

## 窄叶大黄蒽醌类化学成分研究

向 兰<sup>1</sup>, 郑俊华<sup>1</sup>, 果德安<sup>1</sup>, 寇晋萍<sup>2</sup>, 范国强<sup>2</sup>, 段豫萍<sup>2</sup>, 秦 晨<sup>2\*</sup>

(1. 北京大学药学院 生药学生物技术室, 北京 100083; 2. 北京市中药科学研究所, 北京 100011)

**摘要:** 目的 对窄叶大黄根及根茎的化学成分进行研究 方法 采用硅胶柱层析进行分离, 通过化学和波谱分析方法鉴定化合物结构 结果 分离得到 6 个蒽酯类化合物, 分别鉴定为大黄酚 (chrysophanol, I)、大黄素甲醚 (physcion, II)、大黄素 (emodin, III)、大黄素-8-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (emodin-8-O-β-D-glucopyranoside, IV)、芦荟大黄素-8-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (aloe-emodin-8-O-β-D-glucopyranoside, V) 和 ω-羟基大黄素 (citroosein, VI)。结论 上述化合物均为首次从窄叶大黄中分得。

**关键词:** 蓼科; 大黄属; 窄叶大黄; 蒽醌类

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)05-0395-03

Studies on anthraquinone constituents in *Rheum sublancheolatum*XIANG Lan<sup>1</sup>, ZHENG Jun-hua<sup>1</sup>, GUO De-an<sup>1</sup>, KOU Jin-ping<sup>2</sup>, FAN Guo-qiang<sup>2</sup>, DUAN Yu-ping<sup>2</sup>, QIN Chen<sup>2</sup>

(1. College of Pharmacy, Beijing University, Beijing 100083, China; 2. Beijing Scientific Research Institute of Chinese Materia Medica, Beijing 100011, China)

**Abstract** **Object** To study the anthraquinone constituents in rhizoma and radix of *Rheum sublancheolatum* C. Y. Cheng et T. C. Kao. **Methods** The constituents were isolated through column chromatography, and their structures elucidated through physicochemical and spectral analysis. **Results** 6 anthraquinones were isolated and identified as chrysophanol (I); physcion (II); emodin (III); emodin-8-O-β-D-glucopyranoside (IV); aloe-emodin-8-O-β-D-glucopyranoside (V) and citroosein (VI). **Conclusion** All these compounds were isolated from *R. sublancheolatum* for the first time.

**Key words** Polygonaceae; *Pheum* L.; *Pheum sublancheolatum* C. Y. Cheng et T. C. Kao; anthraquinones

大黄是我国特产药材, 用药历史悠久, 以泻下、健胃著称于世。我国大黄属植物资源丰富, 有 39 种 2 变种<sup>[1]</sup>。在对 31 种大黄属植物生药提取液体外清除超氧阴离子自由基的活性研究中发现砂生组大黄活性最强, 清除率为 61.1% ~ 84.4%, 正品大黄为 22.7% ~ 42.4%, 其中高作经 1975 年发表的新种<sup>[2]</sup>——窄叶大黄 *Rheum sublancheolatum* C. Y. Cheng et Kao 的清除率最高, 为 84.8%<sup>[3]</sup>。其化学成分研究未见报道。

作者对其化学成分进行了系统研究, 从中得到 6 个蒽醌类化合物, 通过化学和波谱分析方法, 分别鉴定为大黄酚 (chrysophanol, I)、大黄素甲醚 (physcion, II)、大黄素 (emodin, III)、大黄素-8-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (emodin-8-O-β-D-glucopyranoside, IV)、芦荟大黄素-8-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (aloe-emodin-8-O-β-D-glucopyranoside, V) 和 ω-羟基大黄素 (citroosein, VI)。上述化合物均为首次从

窄叶大黄中分得。

## 1 材料与仪器

窄叶大黄 1999 年 8 月 27 日由杨美华、向兰采自青海称多县称文乡, 标本号 Q99143, 由北京大学药学院陈虎彪教授和中科院植物所李安仁教授鉴定为 *Rheum sublancheolatum* C. Y. Cheng et Kao

红外光谱用 NICO LET 5DX-FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪测定。EI-MS 用 AEI-MS-50 型质谱仪。熔点用 XT4 型数字显示双目显微熔点测定仪 (温度计未校正) 测定。核磁共振波谱用 AL-300 傅立叶变换核磁共振波谱仪测定。薄层析用硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 柱层析聚酰胺 (100~120 目) 为湖南省澧县一中试剂厂生产; 聚酰胺薄膜为浙江省台州市路桥四青生化材料厂生产。常规提取分离用试剂石油醚 (60℃~90℃)、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、乙醇、甲醇、正丁醇均为分析纯。

## 2 提取与分离

\* 收稿日期: 2000-09-15

作者简介: 向 兰 (1973-), 女, 新疆伊宁市人, 1994 年毕业于吉林农业大学中药材学院, 助理研究员。现在北京大学药学院生药学生物技术室攻读博士学位。主要从事天然产物活性成分的研究。E-mail: xianglan123@yahoo.com

窄叶大黄(根及根茎) 6.4 kg用医用酒精回流提取 3次,每次 2h,减压浓缩提取液,将浓缩后的浸膏用水分散后连续用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚萃取物、氯仿萃取物、乙酸乙酯萃取物、正丁醇萃取物和水层残留物。石油醚萃取物(12 g)经硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得到化合物I和II。乙酸乙酯萃取物(100 g)经常压硅胶柱层析(100~200目)氯仿-甲醇梯度洗脱,得化合物III、IV、V;氯仿-甲醇(10:1)洗脱组分 Fr. 26~36经硅胶柱层析(200~300目),乙酸乙酯-甲醇梯度洗脱,分离得到化合物VI。

### 3 鉴定

化合物I:金黄色片状方晶(丙酮),熔点 184℃~185℃。Bornträger反应呈红色,醋酸镁反应呈橙红色,示为蒽醌类物质,与大黄酚对照品共薄层 Rf值一致,<sup>1</sup>HNM R数据与文献<sup>[4]</sup>对照基本一致,确定化合物I为大黄酚。

化合物II:金黄色针状结晶(丙酮),熔点 195℃~196℃。Bornträger反应呈红色,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,<sup>1</sup>HNM R数据与文献<sup>[4]</sup>对照基本一致,确定化合物II为大黄素甲醚。

化合物III:橙黄色长针状结晶(丙酮),熔点 225℃(易升华)。Bornträger反应呈红色,醋酸镁反应呈橙红色,示为蒽醌类物质,与大黄素标准品共薄层, Rf值一致,<sup>1</sup>HNM R数据与文献<sup>[5]</sup>对照基本一致,确定此化合物为大黄素。

化合物IV:黄色粉末(丙酮),熔点 221℃~222℃。Bornträger反应呈红色,醋酸镁反应呈红色,示为蒽醌类物质,<sup>1</sup>HNM R(DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13.18(1H, br. s, α-OH), 11.26(1H, br. s, β-OH), 7.45(1H, br. s, H-4), 7.28(1H, d, J=2.1 Hz, H-5), 7.15(1H, br. s, H-2), 7.00(1H, d, J=2.4 Hz, H-7), 5.06(1H, d, J=7.8 Hz, anomeric-H), 3.73~3.23(sugar-H), 2.40(3H, s, Ar-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNM R(DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 186.4(C-9), 182.1(C-10), 164.1(C-6), 161.7(C-8), 161.1(C-1), 146.9(C-3), 136.5(C-10a), 132.1(C-4a), 124.2(C-2), 119.3(C-4), 114.4(C-8a, C-9a), 108.3(C-7, C-5), 100.7(C-1'), 77.3(C-3'), 76.4(C-5'), 73.3(C-2'), 69.4(C-4'), 60.5(C-6'), 21.4(Ar-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[6]</sup>对照一致,确定该化合物为大黄素-8-Oβ-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物V:黄色粉末(丙酮),熔点 244℃~245℃。Bornträger反应呈红色,醋酸镁反应呈橙色,示

为蒽醌类物质,<sup>1</sup>HNM R(DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12.88(1H, s, α-OH), 7.88(1H, dd, J=2.1/5.4 Hz, H-5), 7.86(1H, dd, J=5.4/7.5 Hz, H-6), 7.71(1H, dd, J=2.4/5.4 Hz, H-7), 7.65(1H, br. s, H-4), 7.28(1H, br. s, H-2), 5.13(1H, d, J=5.1 Hz, anomeric-H), 4.61(2H, s, CH<sub>2</sub>OH), 3.74~3.22(sugar-H)。 <sup>13</sup>CNM R(DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 187.6(C-9), 182.1(C-10), 161.6(C-1), 158.2(C-8), 152.3(C-3), 135.9(C-6), 134.8(C-10a), 132.2(C-4a), 122.4(C-7), 120.7(C-2), 120.6(C-6), 116.0(C-4), 115.5(C-8a, C-9a), 100.5(C-1'), 77.3(C-5'), 76.5(C-3'), 73.3(C-2'), 69.5(C-4'), 62.0(CH<sub>2</sub>OH), 60.6(C-6')。以上数据与文献<sup>[7]</sup>对照一致,确定其结构为芦荟大黄素-8-Oβ-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物VI:土黄色粉末(丙酮),熔点 244℃~245℃,颜色由土黄色变黑,为其分解点。Bornträger反应呈红色,醋酸镁反应呈橙黄色,示为蒽醌类物质 IR<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup> (KBr): 3323示为羟基,1675为游离羰基,1627为缔合羰基。EI-MS给出分子离子峰为 286,相当于分子组成为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>。 <sup>1</sup>HNM R(DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12.08(1H, s, α-OH), 12.05(1H, s, α-OH), 11.40(1H, s, β-OH), 7.63(1H, br. s, H-5), 7.24(1H, br. s, H-7), 7.12(1H, d, J=2.1 Hz, H-4), 6.59(1H, d, J=2.1 Hz, H-2), 5.57(1H, s, CH<sub>2</sub>OH), 4.60(2H, s, CH<sub>2</sub>OH)。 <sup>13</sup>CNM R(DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 189.7(C-9), 181.3(C-10), 165.5(C-6), 164.4(C-8), 161.4(C-1), 152.8(C-3), 135.1(C-10a), 132.9(C-4a), 120.7(C-4), 117.0(C-2), 114.0(C-9a), 109.0(C-5), 108.8(C-8a), 107.9(C-7), 62.0(CH<sub>2</sub>OH)。以上数据与文献<sup>[6]</sup>一致,确定该化合物为ω-羟基大黄素。

致谢:植物材料由北京大学药学院陈虎彪教授和中科院植物所李安仁教授鉴定,核磁共振谱、红外光谱由北京大学卫生分析中心代测,质谱由中科院化学所代测。

### 参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第25卷, 第一分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 高作经, 诚静容. 中国大黄属植物简志 [J]. 植物分类学报, 1975, 13(3): 69-82.
- [3] 沈传勇, 鲁纯素, 杨辉, 等. 中国大黄属植物 31种生药清除超氧阴离子自由基活性的研究与比较 [J]. 北京医科大学学报(增刊), 1993, 25(5): 29-31.
- [4] 敏德, 徐丽萍, 张治针, 等. 天山大黄的化学成分研究 (I) [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(4): 416-418.
- [5] 王振月, 李延冰, 匡海学, 等. 毛脉酸模根中大黄酚-大黄的分离鉴定 [J]. 中医学报, 1996, 2: 54.
- [6] Yang Xiwei, Gu Zheming, Ma Chaomei, et al. A new indole

derivative isolated from the root of tuber fleecflower (*Polygonum multiflorum*) [J]. 中草药, 1998, 29(1): 5-11.

[7] 杨秀伟, 赵 静, 张 雁, 等. 大黄的研究 I 秦岭大黄中一个

新的丙二酸单酰基蒽醌糖苷化合物 [J]. 中草药, 1998, 29(5): 289-293.

## 黄花香茶菜的二萜成分研究

杨明惠<sup>2</sup>, 姜 北<sup>1</sup>, 赵勤实<sup>1</sup>, 孙汉董<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学开放研究实验室, 云南 昆明 650204; 2. 大理师范高等专科学校 生化系, 云南 大理 671000)

**摘要:** 目的 研究黄花香茶菜 *Isodon sculponeata* (Vaniot) Hara 的化学成分。方法 利用反复硅胶柱层析进行分离和纯化, 通过理化方法及光谱分析鉴定其结构。结果 从黄花香茶菜干叶的丙酮提取物中分得 6 个对映-贝壳杉烷型二萜化合物, 其中一个为新化合物, 命名为黄花香茶菜戊素 (sculponeatin E, I), 其余二萜化合物分别鉴定为延命草素 (enmein, II), epinodosin (III), epinodosinol (IV), 大萼变形甲素 (macrocalyxoformin A, V) 和大萼变型乙素 (macrocalyxoformin B, VI)。结论 化合物 I 为新化合物, 化合物 IV 和 VI 系首次从该植物中分得。

**关键词:** 黄花香茶菜; 唇形科; 对映-贝壳杉烷型二萜; 黄花香茶菜戊素

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)05-0397-03

## Studies on diterpenoids of *Isodon sculponeata*

YANG Ming-hui<sup>2</sup>, JIANG Bei<sup>1</sup>, ZHAO Qin-shi<sup>1</sup>, SUN Han-dong

(1. Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China; 2. Department of Biochemistry, Dali Normal Training School, Dali Yunnan 671000, China)

**Key words** *Isodon sculponeata* (Vaniot) Hara; Labiatae; ent-kauranoid; sculponeatin E

黄花香茶菜 *Isodon sculponeata* (Vaniot) Hara 为唇形科香茶菜属植物, 直立草本, 主要分布在我国西南地区, 民间用于治疗痢疾、脚癣等疾病<sup>[1,2]</sup>。近年研究表明, 唇形科香茶菜属植物富含抗炎、抗菌、抗肿瘤等活性的对映-贝壳杉烷型二萜化合物。黄花香茶菜的化学成分已有文献报道, 共分离得到 7 个对映-贝壳杉烷型二萜化合物<sup>[3,4]</sup>。考虑到不同产地的同一种植物次生代谢产物可能有差异, 近来我们对产自云南大理地区的该种植物进行了研究, 从中提取分离了 6 个二萜成分, 其中一个为新的对映-贝壳杉烷型二萜化合物, 命名为黄花香茶菜戊素 sculponeatin E (I), 其余 5 个化合物分别鉴定为延命草素 (enmein, II)<sup>[5]</sup>, epinodosin (III)<sup>[6]</sup>, epinodosinol (IV), 大萼变型甲素 (macrocalyxoformin A, V)<sup>[7]</sup>, 大萼变型乙素 (macrocalyxoformin B, VI), 其中化合物 IV 和 VI 为首次从该植物中得到。

黄花香茶菜戊素 (I) 为白色晶体, EI-MS ( $m/z$ ): 406 [M]<sup>+</sup>, 结合氢谱和碳谱确定其分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>。其 MS 和 NMR (DEPT) 谱表明分子中存在 2

个甲基, 6 个亚甲基 (包括一个环外亚甲基), 7 个次甲基 (包括 4 个偕氧叔碳) 和 5 个季碳 (表 1)。从 I 的 MS, <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 谱上还能清晰地看出该化合物连有一个乙酰基和 2 个羟基。基于上述信号特征, 并考虑到从香茶菜属植物中已分离鉴定的二萜化合物结构类型, 我们推测 I 为 6, 7 断裂对映-贝壳杉烷型二萜化合物。将 I 和已知化合物 epinodosinol 相比较, 它们的 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 数据除了 D 环的信号外都很相似, 因此 I 和 IV 应有相同的基本骨架, 均为由 C-1 与 C-7 成内酯, C-6 与 C-20 构成半缩醛环的 6, 7 断裂对映-贝壳杉烷型二萜化合物, 两者的差别仅在 C-15 上, IV 的 15 位羟基被乙酰氧基取代而成化合物 I。化合物 I 的化学结构式见图 1。

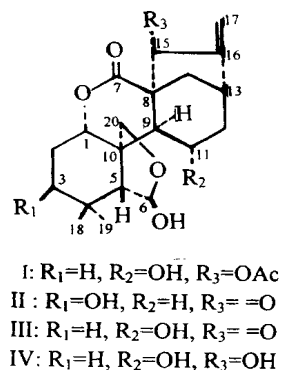


图 1 化合物 I ~ IV 的化学结构式

\* 收稿日期: 2000-10-22

作者简介: 杨明惠 (1964-) 女, 1983 年毕业于云南大学化学系获理学学士学位, 讲师, 主要从事有机化学和天然产物化学的研究工作, 已公开发表学术论文 6 篇 Tel: 0872-2256462