

- of new drug candidates from plant natural products leads [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(2): 273-283.
- [12] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册, 第七分册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemistry Industry Press, 1999.
- [13] Zhou R H. *The Chemotaxonomy of Medicinal Plant* (药用植物分类学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1988.
- [14] Agrawal P K, Rastogi R P. ^{13}C -NMR Spectroscopy of flavonoids [J]. *Heterocycles*, 1981, 16(12): 2181-2235.
- [15] Mei W L, Yang Y, Ni W, et al. Flavonoids from *Knema globularia* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物学报), 2000, 22(3): 358-360.
- [16] Hamburger M, Gupta M, Hostettmann K. Flavonol glycosides from *Securidaca diversifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(11): 2689-2692.

糙叶酸模化学成分研究

张 莉, 阿依别克·马力克

(新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

新疆糙叶酸模 *Rumex confertus* Willd. 系蓼科酸模属植物^[1], 生于阿尔泰山的山地、林缘、河谷、河漫滩、草甸, 全疆均有分布, 自然资源丰富。根入药, 有清热、通便、杀虫的功效^[2]。为充分利用该植物资源, 本实验对其化学成分进行了较系统地研究。从 80% 乙醇提取物中分离出 10 个化合物, 经光谱分析和文献比较, 分别鉴定为大黄酚(I)、大黄素(II)、大黄素甲醚(III)、槲皮素(IV)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(V)、槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷(VI)、芦丁(VII)、(+)-儿茶素(VIII)、没食子酸(IX)、胡萝卜苷(X), 以上化合物均为首次从该植物中分得。

1 实验材料、药品与仪器

实验材料 2004 年 9 月采于新疆乌鲁木齐南山, 由新疆大学阿依别克·马力克副教授鉴定为糙叶酸模 *R. confertus* 的根, 标本保存于新疆大学有机化学实验室。日本 Yanaco MP-S3 型熔点仪(温度计未经校正); Yarian Inova-400 超导核磁共振仪(TMS 为内标); HP 1100 LC-MS (ESI) 型质谱仪; Bruker Equinox 55FT-IR (KBr 压片) 红外光谱仪; Perkin-Elmer lambda 17 UV/VIS 型紫外光谱仪。薄层和柱色谱用硅胶系青岛海洋化工厂产品; 所用试剂为分析纯。

2 提取和分离

取糙叶酸模的根 1 kg, 粉碎, 用 80% 乙醇渗漉。减压浓缩至适量, 加水分散, 冷置。滤液依次用石油醚、乙醚、醋酸乙酯、正丁醇抽提, 得石油醚提取物 5 g, 乙醚提取物 10 g, 醋酸乙酯提取物 25 g, 正丁醇提取物 40 g, 水提取物 20 g。乙醚部分用硅胶(100~

200 目) 色谱柱分离, 氯仿-醋酸乙酯洗脱, 得化合物 I、II、III、X。醋酸乙酯部分用硅胶(100~200 目) 色谱柱分离, 醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱, 得化合物 IV、V、VI、VIII、IX。正丁醇部分经硅胶柱色谱反复分离, 水洗脱, 得化合物 VII。

3 结构鉴定

化合物 I: 砖红色针状结晶(醋酸乙酯), mp 196 °C, Borntrager's 反应阳性, 醋酸镁反应呈橙红色, 根据 UV、IR、 ^1H -NMR 数据的推测及与文献对照^[3], 确定化合物 I 为大黄酚。

化合物 II: 橙黄色针状结晶(醋酸乙酯), mp 254~256 °C, 紫外灯光(365 nm) 下显橙黄色荧光, Borntrager's 反应阳性, 醋酸镁反应呈橙红色。根据 UV、IR、 ^1H -NMR 数据的推测及与文献对照^[3], 确定化合物 II 为大黄素。

化合物 III: 淡黄色针状结晶(醋酸乙酯), mp 207~208 °C, 紫外灯光(365 nm) 下显橙黄色荧光, Borntrager's 反应阳性, 醋酸镁反应呈橙红色。UV、IR、EI-MS、 ^1H -NMR 光谱数据与文献报道一致^[4], 确定化合物 III 为大黄素甲醚。

化合物 IV: 黄色晶体(醋酸乙酯), mp 313~315 °C, 紫外灯光(365 nm) 下显黄绿色荧光, 盐酸镁粉反应呈阳性, 浓硫酸呈黄色。UV、IR、EI-MS、 ^1H -NMR 光谱数据与文献报道一致^[5,6], 确定化合物 IV 为槲皮素。

化合物 V: 黄色晶体(甲醇), mp 236~238 °C, 紫外灯光(365 nm) 下显黄色荧光, 盐酸镁粉反应呈阳性, 浓硫酸呈黄色, Molish 反应呈阳性, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$

(nm): 255、265、360; IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 350, 3 450 (OH), 1 665(C=O), 1 590, 1 550, 1 510(芳香烃双键), 1 095, 1 045, 1 020(葡萄糖 C-O-C); EI-MS *m/z* (%): 302[M]⁺ (100); ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.60(2H, dd, *J*=2.0, 8.0 Hz, H-6'), 7.55(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 6.85(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 6.35(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 5.15(1H, d, *J*=7.0 Hz, Glu-H-1), 3.05~3.90(6H, m, 葡萄糖基质子); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 156.7 (C-2), 133.7(C-3), 177.7(C-4), 161.2(C-5), 98.9 (C-6), 164.2(C-7), 93.9(C-8), 156.7(C-9), 104.3 (C-10), 121.1(C-1'), 115.5(C-2'), 144.9(C-3'), 148.5(C-4'), 116.4(C-5'), 121.9(C-6'), 101.2 (Glu-C-1), 74.1(Glu-C-2), 76.6(Glu-C-3), 70.0 (Glu-C-4), 77.6(Glu-C-5), 61.6(Glu-C-6); 以上数据与文献报道一致^[7,8], 确定化合物 V 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 VI: 浅黄色晶体(甲醇), mp 246~250 °C; 紫外灯光(365 nm)下显黄色荧光, 盐酸镁粉反应呈阳性, 浓硫酸呈黄色, Molish 反应呈阳性, UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 257、269、299、362; IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 500~3 200(OH), 1 665(C=O), 1 560, 1 510(芳香烃双键), 1 095, 1 030(葡萄糖 C-O-C); EI-MS *m/z* (%): 302(100); ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.66(1H, dd, *J*=8.5, 2.2 Hz, H-6'), 7.52(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2'), 6.81(1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5'), 6.40(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6), 5.37(1H, d, *J*=7.7 Hz, Gal-H-1), 3.29~3.64(6H, m, 半乳糖基质子); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 156.3(C-2), 133.5(C-3), 177.5(C-4), 161.2(C-5), 98.7(C-6), 164.1(C-7), 93.5(C-8), 156.2(C-9), 103.9(C-10), 121.1(C-1'), 115.2(C-2'), 144.8(C-3'), 148.5(C-4'), 115.9 (C-5'), 122.0(C-6'), 101.8(Gal-C-1), 71.2(Gal-C-2), 73.2(Gal-C-3), 67.9(Gal-C-4), 75.8(Gal-C-5), 60.1(Gal-C-6); 以上数据与文献报道一致^[7,8], 确定化合物 VI 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-半乳糖苷。

化合物 VII: 黄色无定性粉末(甲醇); mp 187~188 °C; 紫外灯光(365 nm)下显黄绿色的荧光; FeCl₃反应呈深绿色; 浓硫酸呈黄色。经 TLC 对照,

化合物 VII 的 R_f 值与标准品相同, 混合熔点不下降, 确定化合物 VII 为芦丁。

化合物 VIII: 白色粉末(丙酮)香草醛盐酸反应呈阳性, mp 93~96 °C; UV、IR、EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道一致^[9], 确定化合物 VIII 为(+)-儿茶素。

化合物 IX: 无色针状结晶(丙酮), mp 236~238 °C, FeCl₃ 反应呈深蓝色, UV、IR、EI-MS、¹H-NMR 数据与文献报道一致^[10], 确定化合物 IX 为没食子酸。

化合物 X: 白色粉末, mp 296~298 °C(石油醚-醋酸乙酯), Liebermann-burchard 反应呈紫红色, Molish 反应呈阳性, UV、IR、¹H-NMR 数据与文献报道一致^[11], 确定化合物 X 为胡萝卜苷。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edits. *Flora Reipublicae Popularis sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 25. Beijing: Science Press, 1985.
- [2] The Revolutionary Committee, Health Department of Xinjiang Autonomy Region. *Traditional and Herbal Drugs of Xinjiang Autonomy Region* (新疆中草药) [M]. Urumqi: Xinjiang People's Publishing House, 1975.
- [3] Xiang L, Zheng J H, Guo D A, et al. Studies on anthraquinone constituents of *Rheum sublaeolatum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(5): 395-396.
- [4] Wang Z Y, Li Y B, Kuang H X, et al. The isolation and identification of emodin and chrysophanol from the root of *Rumex gmelini* Turca [J]. *J Chin Med Pharm* (中医药学报), 1996, 2: 54.
- [5] Xu W Z. The research of flavonoids component of *Rosa chinensis* Jacq. [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med; Nat Sci* (南京中医药大学学报: 自然科学版), 2000, 16(4): 225-226.
- [6] Chen J J, Chen J S, Chen S Y, et al. The chemical constituents of *Rhodiola atuntsuensis* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1997, 19(2): 201-206.
- [7] Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *Handbook of Identification of Flavonoids* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [8] Cheng M H, Liu F S. Studies on the sedative constituents of leaves of *Apocynum venetum* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1991, 16(10): 609-611.
- [9] Yoshiki K, Hiroyuki I, Keiko Y, et al. Tannins and related compounds X C II. Occurrence of enantiomeric proanthocyanides in te Leguminosae plants, *Cassia fistula* L. and *C. javarica* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(4): 888-893.
- [10] Li J L, Li J S, Wang A Q, et al. Studies on the non-anthraquinones of *Hotoa Rhubarb* (*Rheum hotoaenes*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(11): 721-823.
- [11] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.