

丹皮的化学成分研究

吴少华, 马云保, 罗晓东*, 郝小江, 吴大刚*

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 研究中药丹皮 *Paeonia suffruticosa* 的化学成分。方法 利用反复硅胶柱层析进行分离纯化, 通过波谱分析鉴定化合物结构。结果 分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为白桦脂酸 (betulinic acid, I), 白桦脂醇 (betulin, II), 齐墩果酸 (oleanolic acid, III), β , 23-dihydroxy-30-norolean-12, 20(29)-dien-28-oic acid (IV), 芍药苷元 (paeoniflorigenone, V), 3-O-methylpaeonisuffral (VI), 牡丹酚 (paeonol, VII), 6-羟基香豆素 (6-hydroxycoumarin, VIII) 和没食子酸 (gallic acid, IX)。结论 化合物 I ~ IV 和 VIII 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 丹皮; 芍药科; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)08-0679-02

Studies on chemical constituents in root bark of *Paeonia suffruticosa*

WU Shao-hua, MA Yun-bao, LUO Xiao-dong, HAO Xiao-jiang, WU Da-gang

(Key Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents in the root bark of *Paeonia suffruticosa* Andr. **Methods** The constituents were isolated repeatedly on silica gel column chromatography and their structures were identified by spectral and chemical analysis. **Results** Nine compounds were isolated and identified as betulinic acid (I), betulin (II), oleanolic acid (III), β , 23-dihydroxy-30-norolean-12, 20(29)-dien-28-oic acid (IV), paeoniflorigenone (V), 3-O-methylpaeonisuffral (VI), paeonol (VII), 6-hydroxycoumarin (VIII), and gallic acid (IX). **Conclusion** Compounds I-IV, VIII are obtained from this plant for the first time.

Key words the root bark of *Paeonia suffruticosa* Andr.; Paeoniaceae; chemical constituents

丹皮是芍药科植物牡丹 *Paeonia suffruticosa* Andr. 的根皮。牡丹始载于《神农本草经》中品, 全国各地均有栽培。丹皮味辛、苦, 性凉, 有清热、凉血、和血、消瘀的功能, 治热入血分、吐血、阑尾炎初起、跌打损伤等。近代药理学证明, 丹皮有抗凝血、降压、抗炎、抑制中枢神经系统等功能^[1]。我们从该植物的乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 其中化合物 I ~ IV 和 VIII 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用四川大学科仪厂生产的 XRC-1 型显微熔点仪测定, 温度计未校准; UV 光谱使用日本岛津 UV-210A 仪测定; IR 光谱在 Bio-Rad FTS-135 红外光谱仪上测定; 核磁共振谱用 Bruker AM-400 型超导核磁共振仪测定, TMS 为内标; 质谱由 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定。薄层层析硅胶和柱

层析硅胶均为青岛海洋化工厂出品。植物样品采购于云南省药材市场。

2 提取与分离

丹皮干重 5 kg, 粉碎后用 95% 工业乙醇冷浸 3 次, 过滤, 回收乙醇, 将浓缩的提取物溶于水, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 萃取液浓缩得到浸膏 120 g, 经硅胶柱层析 (200~300 目, 1.5 kg), 以氯仿-丙酮溶剂系统梯度洗脱得到 10 个组分。各组分再经反复硅胶柱层析, 分离得到化合物 I (15 mg), II (20 mg), III (23 mg), IV (13 mg), V (35 mg), VI (15 mg), VII (56 mg), VIII (18 mg), IX (42 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 无色针状结晶 (丙酮); mp 290℃~292℃; 分子式: C₃₀H₄₈O₃; IR, ¹H NMR, EI-MS 数据与文献^[2,3]对照一致, 确定该化合物为白桦脂酸。

* 收稿日期: 2001-06-19

基金项目: 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室基金

作者简介: 吴少华 (1975-), 女, 云南昆明人, 理学博士, 现在中国科学院昆明植物研究所工作。主要从事天然产物化学研究。

E-mail: shwu123@163.net

* 通讯作者

化合物II：无色针状结晶(丙酮)；mp 248℃~250℃；分子式：C₃₀H₅₀O₂；IR, ¹HNM R, EI-M S数据与文献^[2,3]对照一致,确定该化合物为白桦脂醇

化合物III: 无色针状结晶(丙酮)；mp 202℃~204℃；分子式：C₃₀H₄₈O₃；IR, ¹HNM R, EI-M S数据与文献^[2,3]对照一致,确定该化合物为齐墩果酸

化合物IV: 无色针状结晶(丙酮)；mp 241℃~243℃；分子式：C₂₉H₄₄O₄；IR, ¹HNM R, EI-M S数据与文献^[2,3]对照一致,确定该化合物为 β, 23-dihydroxy-30-norolean-12, 20(29) -dien-28-oic acid

化合物V：无色油状物；分子式：C₁₇H₁₈O₆；UV , IR, ¹HNM R, EI-MS数据与文献^[4]对照一致,确定该化合物为芍药苷元

化合物VI: 无色油状物；分子式：C₁₁H₆O₅；IR, ¹HNM R, ¹³CNM R, EI-M S数据与文献^[5]对照一致,确定该化合物为 3-O-methylpaeonisuffral

化合物VII: 无色油状物；分子式：C₉H₁₀O₃；¹H, ¹³CNM R, EI-MS数据与文献^[6]对照一致,确定该化合物为牡丹酚。

化合物VIII: 黄色针状结晶(丙酮)；mp 218℃~220℃；分子式：C₉H₆O₃；IR, ¹H, ¹³CNM R, EI-MS数据与文献^[7]对照一致,确定该化合物为 6-羟基香豆素

化合物IX: 无色针状结晶(丙酮)；mp 247℃~249℃；分子式：C₇H₆O₅；UV, IR, ¹H, ¹³CNM R, EI-MS数据与文献^[8]对照一致,确定该化合物为没食子酸

化合物I ~ IV的¹³CNM R数据见表 1
致 谢: 本实验室仪器组测定所有光谱数据
参考文献:

[1] 吴征镒 . 新华本草纲要 [M].第一册 . 上海:上海科学技术出版社, 1990.
[2] Ikuta A, Itokawa H. Triterpenoids of *Paeonia japonica* callus tissue [J]. Phytochemistry, 1988, 27(9): 2813-2815.
[3] Kamiya K, Yoshioka K, Saiki Y, *et al.* Triterpenoids and flavonoids from *Paeonia lactiflora* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(1): 141-144.

表 1 化合物I ~ IV的¹³CNM R数据 (100 MHz, C₃D₃N)

碳位	I	II	III	IV
1	39. 4 t	38. 8 t	38. 9 t	38. 9 t
2	28. 3 t	27. 5 t	28. 2 t	27. 7 t
3	78. 3 d	79. 0 d	78. 0 d	73. 8 d
4	39. 5 s	38. 9 s	39. 2 s	43. 0 s
5	56. 0 d	55. 4 d	55. 7 d	48. 9 d
6	18. 8 t	18. 4 t	18. 7 t	18. 7 t
7	34. 9 t	34. 4 t	33. 1 t	33. 1 t
8	41. 2 s	41. 0 s	39. 7 s	39. 9 s
9	51. 0 d	50. 5 d	48. 0 d	48. 3 d
10	37. 6 s	37. 3 s	37. 3 s	37. 4 s
11	21. 3 t	20. 9 t	23. 6 t	23. 9 t
12	26. 2 t	25. 4 t	122. 4 d	122. 7 d
13	38. 7 d	37. 4 d	144. 7 s	144. 9 s
14	42. 9 s	42. 8 s	42. 1 s	42. 4 s
15	31. 3 t	27. 2 t	28. 2 t	28. 5 t
16	32. 9 t	29. 3 t	23. 6 t	23. 9 t
17	56. 7 s	47. 9 s	46. 5 s	46. 8 s
18	47. 8 d	47. 9 d	41. 9 d	48. 1 d
19	49. 9 d	48. 9 d	46. 4 t	42. 2 t
20	151. 4 s	150. 5 s	30. 8 s	150. 1 s
21	30. 3 t	29. 9 t	34. 1 t	30. 5 t
22	37. 7 t	34. 0 t	33. 1 t	38. 5 t
23	28. 7 q	28. 0 q	28. 6 q	68. 3 t
24	16. 3 q	15. 4 q	16. 3 q	13. 1 q
25	16. 4 q	16. 1 q	15. 4 q	16. 1 q
26	16. 4 q	16. 1 q	17. 3 q	17. 6 q
27	14. 9 q	14. 8 q	26. 0 q	26. 3 q
28	178. 8 s	60. 7 t	179. 9 s	180. 3 s
29	109. 9 t	109. 7 t	33. 1 q	108. 4 t
30	19. 5 q	19. 1 q	23. 6 q	

[4] Shimizu M, Hayashi T, Morita N, *et al.* The structure of paeoniflorigenone, a new mono terpenis isolated from *Paeoniae Radix* [J]. Chem Pharm Bull, 1983, 31(2): 577-583.
[5] Yoshikawa M, Hayashi E, Kawaguchi A, *et al.* Absolute stereostuctures of paeonisuffrone and paeonisuffral, two new labile monoterpenes, from Chinese Moutan Cortex [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(3): 630-632
[6] Patra A, Ghosh G, Sengupta P K, *et al.* Carbon-13NM R spectral studies on chalcones and acetophenones [J]. Magn Reson Chem, 1987, 25 734-742
[7] Cussans N J, Huckerby T N. Carbon-13NM R spectroscopy of heterocyclic compoundsIV [J]. Tetrahedron, 1975, 31 2719-2726
[8] 王 曙,王锋鹏 . 大花红景天化学成分的研究 [J].药学报 , 1992, 27(2): 117-120.

《中草药》杂志被确认为允许刊载处方药广告的第一批医药专业媒体

据国家药品监督管理局、国家工商行政管理局和新闻出版署发布的通知,《中草药》杂志作为第一批医药专业媒体,允许发布“粉针剂、大输液类和已经正式发文明确,必须凭医生处方才能销售、购买和使用的品种以及抗生素类的处方药”的广告。

《中 草 药》杂 志 欢 迎 制 药 企 业 来 函 来 电 刊 登 广 告!

电话: (022) 27474913 23006821 传真: 23006821 联系人: 陈常青