

巴天酸模中化学成分的研究

高黎明¹,魏小梅²,郑尚珍¹,沈序维¹,苏耀曾^{3*}

(1. 西北师范大学 化学系,甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃农业大学 基础部,甘肃 兰州 730070; 3. 江苏石油化工学院 化工系,江苏 常州 213016)

摘要:目的 研究巴天酸模中的化学成分。方法 通过硅胶柱层析,从巴天酸模 *Rumex patientia* L. 中分离到 16 个化合物,经波谱分析,化学方法及与已知化合物对照,鉴定其结构。结果 分别鉴定为豆甾醇(I), α -细辛醚(II),大黄素甲醚(III),大黄素-1,6-二甲醚(IV),大黄素(V),大黄酚(VI),xanthorin-5-methylether(VII),牛蒡子苷(VIII),3-羟基牛蒡子苷(IX),3-甲氧基牛蒡子-4''-O β -D-木糖苷(X),大黄素-8-O β -D-葡萄糖苷(XI),山奈酚(XII),槲皮素-3-O β -D-葡萄糖苷(XIII),异鼠李素(XIV),山奈素-3-O β -D-葡萄糖苷(XV),5-羟基-4'-甲氧基黄酮-7-O β -芸香糖苷(XVI)。结论 化合物X为新化合物。

关键词: 巴天酸模;蓼科;蒽醌;木脂素;3-甲氧基牛蒡子-4''-O β -D-木糖苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)03-0207-03

Studies on chemical constituents of *Rumex patientia*

GAO Li-ming¹, WEI Xiao-mei², ZHENG Shang-zhen¹, SHEN Xu-wei¹, SU Yao-zeng³

(1. Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou Gansu 730070, China;

2. Department of Basic Course, Gansu Agricultural University, Lanzhou Gansu 730070, China;

3. Department of Chemical Engineering, Jiangsu College of Petrochemistry, Changzhou Jiangsu 213016, China)

Key words *Rumex patientia* L.; Polygonaceae anthroquinones; lignans; 3-methoxyarctii-4''-O β -D-xyloside

巴天酸模 *Rumex patientia* L. 系蓼科酸模属植物,在我国分布东北、华北及西北各省区。其根肥厚,显黄色,又称牛西西,是常用的中草药,具凉血止血,清热解毒,杀虫等功效^[1];根部的化学成分研究,前人已有报道^[1],但对全草化学成分研究未见报道。本文对采自甘肃庆阳地区子午岭的巴天酸模的全草进行了化学成分分析,从中分得 16 个化合物,经波谱和化学方法鉴定分别是:豆甾醇(I), α -细辛醚(II),大黄素甲醚(III),大黄素-1,6-二甲醚(IV),大黄素(V),大黄酚(VI),xanthorin-5-methylether(VII),牛蒡子苷(VIII),3-羟基牛蒡子苷(IX),3-甲氧基牛蒡子-4''-O β -D-木糖苷(X),大黄素-8-O β -D-葡萄糖苷(XI),山奈酚(XII),槲皮素-3-O β -D-葡萄糖苷(XIII),异鼠李素(XIV),山奈素-3-O β -D-葡萄糖苷(XV),5-羟基-4'-甲氧基黄酮-7-O β -芸香糖苷(XVI)。其中化合物X为新化合物。

化合物X: 无色片晶, mp 166℃~168℃, FAB-MS显示分子量 534,结合¹³C NMR, DEPT,元素分析确定分子式为 C₂₇H₃₄O₁₄ 与木脂素苷类显色

试剂反应呈阳性 IR_{max}^{KBr}

(cm⁻¹): 3 480~3 280(CH₃O), 3 014(Ar-H), 2 920, 2 836(CH₃, CH₂), 1 759(γ -内酯>C=O), 1 604, 1 459(苯环), 1 262

(Ar-OCH₃), 1 229, 1 026

(苯环三取代) 由上述理化

性质并与化合物VIII, IX比较

推知, X 同样应为含有 γ -内

酯环的木脂素苷类 将X水

解得一单糖,纸层析鉴定为木糖;其苷元主要离子峰

EIMS m/z 402(M⁺), 258, 234, 208, 151, 137, 与IX

的苷元 EIMS类似但分子离子峰与IX刚好相差 14,

提示化合物X可能是某一羟基被甲氧基取代^[3]。同

化合物IX的质谱裂解机理图比较^[3], 化合物X的碎

片 m/z 234, 151和 137均存在,而 m/z 194消失并

伴随 m/z 208峰出现,提示甲氧基连在 C₃上。从

¹H NMR来看, δ 4.23的羟基信号消失了,而 δ 3.78

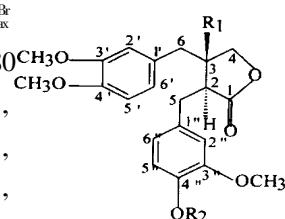
VIII R₁ = H R₂ = gluIX R₁ = OH R₂ = gluX R₁ = OCH₃ R₂ = xyl

图 1 化合物 VIII, IX 和 X 的化学结构

* 收稿日期: 2001-05-08

作者简介: 高黎明 (1963-), 男, 汉族, 山东荣成人, 副教授, 理学硕士, 主要从事天然产物的研究。

处出现一个 OCH₃ 信号;进一步做 NOE实验,当照射 δ 3. 78(C-OCH₃)时, 3. 95(H-4)增益 16. 2% , δ 2. 64(H-6)增益 16. 7% ,证明 C₃ 位确实连有 OCH₃ 另外, δ 5. 18(1H, d, J= 7. 0 Hz)出现木糖端基质子信号,说明是 β-苷型 母体其他质子信号和 ¹³CNMR 数据同IX相比较,其邻位均有变化(见表 1和表 2) 上述物理和光谱数据都支持化合物X 的结构为: 3-甲氧基牛蒡子-4'-Oβ-D木糖苷。

1 仪器和材料

紫外光谱仪 U-3400型,红外光谱仪为 Alpha centari FT型;质谱仪 M AT-44S和 ZAB-HS(FAB) 型;核磁共振 Bruker AM-400;层析用硅胶(100~ 200目, 200~ 300目)

2 提取和分离

巴天酸模全草粗粉(4. 7 kg) ,用 95% 乙醇冷浸 3次,浓缩得总浸膏 325 g 拌少量硅胶并使残余乙醇挥发后,依次用不同极性溶剂萃取 氯仿提取物 20 g,经 2次硅胶柱层析(石油醚-丙酮)梯度洗脱,得化合物I (25 mg) ,III(41 mg)和IV(19 mg) 另取氯仿提取物 15 g,依次加入 5% Na₂CO₃和 NaOH溶液溶解,过滤,滤液用 5% HCl酸化至 pH= 7,得絮状物沉淀,过滤并经硅胶 H短柱层析,由 Na₂CO₃部分得化合物V (85 mg) ,NaOH部分得化合物VI(67 mg) ,VII(18 mg) 乙酸乙酯提取物 30 g,洗脱剂(石

油醚-氯仿-乙酸乙酯),梯度洗脱,粗分。再经多次硅胶 H减压短柱层析得化合物VIII (49 mg) ,IX (31 mg) ,X (15 mg) ,XI (15 mg) ,XII (33 mg)和XIII(17 mg) ,正丁醇提取物 40 g,分别以乙酸乙酯、乙酸乙酯-甲醇洗脱浓缩,小柱分离及薄层制备得化合物XIV (21 mg) , XV (12 mg) , XVI (20 mg) 和 II (32 mg)。

3 结构鉴定

化合物I : 无色针晶, mp 140℃~ 141℃ , EIMS m/z 412(M⁺)与β-谷甾醇质谱图相似,但分子量差 2,提示其结构可能与之相似 ¹³CNMR谱与β-谷甾醇标准谱比较, 22和 23位的两个亚甲基信号消失,而出现了 δ 138. 4(CH)和 129. 4(CH)两烯键碳的信号,由此判断化合物I 是β-谷甾醇的衍生物-豆甾醇,在与其标准谱比较^[4],证明推理正确。豆甾醇在巴天酸模中首次发现。

化合物II : 无色针状结晶(石油醚) , mp 62℃~ 63℃ , EIMS ¹HNMR光谱数据与参考文献^[5]一致推定化合物II 为 α-细辛醚。

化合物III: 橙红色结晶, mp 201℃~ 203℃ (MeOH),分子式 C₆H₁₂O₃ 该化合物与化合物V 的 ¹HNMR极其相似,仅在 δ 3. 90处多一个 OCH₃ 峰,而 δ 11. 30处 OH峰消失,因此推断化合物III为大黄素甲醚。

表 1 化合物X 和IX的 ¹HNMR谱数据(δ)

No.	X	IX	No.	X	IX
2	2. 84 (1H, m)	2. 85 (1H, m)	1'''	5. 18 (1H, d, J= 7. 0)	5. 0 (1H, d, J= 7. 0)
4	3. 95 (2H, s)	3. 97 (2H, s)	2'''		
5	2. 60 (1H, m)	2. 64 (2H, s)	3'''		
6	2. 64 (1H, m)	2. 67 (2H, m)	4'''	3. 52-4. 10 (8H, m)	3. 69 (10H, m)
2'	6. 45 (1H, d, J= 2)		5'''		
5'	6. 71 (1H, d, J= 8)		6'''		
6'	6. 51 (1H, dd, J= 8, 2)	6. 84-6. 33 (6H, m)	OCH ₃	3. 78 (3H, s, 3-OCH ₃)	3. 79 (3H, s, 3'''-OCH ₃)
2''	6. 61 (1H, d, J= 2)		OCH ₃	3. 74 (6H, s, 3', 4'-OCH ₃)	3. 76 (6H, s, 3', 4'-OCH ₃)
5''	6. 89 (1H, d, J= 8)		OCH ₃	3. 79 (3H, s, 3''-OCH ₃)	
6''	6. 53 (1H, dd, J= 8, 2)				

表 2 化合物X 和IX的 ¹³CNMR数据及 DEPT

碳位	X	IX	碳位	X	IX	碳位	X	IX
1	178. 1 C	177. 7 C	2'	114. 6 CH	114. 8 CH	5'	117. 6 CH	118. 0 CH
2	45. 8 CH	47. 7 CH	3'	148. 3 C	148. 4 C	6''	122. 5 CH	122. 4 CH
3	77. 5 C	73. 5 C	4'	148. 2 C	148. 6 C	1'''	106. 1 CH	100. 2 CH
4	68. 2 CH ₂	71. 8 CH ₂	5'	114. 9 CH	114. 9 CH	2'''	75. 1 CH	73. 1 CH
5	41. 1 CH ₂	39. 5 CH ₂	6'	121. 0 CH	120. 4 CH	3'''	78. 1 CH	78. 6 CH
6	29. 7 CH ₂	30. 7 CH ₂	1''	132. 0 C	132. 5 C	4'''	70. 2 CH	69. 6 CH
1'	131. 5 C	131. 6 C	2''	112. 9 CH	112. 5 CH	5'''	66. 3 CH	77. 0 CH
			3''	148. 1 C	147. 2 C	6'''		60. 6 CH ₂
			4''	145. 4 C	145. 6 C	OCH ₃	55. 4 CH ₃	55. 4 CH ₃
							55. 6 CH ₃	55. 5 CH ₃
							55. 7 CH ₃	55. 6 CH ₃
							58. 2 CH ₃	

化合物IV: 橙红色针状结晶, mp 198℃~ 199℃ (丙酮-石油醚), 分子式为 $C_{17}H_{14}O_5$ IR, 1H NMR, EIMS数据与文献^[6]报道一致, 推定化合物IV为大黄素-1, 6-二甲醚

化合物V: 橙红色结晶, mp 255℃~ 256℃ (MeOH), 分子式 $C_{15}H_{10}O_5$ Borotrager 反应呈阳性 IR, 1H NMR数据与文献^[7]报道一致, 证明化合物V为大黄素。

化合物VI: 黄色结晶, mp 195℃~ 196℃ (苯-石油醚), 分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$ 该化合物和大黄酚标准品点板, R_f值一致, 从而判断化合物VI是大黄酚

化合物VII: 橙色结晶, mp 250℃~ 251℃ (苯), 分子式为 $C_{17}H_{14}O_6$ IR, 1H NMR, EIMS数据与文献^[8]基本相同, 证明化合物VII为 xanthorin-5-methylether

化合物VIII: 无色粉末状固体, mp 110℃~ 112℃, 5% H₂SO₄-乙醇溶液喷洒加热呈红色, 与异羟肟酸铁试剂反应呈紫红色, 与三氯化铁试液反应呈阳性。化合物VIII的 1H NMR和 ^{13}C NMR谱与文献^[9, 10]比较, 其物理性质和光谱数据一致, 故确定VIII为牛蒡子苷。

化合物IX: 无色片状结晶, mp 171℃~ 172℃ (MeOH), FAB-MS 551(M^+ + 1), 结合 DEPT和元素分析确定分子式为 $C_{29}H_{34}O_{12}$, 与木脂素苷显色试剂反应呈阳性。此化合物与VIII具有相似的光谱图, 说明也是一个木脂素苷类物质。其理化数据与文献^[3]中的 3-羟基牛蒡子苷一致。

化合物X: 无色片晶, mp 166℃~ 168℃, 与 5% H₂SO₄-乙醇溶液反应显深红色。FAB-MS m/z 535(M^+ + 1), EIMS m/z 402(M^+), 358, 234, 208, 151, 137 其 IR, 1H 和 ^{13}C 数据见前述和表 1, 表 2

化合物XI: 黄色结晶, mp 186℃~ 188℃ (MeOH), IR, 1H NMR, EIMS与大黄素-8-O β -D-葡萄糖苷一致^[6]。

化合物XII: 黄色结晶, mp 276℃~ 278℃, 与黄酮试剂反应呈阳性。理化数据及 IR, UV, EIMS, 1H NMR据与山奈酚一致^[11]。

化合物XIII: 黄色状结晶: mp 228℃~ 230℃, 盐酸-镁粉反应呈红色, Molish反应呈阳性, 与 ZrO-Cl₂ 试剂作用呈黄色, 加入柠檬酸甲醇溶液则颜色褪

去, 再加入 2% 盐酸加热后颜色复出, 由此可知该化合物为 3-羟基苷化的黄酮醇^[12]。理化及 FABMS, 1H NMR的波谱数据与槲皮素-3-O β -D-葡萄糖苷的一致^[12]。

化合物XIV: 黄色粉末, mp 302℃~ 305℃ (分解), 盐酸-镁粉反应呈阳性, ZrOCl₂ 加柠檬酸反应示有 3位羟基。综合 UV, EIMS, 1H NMR数据并与文献^[13]对照, 确定XIV为异鼠李素

化合物XV: 淡黄色粉末, mp 174℃~ 176℃, Molish试验呈阳性。以上分析证明化合物XV 为山奈素-3-O β -D-葡萄糖苷^[14]。

化合物XVI: 黄色粉末, mp 266℃~ 268℃, 与盐酸-镁粉, Molish试剂作用呈阳性, 表明该化合物为黄酮苷。FAB-MS, 1H NMR数据与文献^[15]相一致, 确定化合物XVI为 5-羟基-4'-甲氧基黄酮-7-O β -芸香糖苷。

参考文献:

- [1] 张洪魁. 中国中药志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] Starhova H R. Anthraquinone derivations in annual root of *Rumex patientia* [J]. Farm Obzor, 1965, 34: 302-307.
- [3] 郑尚珍, 李秀荣, 沈序维, 等. 黄花香薷化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1992, 34(9): 705-711.
- [4] Satler standard Carbon-13NMR Spectra. Vol. 61-64, 12274.
- [5] 南京药学院中麻研究组. 石菖蒲挥发油的初步研究 [J]. 中草药通讯, 1978, (6): 1-5.
- [6] 李建北, 林 茂. 何首乌化学成分的研究 [J]. 中草药, 1993, 24(3): 115-117.
- [7] 王雪芬, 卢文杰, 陈家源. 翼核果化学成分的研究 [J]. 药学报, 1993, 28(2): 122-125.
- [8] Kesava B R, Nanumaiah T, Rao C P, *et al.* Anthraquinones in *Ventilago specie* [J]. Phytochemistry, 1983, 22(11): 2583-2585.
- [9] 刘自民, 贾忠键, 朱自清. 长毛风毛菊化学成分的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1989, 10(11): 1090-1094.
- [10] Sansei N, Hroki T, Sueo H. Effects of O-methylation and O-glucosylation on carbon-13 nuclear magnetic resonance chemical shift of matairesinol, (+)-pinoresinol and (+)-epipinoresino [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32(11): 4653-4657.
- [11] 孙文基, 张登科, 党治稳. 天然药物成分提取分离与制备 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1994.
- [12] 中科院上海药物研究所植化研究室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [13] 贾忠健, 牛广军, 王断和. 唐古特白刺黄酮类化合物的研究 [J]. 兰州大学学报(自然科学版), 1991, 27(2): 102-104.
- [14] Ayhamu U, Kathleen M K, Toln M. New 6-hydroxyflavonoids and their methylether and glycosides from *Neu-volaena oatacana* [J]. Phytochemistry, 1980, 19: 1761-1766.
- [15] 孙丽萍, 尹作栋, 付正生, 等. 密花香薷化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1996, 38(8): 672-676.

热烈祝贺《中草药》杂志以“双奖期刊”进入中国期刊方阵!