

以上数据与文献^[9]报道的 taxine II 完全一致

化合物IV: 无色片状结晶, mp 253℃~ 255℃。EI-MS m/z 476[M]⁺, 459, 374, 296, 137, 43(100)¹HNM R(300M Hz, CDCl₃) δ 0.88, 1.13, 1.75, 2.23(各 3H, s, C₉, C₆, C₁₇, C₁₈-CH₃), 2.05, 2.11, 2.15(3H, s, -OCOCH₃), 2.17, 2.72(各 1H, m, C₁₄-H_β, H_β), 3.60, 5.55(各 1H, d, J= 6.0 Hz, H-2, 3), 4.18(1H, t, H-5), 4.78, 5.17(各 1H, t, C₂₀-H_β, H_β), 5.87, 6.08(各 1H, d, J= 10.0 Hz, H-9, 10)。经¹H-¹H的 COSY谱进一步确定结构, 以上数据与文献^[10]报道的 taxinin A完全一致

化合物V: 白色无定形粉末, mp 234℃~ 238℃。FAB-MS m/z 725[M+ K]⁺, 709[M+ Na]⁺。IR ν_{max}^{KBr}: 3431, 1723, 1256, 1064, 756, 714¹HNM R(300M Hz, CDCl₃) δ 1.17, 1.70(各 3H, s, C₆, C₁₈-CH₃), 2.03, 2.11, 2.15, 2.19(各 3H, s, C₂, C₇, C₉, C₁₀-OCOCH₃), 1.65, 2.23(各 1H, m, C₆-H_β, H_β), 2.75, 3.00(各 1H, dd, J= 19.2, 11.6 Hz, C₁₄-H_β, H_β), 3.71, 6.15(各 1H, d, J= 10.4 Hz, H-2, 3), 3.63, 4.08(各 1H, d, J= 8.1 Hz, C₁₇-H_β, H_β), 4.45(1H, t, H-5), 4.40, 5.14(各 1H, d, J= 12.2 Hz, C₁₉-H_β, H_β), 4.62, 5.40(各 1H, t, C₂₀-H_β, H_β), 5.31, 5.36(各 1H, d, J= 3.0 Hz, H-9, 10), 5.51(1H, dd, J= 10.2, 6.2 Hz, H-7), 7.51, 7.61, 8.16(5H, m, 芳H), 经¹H-¹H的 COSY谱进一步确定氢的相关位置。以上数据与文献^[11]报道的 taxinine M完全一致。

化合物VI: 无色形粉末 IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3450, 2930, 1735, 1635, 1240¹HNM R(300M Hz, CDCl₃) δ 0.95, 1.14, 1.70, 2.28(各 3H, s, C₉, C₆, C₁₇, C₁₈-CH₃), 1.76, 2.01, 2.06(各 3H, s, C₃, C₄, C₁₀-OCOCH₃), 3.22, 4.23(各 1H, d, J= 6.4 Hz, H-2, 3), 5.46(1H, t, H-5), 5.51, 5.57(各 1H, t, C₂₀-H_β, H_β), 5.86(各 1H, dd, J= 9.4, 6.0 Hz, H-13), 5.90, 6.04(各 1H, d, J= 10.8 Hz, H-9, 10), 6.65(1H, d, J= 15.9 Hz, H-2'), 7.78(1H, d, J= 15.9 Hz, H-3'), 7.41, 7.48(5H, m, 芳H), 以上数据与文献^[12]报道的完全一致。

参考文献

- 1 闵知大,江虹,梁敬钰.药学报,1989,24(9): 637
- 2 梁敬钰,闵知大,丹羽正武,等.化学学报,1988,46(10): 1053
- 3 Shen Yaching, Tai Hung ru, Chen Chingyen, *et al.* J Nat Prod, 1996, 59(2): 173
- 4 She Yaching, Chen Chingyen. Planta Med, 1997, 63(6): 569
- 5 Yang Shungjim, Fang Timmin, Cheng Yushia, *et al.* Phytochem, 1996, 43(4): 839
- 6 Shi Qingwen, Takayuki Q, Takeyoshi S, *et al.* J Nat Prod, 1998, 61(11): 1437
- 7 章叔,陈未名,陈毓亨.药学报,1992,27(4): 268
- 8 Zhang Junzeng, Fang Qicheng, Liang Xiaotian, *et al.* Phytochem, 1995, 40(3): 881
- 9 Fumihiko Y, Misao M, Chidori T, *et al.* Shoyakugaku Zasshi, 1986, 40(4): 429
- 10 佟晓杰,方唯硕,周金云,等.药学报,1994,29(1): 55
- 11 Johu A B, Gwendolyn M C, Sally A L, *et al.* J Nat Prod, 1991, 54(3): 893
- 12 Wang Xiaoxia, Hideyuki S, Junichi K. J Nat Prod, 1998, 61(4): 474

(1999-05-06收稿)

林茜草化学成分的研究

沈阳药科大学天然药物研究室(110015) 侯柏玲* 王素贤

摘要 从林茜草 *Rubia sylvatica* 中首次分得 11 个化合物, 经理化常数和光谱分析, 分别鉴定为 5-羟基-萘并[1, 2-b]呋喃-4-羧酸甲酯(I)、大叶茜草素(II)、1-羟基-2-甲基蒽醌(III)、β-谷甾醇(IV)、胡萝卜苷(V)、1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(6'-乙酰基)-新橙皮糖苷(VI)、1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-新橙皮糖苷(VII)、萘酸双糖苷(VIII)、1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(3', 6'-O-二乙酰基)-α-鼠李糖^{1, 2}-β-D-葡萄糖苷(IX)、1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(4', 6'-O-二乙酰基)-α-鼠李糖^{1, 2}-β-D-葡萄糖苷(X)和 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-β-D-葡萄糖苷(XI)。

关键词 林茜草 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(4', 6'-O-二乙酰基)-α-鼠李糖^{1, 2}-β-D-葡萄糖苷 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-β-D-葡萄糖苷

* Address: Hou Boling, Department of Natural Product, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang.
侯柏玲 1991年毕业于沈阳药科大学, 工程师, 主要从事天然产物活性成分的研究, 曾多次参加国家自然科学基金课题和国家项目的研究。

Studies on the Chemical Constituents of the Root of *Rubia sylvatica*

Research Department of Natural Drugs, Shenyang Pharmaceutical University (Shenyang 110015) Hou Bailing and Wang Suxian

Abstract Eleven compounds were isolated from the ethyl alcohol extract of the root of *Rubia sylvatica* Nakai. On the basis of physicochemical properties and spectral data, these compounds were identified as: 5-hydroxy-naphtho [1, 2-b] furan-4-carboxylic acid methyl ester (I), rubimaillin (II), 1-hydroxy-2-methyl-9, 10-anthraquinone (III), β -sitosterol (IV), daucosterol (V), 1, 3, 6-trihydroxy-2-methyl-9, 10-anthraquinone-3-O-(6'-O-acetyl)- α -rhamnosyl (1 $\rightarrow$ 2) β -D-glucoside (VI), 1, 3, 6-trihydroxy-2-methyl-9, 10-anthraquinone-3-O- α -rhamnosyl(1 $\rightarrow$ 2) β -D-glucoside (VII), 1, 4-dihydroxy-3-prenyl-2-naphtholic acid methyl ester (VIII), 1, 3, 6-trihydroxy-2-methyl-9, 10-anthraquinone-3-O-(3', 6'-O-diacetyl)- α -rhamnosyl(1 $\rightarrow$ 2) β -D-glucoside (IX), 1, 3, 6-trihydroxy-2-methyl-9, 10-anthraquinone-3-O-(4', 6'-O-diacetyl)- α -rhamnosyl (1 $\rightarrow$ 2) β -D-glucoside (X), 1, 3, 6-trihydroxy-2-methyl-9, 10-anthraquinone-3-O- β -D-glucoside (XI).

Key words *Rubia sylvatica* Nakai 1, 3, 6-trihydroxy-2-methyl-9, 10-anthraquinone-3-O-(6'-O-acetyl)- α -rhamnosyl (1 $\rightarrow$ 2) β -D-glucoside 1, 3, 6-trihydroxy-2-methyl-9, 10-anthraquinone-3-O-(3', 6'-O-diacetyl)- α -rhamnosyl(1 $\rightarrow$ 2) β -D-glucoside

林茜草系茜草科茜草属植物 *Rubia sylvatica*, 主要分布在我国东北地区,关于该属植物茜草的化学成分,国内外学者做了大量的研究^[1,2],鉴于其化学成分种类繁多,药理、临床作用广泛,为了利用开发茜草药用资源,我们对东北产的林茜草进行了化学成分的研究。从该植物乙醇提取物中首次分离得到 11 个化合物,分别鉴定为 5-羟基-萘并 [1, 2-b] 呋喃-4-羧酸甲酯 (I), 大叶茜草素 (II), 1-羟基-2-甲基蒽醌 (III), β -谷甾醇 (IV), 胡萝卜苷 (V), 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(6'-乙酰基)新橙皮糖苷 (VI), 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-新橙皮糖苷 (VII), 萘酸双糖苷 (VIII), 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(3', 6'-O-二乙酰基)- α -鼠李糖^{1,2} β -D-葡萄糖苷 (IX), 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(4', 6'-O-二乙酰基)- α -鼠李糖^{1,2} β -D-葡萄糖苷 (X), 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O- β -D-葡萄糖苷 (XI)。

1 仪器和药材

日本 Yanaco Mp-53 型显微熔点测定仪 (未校正), 岛津 IR-27Q 型红外光谱仪, ¹H NMR, ¹³C NMR 用 FX-60Q 型, BRUKER-AC(E)-250 型核磁共振仪测定, 硅胶 G 及柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 林茜草 1992 年采自辽宁南杂木, 由许春泉高级工程师鉴定。

2 提取和分离

取林茜草 750 g, 用 95% 乙醇热回流提取 3 次, 回收乙醇, 浓缩, 加适量水稀释后, 依次用石油醚, 氯仿, 乙酸乙酯, 正丁醇反复萃取, 各种萃取液回收溶剂得相应的 4 个部分浸膏, 石油醚部分得浸膏 10 g,

经硅胶柱层析, 以石油醚-氯仿梯度洗脱得晶 I ~ IV, 氯仿部分得浸膏 9 g, 经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇度洗脱得晶 V, 乙酸乙酯部分得浸膏 6.5 g, 经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇梯度洗脱得晶 VI ~ X, 正丁醇部分得浸膏 9 g, 再经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇梯度洗脱得晶 XI。

3 鉴定

晶 I: 浅黄色针晶 (石油醚), mp 119.8 °C ~ 120.5 °C。与 FeCl₃ 反应显绿色, 其 IR 光谱与 5-羟基-萘并 [1, 2-b] 呋喃-4-羧酸甲酯对照品一致, 且与对照品共薄层 R_f 值一致, 混熔点不下降, 故晶 I 确定为 5-羟基-萘并 [1, 2-b] 呋喃-4-羧酸甲酯。

晶 II: 亮黄色片晶 (甲醇), mp 127 °C ~ 129 °C, 与 FeCl₃ 反应呈绿色, 晶 II 与对照品大叶茜草素 R_f 值相同, IR ¹H NMR 和 ¹³C NMR 光谱数据与大叶茜草素一致, 故确定晶 II 为大叶茜草素。

晶 III: 黄色小颗粒晶 (丙酮), mp 161 °C ~ 163 °C, 遇碱呈粉红色, 醋酸镁反应呈橙色, 其 IR 光谱与 1-羟基-2-甲基蒽醌对照品一致, 混熔点不下降, 故确定 III 为 1-羟基-2-甲基蒽醌。

晶 IV: 白色针晶 (乙酸乙酯), mp 135 °C ~ 137 °C, Liebmenn-Burchard 反应呈绿色, 浓硫酸显紫色, 其 IR 光谱与 β -谷甾醇对照品一致, 且与其对照品共薄层 R_f 值一致, 混熔点不下降, 故确定晶 IV 为 β -谷甾醇。

晶 V: 白色粉末 (甲醇-氯仿), mp > 300 °C, 10% H₂SO₄ 显紫色, Liebmenn-Burchard 反应阳性, 其酸解产物为 β -谷甾醇葡萄糖, 与对照品共薄层 R_f 值

一致, IR M S光谱数据相一致,故确定晶V 为 β 胡萝卜苷。

晶VI: 浅黄色针状结晶(甲醇), mp 243℃~ 245℃, Molish 反应阳性,遇碱呈红色,醋酸镁反应呈橙色, IR(KBr)cm⁻¹: 3 400(-OH), 1725(乙酰基上的 >C=O), 1 600(非缔合 >C=O), 1 627(缔合 >C=O), 1 595, 1 575(芳环)均提示为蒽醌苷类化合物,用常规方法将其酸水解,所得沉淀鉴定为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌,酸水解液检出葡萄糖和鼠李糖,其 ¹HNM R(¹³CNM R数据与文献^[3]基本一致,并与其对照品共薄层 Rf值一致,混熔点不下降,故晶VI 确定为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(6'-乙酰基)新橙皮糖苷。

晶VII: 黄色粉末(甲醇), mp 258℃~ 259℃,遇碱呈粉红色,醋酸镁反应呈橙色, Molish 反应阳性,用常规方法进行酸水解,其苷元鉴定为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌,其酸水解液检出葡萄糖和鼠李糖,其 IR¹HNMR¹³CNMR数据与文献^[3]对照一致,故确定晶VII为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-新橙皮糖苷。

晶VIII: 白色结晶(甲醇), mp 223℃~ 224℃, Molish 反应阳性,其 IR¹³CNMR数据与文献^[3]报道的萘酸双糖苷完全一致,故确定晶VIII为萘酸双糖苷。

晶IX: 黄色粉末(甲醇-丙酮), mp 258℃~ 260℃,遇碱变粉红色, Molish 反应阳性,其 IR(KBr)cm⁻¹: 3 350(OH), 1 720(乙酰基上>C=O), 1 750(乙酰基上>C=O), 1 660(非缔合>C=O), 1 608(缔合>C=O), 1 588, 1 560(芳环)均提示为蒽醌苷类化合物,用常规方法将其酸水解,苷元鉴定为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌,酸水解液检出葡萄糖和鼠李糖,¹HNMR(DMSO-d₆) δ 1. 02(3H, d, J= 6. 0 Hz, rham-CH₃), 1. 93, 2. 11(each 3H, s, Ac-CH₃), 2. 17(3H, s), 4. 81(1H, d, J= 2. 0 Hz, rham-H), 5. 69(1H, d, J= 8. 0 Hz, glc-1H), 7. 24(3H, dd, J= 2. 0, 8. 0 Hz), 7. 46(1H, s), 7. 49(1H, d, J= 2. 0 Hz), 8. 11(1H, d, J= 8. 0 Hz), ¹³CNMR(CDCl₃)数据见附表 1,综上数据与文献^[1]基本一致,故确定晶IX 为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(3', 6'-O-乙酰基)- α -鼠李糖-¹² β -D-葡萄糖苷。

晶X : 黄色粉末(甲醇-丙酮), mp 218℃~ 220℃,遇碱呈粉红色, Molish 反应阳性,其 IR(KBr)cm⁻¹: 3 340(-OH), 1730(乙酰基上>C=O),

1 710(乙酰基上>C=O), 1 660(非缔合>C=O), 1 630(缔合>C=O), 1 595, 1 570(芳环)均提示为蒽醌苷类化合物,按常规方法进行酸水解,苷元鉴定为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌,其酸水解液检出葡萄糖和鼠李糖,¹HNMR(DMSO-d₆) δ 1. 02(3H, d, J= 6. 0 Hz, rham-CH₃), 1. 92, 2. 08(each 3H, s), 2. 17(3H, s), 5. 22(1H, d, J= 2. 0 Hz, rham-1H), 5. 67(1H, d, J= 8. 0 Hz, glc-1H), 7. 22(3H, dd, J= 2. 0 Hz, 9. 0 Hz), 7. 45(1H, s), 7. 48(1H, d, J= 2. 0 Hz), 8. 11(1H, d, J= 9. 0 Hz), ¹³CNMR(DMSO-d₆)数据见附表 1,综上数据与文献^[1]报道完全一致,故确定晶X 为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(4', 6'-O-乙酰基)- α -鼠李糖-¹² β -D-葡萄糖苷。

晶XI: 黄色结晶(甲醇), mp 275℃~ 277℃,遇碱呈粉红色,醋酸镁反应呈橙色, Molish 反应阳性,用常规方法进行酸水解,其苷元鉴定为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌,其酸水解液检出葡萄糖,其 IR,¹HNMR,¹³CNMR的数据与对照品为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O β -D-葡萄糖苷完全一致,与其对照品共薄层 Rf值一致,混熔点不下降,故确定晶XI 为 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O β -D-葡萄糖苷。

表 1 化合物VIII和X 的 ¹³ CNMR数据(DMSO-d ₆)					
C	晶VIII	晶X	Glc	晶VIII	晶X
1	163. 58	163. 33	1'	97. 33	97. 15
2	120. 88	120. 84	2'	76. 55	76. 58
3	159. 90	159. 93	3'	76. 50	74. 07
4	105. 49	105. 19	4'	67. 79	70. 41
5	112. 67	112. 69	5'	73. 58	71. 44
6	161. 41	161. 47	6'	62. 98	62. 28
7	121. 49	121. 51	AC-Me	21. 04	20. 37
				20. 42	20. 93
8	129. 73	129. 71	AC-CO	167. 73	170. 13
				170. 22	169. 87
9or10	186. 46	186. 39	rham		
9or10	181. 66	181. 71	1''	101. 32	100. 53
9a	110. 79	110. 80	2''	70. 15	70. 41
4a	135. 35	135. 36	3''	70. 47	70. 75
10a	132. 00	132. 02	4''	71. 80	71. 95
8a	124. 57	124. 64	5''	69. 21	68. 72
2-side	8. 65	8. 76	6''	18. 01	18. 10

致谢: 本实验药材由本院许春泉高级工程师鉴定, IR由本院测试中心测试, ¹HNMR, ¹³CNMR光谱由感光所代测, 一并致谢。

参考文献

1 Hideji Tokawa, Yafaag Qiao, Kotchi Takeya, et al. Phytochemistry, 1989, 28(12): 3465

2 华会明,王素贤,吴立军,等. 药学报, 1992, 27(4): 279

3 乔亚芳,王素贤,吴立军,等. 药学报, 1990, 25(11): 834

(1999-11-23收稿)