(I 和 II), ononin(7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone-7-O- β -D-glucopyranoside, III) 和 6-O-(3-硝基丙酰基)-D-吡喃葡萄糖 α -和 β -端基异构体约 1:1 的混合物(IV 和 V)。结论 化合物 I 和 II 为新化合物, 化合物 III 为首次从木蓝属植物中分离得到, 化合物 IV 和 V 为首次从花木蓝中分离得到。

关键词:花木蓝; 3-硝基丙酰基-D-吡喃葡萄糖; 异黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)10-1448-03

New 3-nitropropanoyl-D-glucopyranoses in root of *Indigofera kirilowii*YANG Feng-ying¹, LÜ Min¹, SU Yan-fang¹, LI Chun-zheng¹, SI Chuan-ling^{2,3}, BAE Young-Soo³

(1. School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China; 3. Department of Wood Science & Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the roots of *Indigofera kirilowii*. **Methods** Compounds were isolated and purified by liquid-liquid extraction, repetitive silica gel chromatography, and re-crystallization. Their structures were identified on the basis of various modern spectroscopic analyses. **Results** From the alcohol extract of the roots of *I. kirilowii* the following compounds have been isolated and identified: α - β anomers (3:1) of 3,4-di-O-[3-nitropropanoyl]-D-glucopyranoses (I and II), ononin (7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone-7-O- β -D-glucopyranoside, III), and α - β anomers (1:1) of 6-O-[3-nitropropanoyl]-D-glucopyranose (IV and V). **Conclusion** Compounds I and II are new ones, compound III is reported from the plants of *Indigofera* Linn., and compounds IV and V are isolated from the title plant for the first time.

Key words: *Indigofera kirilowii* Maxim. ex Palibin; 3-nitropropanoyl-D-glucopyranose; isoflavone