

(%): 412[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (5), 394[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (3), 382 (35), 378 (87), 376 (15), 364 (10), 336 (10), 312 (4), 287 (7), 268 (38), 250 (61), 241 (17), 227 (23), 215 (22), 197 (24); <sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS)见表 1

化合物IV: 白色结晶, MS <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR数据与文献<sup>[9,10]</sup>报道一致, 鉴定为IV为烟酸

化合物V: 无色结晶, mp 128℃~ 133℃, MS <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR光谱数据与文献<sup>[11]</sup>报道一致, 故鉴定V为反式肉桂酸

化合物VI: 淡黄色油状物, mp - 3℃~ - 5℃. <sup>13</sup>CNMR数据与文献<sup>[12]</sup>报道的一致, 鉴定VI为亚油酸。

参考文献

1 Hou ZF, et al. Indian J of Chem, 1997, 36B 293

2 Heinz D, et al. Z Physiol Chem, 1965, 342(4): 199  
 3 Irmscher K. Naturwissenschaften, 1960, 47: 425  
 4 Windaus A, et al. Ann, 1930, 481: 119  
 5 Chiang H C, et al. J Chin Chem Soc, 1991, 38: 71  
 6 Robert J, et al. Organic Magnetic Resonance, 1976, 8: 308  
 7 Marina D G, et al. Gazzetta Chimica Italiana, 1990, 120: 391  
 8 Kirsti K, et al. Planta Med, 1989, 55: 389  
 9 Sadtler Research Laboratories INC. Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra, vols. 69-72, 13806C  
 10 Sadtler Research Laboratories INC. Nuclear magnetic Resonance spectra, vols. 22, 14671M  
 11 Sadtler Research Laboratories INC. Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra, vols. 45-48, 8955C  
 12 Sadtler Research Laboratories INC. Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra, vols. 49-52, 9608C

(1999-04-15收稿)

### 洋铁酸模中的蒽醌类成分<sup>△</sup>

第二军医大学药学院(上海 200433) 原源\* 陈万生\*\* 杨银金 李力 张汉明

摘要 从蓼科酸模属植物洋铁酸模 *Rumex patientia* L. 根中分得 6 个蒽醌类成分, 经化学方法和光谱分析 (IR NMR 2DNMR MS), 分别鉴定为大黄酚 (chrysophanol, I)、大黄素甲醚 (physcion, II)、大黄素 (emodin, III)、大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷 (chrysophanol-8-O-β-D-glucopyranoside, IV)、大黄素甲醚-8-O-葡萄糖苷 (physcion-8-O-β-D-glucopyranoside, V) 及大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷 (emodin-8-O-β-D-glucopyranoside, VI)。其中IV、V、VI为首次从该植物中分得。

关键词 洋铁酸模 蒽醌 化学成分

洋铁酸模 *Rumex patientia* L. 又名巴天酸模、牛西西、土大黄等, 为蓼科酸模属植物, 广泛分布于我国长江以北地区, 为较常用草药, 以根入药, 性味苦、酸、寒, 有清热解毒、活血止血、通便杀虫之功效, 能治疗多种皮肤病、出血症及各种炎症<sup>[1~5]</sup>。

洋铁酸模化学成分研究报道较少, 仅从中分离或分析检查出大黄素、大黄素甲醚、大黄酚 3 个化合物<sup>[5~7]</sup>。其化学成分的系统研究未见报道。为了寻找洋铁酸模活性成分, 我们对其化学成分进行了系统研究。从其根中分得了 6 个蒽醌类成分, 经化学方法和光谱分析 (IR NMR 2DNMR MS), 分别鉴定为大黄酚 (chrysophanol, I)、大黄素甲醚 (physcion, II)、大黄素 (emodin, III)、大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷 (chrysophanol-8-O-β-D-glucopyranoside, IV)、大黄素甲醚-8-O-葡萄糖苷 (physcion-8-O-β-D-glucopyranoside, V) 及大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷 (emodin-8-O-β-D-glucopyranoside, VI)。其中IV、V、VI为首次从该植物中分离得到。

化合物IV为黄色针状结晶, mp 202℃~ 204

℃, IR(KBr)cm<sup>-1</sup>: 3 410(OH), 1 670(free C=O), 1 630(chelated C=O), 显示为蒽醌类化合物; FAB-MS m/z 417(M<sup>+</sup>+1), EI-MS m/z 254(M<sup>+</sup>-glc), 结合<sup>13</sup>CNMR及 DEPT给出本化合物分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>。DEPT谱显示典型的三取代蒽醌骨架, <sup>1</sup>HNMR给出 12.74为 1 个酚羟基, 7.66, 7.78, 7.79为 3 个相邻的芳氢信号, 7.05, 7.33为 1 组间位芳氢信号, 2.32(3H, s)为 1 个苯甲基信号, 在 COLOC中糖上端基氢 5.12(1H, d)与 158.2的季碳有相关点, 同时从 NOESY谱中也发现了糖上端基氢与 7 位芳氢有相关点, 表明苷元为大黄酚。DEPT谱给出 60.71 至 100.46 有葡萄糖 6 个碳原子信号, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>CCOSY及 <sup>1</sup>HNMR显示端基氢信号偶合常数为 7.38 Hz, 表明为 β 构型, 确证为 β-D-葡萄糖; 水解液经 HPTLC检查出有 D-葡萄糖。根据以上证据确定本化合物为大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷; 其<sup>1</sup>HNMR <sup>13</sup>CNMR谱数据与文献基本一致<sup>[8]</sup>。

1 仪器和材料

1.1 仪器: ZMD83-1型电热熔点测定仪(未校正);

\* Address: Yuan Yuan, College of Pharmacy, The Second Military Medical University, Shanghai

\*\* 联系人

△国家自然科学基金资助项目 (No 29902009)

日立 275-50红外分析仪; Bruker-Spectrospin AC-300P型核磁共振仪; Burker AMX-400型核磁共振仪; Varian MAT-212型质谱仪

1.2 材料: 洋铁酸模样品于 1998年 9月采自吉林省长春市, 由本教研室张汉明教授鉴定为蓼科酸模属植物洋铁酸模 *Rumex patientia* L. 柱层析硅胶: 100~ 200目、200~ 300目 H(60型)(青岛海洋化工集团出品); 薄层层析: 高效薄层层析玻璃板(山东省烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂出品); 显色剂为碘及 10% 硫酸液

2 提取和分离

样品干粉 20 kg, 80% 乙醇冷浸多次, 减压浓缩, 依次用水饱和的二氯甲烷-乙酸乙酯-正丁醇萃取。二氯甲烷萃取浸膏(200 g)经反复硅胶柱析, 以不同比例的石油醚-乙酸乙酯洗脱, 石油醚-乙酸乙酯(20: 1)洗脱液得I (7.8 g)及II (124 mg), (1: 1)洗脱液浓缩后析出III (335 mg); 乙酸乙酯萃取浸膏(200 g)经反复硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇(10: 1)洗脱得IV (45 mg), V (58 mg)和VI (120 mg)。

3 鉴定

化合物I: 淡黄色针晶, mp 197°C~ 198°C, IR EIMS和<sup>13</sup>CNMR数据与大黄酚的基本一致<sup>[8]</sup>

化合物II: 黄色针晶, mp 200°C~ 204°C。IR EIMS <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR数据与大黄素甲醚的数据基本一致<sup>[8]</sup>。

化合物III: 桔黄色针晶, mp 258°C~ 260°C。IR EIMS <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR数据与大黄素的数据基本一致<sup>[8]</sup>。

化合物IV: 黄色针状结晶, mp 202°C~ 204°C, IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 410(OH), 1 670(free C=O), 1 630(chelated C=O), 1 061, 1 059(糖上 C-O), 显示为蒽醌类化合物; <sup>1</sup>HNM R(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 2.32(3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 3.14~ 3.74(6H, m, 糖上的 6个H); 5.12(1H, d, J= 7.53 Hz, 糖上端基 H, β构型), 7.05(1H, br, 2-H), 7.33(1H, br, 4-H), 7.66(1H, dd, 7-H), 7.78(1H, dd, 6-H), 7.79(1H, dd, 5-H), 12.74(1H, s, 1-OH), <sup>13</sup>CNMR数据见表 1 FAB-MS m/z 417(M<sup>+</sup> + 1), EI-MS m/z 254(M<sup>+</sup> - glc)。以上数据与大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷的数据基本一致<sup>[8]</sup>。

化合物V: 黄色针状结晶(MeOH), mp 235°C~ 236°C, IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 400(OH), 1 670(free C=O), 1 630(chelated C=O), 1 590, 1 075(糖上 C-O)。<sup>1</sup>HNM R(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 3.14~ 3.72(6H, m, 糖上的 6个H); 5.15(1H, d, J= 7.53 Hz, 糖上端基 H, β构型), 2.39(3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 3.94(3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 7.44(1H, br, 5-H), 7.16(1H, br, 7-H), 7.15(1H, J= 3 Hz, 2-H), 7.32(1H, d, J= 3 Hz, 4-H), 13.06(1H, s, 1-OH); <sup>13</sup>CNMR数据见表 1 FAB-MS m/z 446(M<sup>+</sup>), EI-MS m/z 284(M<sup>+</sup> - glc)。以上数据与大黄素甲醚-8-O-β-D-葡萄糖苷的数据基本一致<sup>[8]</sup>。

化合物VI: 黄色针状结晶, mp 186°C~ 188°C, IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 400(OH), 1 730(free C=O), 1 630(chelated C=O), 1 590, 1 075(糖上 C-O), <sup>1</sup>HNM R(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 2.39(3H, s, 3-CH<sub>3</sub>); 3.16~

表 1 化合物I ~ VI 的<sup>13</sup>CNMR光谱数据

No.	I	II	III	IV	V	VI
1a	113. 6s	113. 2s	112. 8s	114. 6s	114. 4s	114. 4s
1	162. 4s	161. 3s	160. 7s	161. 6s	160. 7s	161. 0s
2	124. 5d	124. 2d	123. 4d	124. 1d	124. 2d	124. 2d
3	149. 3s	148. 5s	147. 1s	147. 7s	147. 1s	146. 9s
4	119. 9d	119. 6d	120. 0d	119. 4d	119. 4d	119. 3d
4a	133. 2s	132. 5s	132. 0s	132. 1s	132. 0s	132. 0s
5a	133. 6s	136. 4s	136. 3s	134. 7s	136. 3s	136. 5s
5	121. 3d	108. 3d	108. 9d	120. 7d	107. 4d	108. 3d
6	136. 9d	165. 2s	165. 0s	136. 0d	164. 7s	164. 1s
7	124. 3d	106. 8d	107. 6d	122. 7d	106. 5d	108. 4d
8	162. 6s	161. 9s	161. 4s	158. 2s	161. 7s	161. 7s
8a	115. 8s	114. 7s	108. 4s	120. 6s	114. 3s	113. 4s
9	192. 4s	189. 4s	189. 5s	187. 5s	186. 5s	186. 4s
10	181. s	181. 7s	181. 2s	181. 9s	181. 8s	182. 1s
3-CH <sub>3</sub>	22. 2q	21. 6q	21. 3q	21. 5q	21. 4q	21. 4q
OCH <sub>3</sub>		56. 6q			56. 1q	
G-1'				100. 6d	100. 7d	100. 9d
G-2'				73. 3d	73. 2d	73. 3d
G-3'				76. 5d	76. 5d	76. 3d
G-4'				69. 5d	69. 8d	69. 5d
G-5'				77. 3d	77. 4d	77. 3d
G-6'				60. 6t	60. 8t	60. 6t

3. 73(6H, m, 糖上的 6 个 H); 5. 07(1H, d, J= 7. 53 Hz, 糖上端基 H,  $\beta$  构型); 7. 14(1H, s, 2-H); 7. 28(1H, J= 2 Hz, 4-H); 7. 44(1H, s, 5-H); 7. 01(1H, s, 7-H); 11. 3(1H, s, 6-OH), 13. 16(1H, s, 1-OH); <sup>13</sup>CNMR 数据见表 1 FAB-MS m/z 432(M<sup>+</sup>), EI-MS m/z 270(M<sup>+</sup> - glc)。以上数据与大黄素-8-O $\beta$ -D-葡萄糖苷的数据基本一致<sup>[8]</sup>。

致谢: 质谱由上海医药工业研究院王惠敏老师代测, 红外由复旦大学分析测试中心舒义静老师代测。

参考文献

- 1 谢宗万主编. 全国中草药汇编. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1996 336
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海: 上海科技出版社, 1986 845
- 3 肖培根主编. 中国本草图录. 北京: 商务印书馆, 1988 2565 2566
- 4 朱有昌主编. 东北药用植物. 哈尔滨: 黑龙江科技出版社, 1989 292
- 5 徐振文. 中药通报, 1981, 6(2): 29
- 6 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986 0469, 0989, 0266
- 7 何丽一, 等. 药学报, 1981, 16(4): 289
- 8 杨秀伟, 等. 中草药, 1998, 29(1): 5

(1999-08-02收稿)

## 甘肃产胡荽子挥发油化学成分的 GC-MS测定分析

天津医科大学质谱室 (300070)

侯 卫 韩素丽 王鸿梅

胡荽子<sup>[1]</sup> 异名芫荽子, 为伞形科植物芫荽 *Coriandrum sativum* L. 的果实。它产于我国大部分地区, 包括江苏、安徽、湖北、甘肃、四川等地。胡荽子所含有的挥发油具有增进胃肠腺体分泌, 还能促进胆汁分泌, 还具有抗某些真菌作用, 可治疗透疹、痘疹、饮食乏味、痢疾、痔疮、病毒引起的感冒、健脾胃等功效<sup>[5, 6]</sup>。我们对胡荽子中的挥发油化学成分进行了气相色谱-质谱的分析测定, 从 116 个峰中鉴定出 52 个化合物。

### 1 实验材料及样品的制备

1993 年 8 月采自甘肃省宕昌县双城乡, 经天津中医学院黄石渠教授鉴定为胡荽子。

取胡荽子稍坚硬、粒子饱满的果实, 用粉碎机打碎, 称取 100 g, 加入到 100 mL 煮沸过的蒸馏水中, 在 4℃ 浸泡 24 h (在保鲜箱内), 后经水蒸气蒸馏<sup>[2]</sup> 至无气味为止。蒸馏液体大约为 500 mL, 加入 50 g NaCl 进行盐析 4 h 后, 用乙醚 500 mL, 反复萃取 10 次, 提取液呈无色透明液体。然后在室外 0℃ (冬天) 情况下, 用氮气吹去萃取液乙醚, 吹至大约 5 mL 液体时, 内约有 1 mL 左右的水, 用滴管吸出, 用 10 mL 乙醚再萃取 3 次, 合并于上述 5 mL 液体中, 用氮气吹至 1 mL, 加入适量的干燥剂 (无水 CaCO<sub>3</sub>), 去掉水分, 放置 1 d 后去掉干燥剂, 再用氮气吹至 0.5 mL 乙醚溶液 (呈深黄色不透明液体), 作为样品。

### 2 仪器及测定所用的条件

2.1 气相色谱条件: GC 岛津 GC-7AC 气相色谱仪; 用 OV-17 弹性毛细管柱 50 m $\times$  0.25 mm (英国

产); 进样量: 1  $\mu$ L; 载气: N<sub>2</sub> (99.9%) (本国产); 柱前压: 78.45 kPa; 分流比: 40:1; 进样口温度: 250℃; 程序升温条件: 30℃ (10 min)  $\rightarrow$  2℃ /min  $\rightarrow$  250℃ (20 min)

2.2 质谱条件: 英国产: VG 公司 ZAB-HS, GC-MS-DS 气谱-质谱-计算机联用仪; 源: EI 源; 电离室的温度: 200℃; 电离电压: 70 eV; 加速电压: 6 kV; 分辨率: 1 000; 扫描范围: 30~500 amu; 载气: He (99.999%), (日本产); 扫描速度: 1 s /dec; DS 计算机为美国产 PDP 11/24

### 3 结果与讨论

样品 (挥发油) 直接进样, 得到了色谱离子流谱图和质谱数据的良好再现。确定了各对应组分的质谱数据和扫描峰号, 经 ZAB-HS, GC-MS-DS 型数据处理系统对其内存谱库自动检索并打印出结果, 并核对标准质谱图及有关的资料, 从中分出了 150 个峰, 经计算机检索鉴定出 52 个化合物。以总离子流图为依据, 相对的百分含量用峰面积归一化法, 得到结果, 各主要化合物的成分相对百分含量如下: 2-甲基丙醇 (异丁醇) 0.03, 丙三醇 (甘油) 0.02, 3-己烯-1-醇 0.01, 6-甲基-3-烯基-庚醇 0.04, 环己烷 0.05, 辛-2-烯 0.02, 2-庚醇 0.07, 四氢呋喃 0.03, 乙酸-2-壬酯 0.01, 苯甲醇 0.08, 辛烷 0.02, 庚酸乙酯 0.06, 苯乙醇 0.09,  $\alpha$ -蒎烯 2.27, 莰烯 0.21,  $\alpha$ -侧柏烯 0.11,  $\alpha$ -松油烯 2.16,  $\beta$ -蒎烯 1.19, 柠檬烯 0.18, 异松油烯 0.31, 4-甲基辛醇 0.13, 月桂烯 0.27,  $\gamma$ -萜烯 0.22,  $\beta$ -萜烯 0.36, 樟烯 0.23, 芳樟醇 37.87<sup>[3]</sup>,  $\beta$ -松油烯 1.56,  $\beta$ -罗勒烯 1.09,  $\gamma$ -松油烯 2.01, 樟脑