

刺人參的蒽醌成分研究

第二军医大学药学院(上海 200433) 许 颂* 梁华清

摘 要 从东北吉林长白山区产五加科植物刺人參茎、根的氯仿萃取物中分得 4 个蒽醌类化合物,经理化性质和波谱分析分别鉴定为:大黄酚(chrysophanol, I)、大黄素甲醚(physcion, II)、大黄素(emodin, III)和芦荟大黄素(aloe-emodin, IV)。4 种成分均首次从该植物中分得,也首次在五加科植物中发现蒽醌成分。

关键词 五加科 刺人參 蒽醌

刺人參 *Oplopanax elatus* Nakai 系五加科刺人參属植物,又名刺參。主要分布在我国吉林长白山,海拔 1 300~1 600 m 的针叶林带及辽宁东部山区海拔 800~1 000 m 的松杉林下。东北民间认为刺人參有补气助阳的作用^[1],《吉林中草药》中记载其具有“解热、镇咳”之药效。近代临床及药理研究表明刺人參可用于治疗神经衰弱、低血压、高血压、阳痿、精神分裂症、糖尿病,还可以抗衰老^[2,3]。刺人參属植物世界上分布仅 3 种,我国 1 种。目前国内、外对刺人參的化学成分研究较少。我们从刺人參茎、根的氯仿萃取物中分得 4 个蒽醌甙元,理化性质和波谱特征分析鉴定为:大黄酚(chrysophanol, I)、大黄素甲醚(physcion, II)、大黄素(emodin, III)和芦荟大黄素(aloe-emodin, IV)。4 种成分均为首次从该植物中分得。

1 仪器和试剂

ZMD83-1 型电热熔点测定及 Boetiuw-PH-MKOS 显微熔点测定仪(温度计未校正);Hitachi 275-50 红外分析仪;Bruker-speetrospin AC-300P 型核磁共振仪;Varian MAT 212 型质谱仪。薄层层析和柱层析用硅胶:青岛海洋化工厂出品。

2 提取和分离

刺人參原生药采自吉林省长白山地区、系当年采收的新鲜干燥药材,经本院生药教

研室宓鹤鸣副教授鉴定为五加科刺人參属植物 *O. elatus* Nakai。取干燥茎、根 12 kg 粉碎,分别用 80%乙醇回流提取(薄层层析显示两者成分斑点的数目与 Rf 值大致相同)合并后,回收溶剂得浸膏,加水溶解,依次以石油醚、氯仿、水饱和正丁醇萃取。氯仿部分上硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯(不同比例)反复分离,得到 4 个单体,晶 I 3.8 g,晶 II 2.7 g,晶 III 42 mg,晶 IV 27mg。

3 鉴定

化合物 I:橙黄色针晶(苯),mp 196℃~198℃,其 IR、UV、¹³CNMR 及 EI-MS 谱均与大黄酚一致^[4],所以将 I 确定为大黄酚。

化合物 II:砖红色片晶(苯),mp 203℃~205℃。UVλ_{max}(MeOH)nm:220、254、430。IR 谱显示游离羰基(1 682 cm⁻¹)缔合羰基(1 628 cm⁻¹),频率差为 54 cm⁻¹,表明 2 个 α-OH 也在 1,8 位。3 300 cm⁻¹附近的宽峰说明羟基与羰基形成氢键。芳环骨架振动(1 580 cm⁻¹ 1 498 cm⁻¹),芳环取代 δ_{C-H}面外变曲振动(778 cm⁻¹),Ar-OCH₃ 的 ν_{as(C-O-C)}(1 221 cm⁻¹),ν_{s(C-O-C)}(1 040 cm⁻¹),ν_{C-H}(2 860 cm⁻¹)。¹HNMR(CDCl₃, TMS, δ ppm)示有一个芳甲基 2.44(3 H, s),一个甲氧基 3.93(3 H, s),2 个缔合羟基 12.09(1 H, s)为 C₁-OH,12.29(1 H, s)为 C₈-OH, D₂O 交换均消失,4 个芳氢 6.65(1 H, Jm=2.5 Hz)为 C₇-

* Address: Xu Song, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai

许 颂 硕士学位,现为上海第二军医大学药学院讲师,专业研究方向为中草药抗衰老、抗肿瘤成分的研究。

H; 7.32(1 H, m, J=1.0 Hz) 为 C₄-H。¹³C-NMR 谱显示 16 个碳(见表 1)。EIMS(%): 284(M⁺), 254(M⁺-CH₂O), 226(M⁺-H₂O-CO), 显示蒽醌类化合物裂解特征。其 IR, ¹HNMR 及 EIMS 谱均与大黄素甲醚一致^[4], 结合 UV, ¹³CNMR 谱, 确定 I 为大黄素甲醚。

化合物 III: 橙色针状结晶(CHCl₃), mp 256℃~257℃, 其 IR, ¹HNMR、¹³CNMR 谱、EIMS 谱均与大黄素一致, 确定 III 为大黄素。

表 1 化合物 I~IV 的¹³CNMR 数据 (COC1₃, δ ppm)

碳位	I	II	III	IV
1	162.44	166.52	164.45	161.30
2	124.55	108.17	108.76	124.34
3	149.34	162.47	165.57	153.34
4	121.35	106.74	107.89	120.64
5	119.92	121.24	120.44	119.29
6	136.94	148.42	148.21	137.27
7	124.36	124.47	124.09	124.23
8	162.74	165.16	161.42	161.58
9	192.56	190.74	189.70	191.59
10	181.99	181.93	181.88	181.40
4a	133.32	135.22	135.17	133.07
8a	115.90	110.23	110.19	117.07
9a	113.77	113.64	113.60	114.40
10a	133.68	133.18	132.78	133.29
CH ₃	22.25	22.14	22.12	
OCH ₃		56.06		
CH ₂ OH				61.99

化合物 IV: 橙色针晶(CHCl₃), mp 223℃~224℃。易升华, 遇碱变红色。UVλ_{max}

(MeOH)nm: 224、253、285、428。IR 谱显示有游离羰基(1 680 cm⁻¹), 缔合羰基(1 638 cm⁻¹), 频率差为 42 cm⁻¹, 说明 2 个 α-OH 位于 1,8 位, 羟基(3350 cm⁻¹), 芳环骨架振动(1580、1460 cm⁻¹), 取代芳环 δ_{C-H}(750, 700 cm⁻¹)。EI-MS(%): 270(M⁺, 100), 252(M⁺-H₂O), 241(M⁺-CO-H), 224(241-OH), 211, 183 显示蒽醌类化合物的特征吸收。¹HNMR (DMSO-d₆)δ ppm: 4.61(2 H, s) 为亚甲基, 11.95(1 H, d) 为 C₈-OH; 11.89(1 H, d) 为 C₁-OH, D₂O 交换消失, 5.5(br, 1 H) 为侧链上羟基, 7.78(1 H, dd, J_o=8.0 Hz, J_o=7.8 Hz) 为 C₆-H; 7.69(1 H, dd, J_o=8.0 Hz, J_m=1.0 Hz) 为 C₅-H; 7.36(1 H, dd, J_m=8.0 Hz, J_o=1.0 Hz) 为 C₇-H; 7.67(1 H, s) 为 C₄-H; 7.27(1 H, s) 为 C₂-H。¹³CNMR 示有 15 个碳(见表 1), 其中有一个羟甲基(δ 61.99 ppm)。根据 IR, ¹³CNMR 及 EIMS 确定 IV 为芦荟大黄素^[4]。

参考文献

- 1 长白山植物药志编写组. 长白山植物药志. 长春: 吉林人民出版社, 1982. 785
- 2 胡鑫尧, 等. 中草药, 1980, 20(8): 2
- 3 宓鹤鸣, 等. 中草药, 1987, 18(8): 25
- 4 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 826, 384

(1997-01-13 收稿)

《中草药》杂志 1997 年第 28 卷增刊(总第 297 期)征订启事

为了扩大学术交流, 提高新药研究水平, 经国家科委(国科发信字[1997]281 号文)批准, 我们编辑出版了《中草药》杂志 1997 年第 28 卷增刊(总第 297 期)。本增刊共收入论文 92 篇, 其中紫杉醇研究方面的论文 12 篇, 包括紫杉醇的化学成分、提取工艺、组织培养方面科研论文, 并特邀国内从事紫杉醇研究的知名专家和中青年学科带头人撰写综述文章, 充分反映了我国从事紫杉醇研究方面的新成果, 新进展和新动态。另外, 还有反映国内中药植化、药理、分析、制药、药材、临床等方面的新理论, 新方法, 新成就的科研论文和有关综述性文章 80 余篇。本增刊选题广泛, 内容丰富, 学术水平较高, 科学性较强, 集中反映了我国中草药研究领域近 1~2 年的新进展。

增刊为 16 开本, 采用激光照排, 胶版印刷, 144 页(约 30 万字左右), 天津市报刊增刊特准许印证(97)第 061 号, 本部发行, 定价 40 元, 另加包装费、邮局附加费 5 元。凡订阅者请向我部索取订单: 300193 天津市鞍山山西道 308 号《中草药》杂志编辑部。