

- 社, 1977.
- [3] 李红岩, 王威, 董方言. 通光藤化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2007, 38(7): 1101-1104.
- [4] Deng J, Liao Z X, Chen D F. Marsdenosides A-H, polyoxypregnane glycosides from *Marsdenia tenacissima* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66: 1040-1051.
- [5] 雷勇胜, 李占林, 杨坤坤, 等. 通光散藤茎的 C_{21} 甾体成分 [J]. 药学报, 2008, 43(5): 509-512.
- [6] Deng J, Liao Z X, Chen D F. Two new C_{21} steroidal glycosides from *Marsdenia tenacissima* [J]. *Chin Chem Lett*, 2005, 16: 487-490.
- [7] Luo S Q, Lin L Z, Cordell G A, et al. Polyoxypregnane from *Marsdenia tenacissima* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34: 1615-1620.

毛脉酸模的化学成分研究(IV)

王振月¹, 陈金铭^{1,2}, 王谦博³, 康毅华¹, 刘颖新^{1*}

(1. 黑龙江中医药大学, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 华北煤碳医学院, 河北 唐山 063000;
3. 黑龙江省药品检验所, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要:目的 研究毛脉酸模的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱及制备高效液相色谱等分离手段, 通过理化性质及波谱分析鉴定结构。结果 从毛脉酸模乙醇提取物的 60% 乙醇洗脱部位中分离出 10 个单体化合物, 分别为酸模素(I)、大黄素(II)、6-羟基芦荟大黄素(III)、6'-乙酰基-大黄酚-8-O- β -D-葡萄糖苷(IV)、大黄酚-8-O- β -D-葡萄糖苷(V)、白藜芦醇(VI)、9,9'-二蒽酮-2,2'-二甲基-5,5'-二-(β -D-吡喃葡萄糖)-9,9',10,10'-四氢-4,4'-二羟基-10,10'-二羧基(VII)、大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷(VIII)、白藜芦醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(IX)、芦丁(X)。结论 化合物 VII 经文献检索为新化合物, 命名为酸模苷 A(rumoside A)。化合物 III、IV 为首次从酸模属植物中分离得到, 化合物 V、VIII、X 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 毛脉酸模; 蒽醌类化合物; 黄酮类化合物; 二蒽酮类化合物; 酸模苷 A

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2009)09-1352-04

Chemical components of *Rumex gmelini* (IV)

WANG Zhen-yue¹, CHEN Jin-ming^{1,2}, WANG Qian-bo³, KANG Yi-hua¹, LIU Ying-xin¹

(1. Heilongjiang University of Traditional Chinese Medicine, Harbin 150040, China; 2. North China Coal Medical University, Tangshan 063000, China; 3. Heilongjiang Institute for Drug Control, Harbin 150000, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the root of *Rumex gmelini*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatography, polyamide column chromatography, and preparation HPLC etc. Their structures were elucidated by physicochemical and spectroscopic evidences.

Results Ten compounds were identified as: nepodin (I), emodin (II), citreorosein (III), chrysophanol 8-O- β -(6'-acetyl) glucopyranoside (IV), chrysophanol 8-O- β -D-glucopyranoside (V), resveratrol (VI), 9,9'-dianthranone-2,2'-dimethyl-5,5'-bis (β -D-glucopyranose)-9,9',10,10'-tetrahydro-4,4'-dihydroxy-10,10'-dioxo (trivial name: rumoside A) (VII), emodin-8-O- β -D-glucopyranoside (VIII), resveratrol-3-O- β -D-glucoside (IX), and rutin (X). **Conclusion** Compound VII is a new compound, named rumoside A. Compounds V, VIII, and X are separated from *R. gmelini* for the first time. Compounds III and IV are the compounds which have been found in the plants of *Rumex* L. for the first time.

Key words: *Rumex gmelini* Turcz; dianthrone; anthraquinone; flavanoid; rumoside A

毛脉酸模 *Rumex gmelini* Turcz. 为蓼科酸模属植物, 多生于山区沟谷低湿草甸和杂草丛中, 民间以根入药, 对淋病、上呼吸道感染性疾病、癣病和疮

毒有确切疗效, 具有抗肿瘤、抗真菌、抗病毒和抗氧化等作用。本课题组已在毛脉酸模的生药学及化学成分方面做了大量研究, 发现其中含有白藜芦醇、白

* 收稿日期: 2009-03-16

基金项目: 黑龙江省自然科学基金重点项目 (ZJ Y005006-02)

作者简介: 王振月 (1956—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 硕士生导师, 长期从事中药资源开发与生物技术研究。

藜芦醇苷、酸模素、大黄酚、大黄素等10多种活性成分^[1~5]。为了更加明确毛脉酸模化学成分类型及结构,为其指纹图谱的标定提供更多的指标性成分,为其有效部位和单体化合物的药理研究奠定基础,因此本实验对毛脉酸模化学成分进行了进一步的研究,从中分离鉴定了10个化合物,分别鉴定为酸模素(I)、大黄素(II)、6-羟基芦荟大黄素(III)、6'-乙酰基-大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷(IV)、大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷(V)、白藜芦醇(VI)、9,9'-双蒽酮-2,2'-二甲基-5,5'-二(β-D-吡喃葡萄糖)-9,9',10,10'-四氢-4,4'-二羟基-10,10'-二羰基(VII)、大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷(VIII)、白藜芦醇-3-O-β-D-葡萄糖苷(IX)、芦丁(X)。化合物VI的化学结构式见图1,经文献检索为新化合物,命名为酸模苷A(rumoside A),化合物III、IV为首次从酸模属植物中分离得到,化合物V、VIII、X为首次从该植物中分离得到。

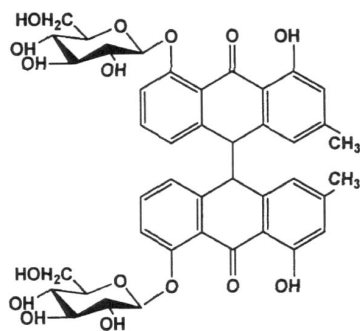


图1 化合物VII的结构

Fig 1 Structure of compound VII

1 仪器、试剂与材料

INOVA-600型超导核磁共振光谱仪, Auto-Spec-Ultima-Tof型质谱仪, 2695-2996型高效液相色谱仪, Agilent1100分析兼制备型高效液相色谱, RY-2型熔点仪, AB-8大孔吸附树脂(天津南开大学), 柱色谱聚酰胺(浙江台州市路桥四甲生化塑料厂, 80~100目), 柱色谱硅胶(中国青岛海洋化工厂, 100~200目、200~300目), 薄层色谱硅胶G(60型)(青岛海洋化工厂), 显色剂为10%硫酸-乙醇溶液, 5% NaOH溶液, 其余试剂均为分析纯和色谱纯。毛脉酸模药材采自黑龙江中医药大学药用植物园, 经黑龙江中医药大学药学院中药资源开发与生物技术教研室王振月教授鉴定为毛脉酸模 *R. gmelini* Turcz.。

2 提取与分离

将毛脉酸模根去杂、洗净, 60℃烘干, 研成粗粉。称取毛脉酸模根粗粉共 每次称取

装入圆底烧瓶内, 用80%工业乙醇4000 mL回流提取2次, 分别为3、2 h, 合并回流液, 减压浓缩, 回收乙醇, 共得浸膏2.05 kg。利用AB-8大孔吸附树脂对所得浸膏进行各部位富集, 分别用蒸馏水、30%乙醇、60%乙醇、95%乙醇进行洗脱, 蒸干洗脱液, 最终富集得到实验所需的60%乙醇洗脱部位干粉191 g。取60%乙醇洗脱部位干粉150 g, 用适量甲醇溶解, 拌入100~200目柱色谱硅胶200 g, 低温烘干得黄色粉末, 进行硅胶柱色谱分离, 依次用氯仿-甲醇(100:0, 50:1, 25:1, 20:1, 10:1, 5:1, 0:100)梯度洗脱, 得到7个部分(F1~F7), 将F2经多次硅胶柱色谱纯化, 分离得到化合物I、II。将F3经多次硅胶柱色谱, 聚酰胺柱色谱及制备高效液相色谱纯化, 分离得到化合物III~VIII。将F5经多次硅胶柱色谱, 制备高效液相色谱纯化, 分离得到化合物IX、X。

3 结构鉴定

化合物I: 黄色针晶, ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ: 7.29(1H, t, *J* = 8.4, 7.8 Hz, H-6), 7.20(1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5), 7.08(1H, s, H-4), 6.75(1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-7), 2.53(3H, s, -COCH₃), 2.25(3H, s, -CH₃)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ: 204.3(-CO), 153.9(C-1), 152.8(C-8), 136.3(C-10), 133.1(C-3), 128.1(C-6), 123.0(C-5), 119.1(C-4), 118.7(C-9), 112.6(C-2), 108.4(C-7), 32.1(-COCH₃), 19.7(-CH₃)。 ¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据与相关文献的已知化合物酸模素^[5]一致, 鉴定化合物I为酸模素。

化合物II: 橙黄色针晶, mp 253~255℃, 与大黄素对照品进行TLC比较R_f值一致, 鉴定为大黄素。

化合物III: 橙色针晶, mp 278~279℃, 易溶于氯仿, 加热可溶于甲醇。紫外灯下显橙色荧光。Borntrager反应呈阳性, Molish反应为阴性。EI-MS *m/z*: 286[M]⁺ (100%), 相对分子质量为286, 分子式为C₁₅H₁₀O₆。 ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ: 11.98(1H, s, -OH), 11.96(1H, s, -OH), 11.31(1H, br. s, -OH), 7.53(1H, s, H-4), 7.15(1H, s, H-5), 7.02(1H, s, H-2), 6.50(1H, s, H-7), 4.55(2H, s, -CH₂OH)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ: 161.4(C-1), 120.7(C-2), 152.8(C-3), 117.0(C-4), 113.9(C-5), 164.4(C-6), 107.8(C-7), 165.6(C-8), 189.6(C-9), 181.2(C-10), 132.8(C-10a), 35.0(C-10a),

62.0(-CH₂OH)。¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据与相关文献的已知化合物6-羟基芦荟大黄素^[6]一致,鉴定化合物Ⅲ为6-羟基芦荟大黄素。

化合物Ⅳ:淡黄色针晶,易溶于氯仿,加热可溶于甲醇。紫外灯下显橙色荧光。Borntrager反应呈阳性,Molish反应为阳性。FAB-MS m/z :481[M+Na]⁺(70%),相对分子质量为458,分子式为C₂₃H₂₂O₁₀。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,600 MHz) δ :12.82(1H,s,-OH),7.87(1H,dd, J =2.4,6.2 Hz,H-5),7.85(1H,dd, J =6.2,7.2 Hz,H-6),7.66(1H,dd, J =2.4,7.2 Hz,H-7),7.46(1H,s,H-4)和7.16(1H,s,H-2),5.22(1H,d, J =5.4 Hz,glc-1),4.28(1H,dd, J =1.8,12 Hz,glc-6),4.08(1H,dd, J =6.6,12 Hz,glc-6),3.72(1H,m,glc-3),3.47(1H,m,glc-2),3.33(1H,m,glc-5),3.24(1H,m,glc-4),2.40(3H,s,-CH₃),1.98(3H,s,-COCH₃)。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,150 MHz) δ :187.5(C-9),182.0(C-10),170.2(CO),161.6(C-1),157.9(C-8),147.6(C-3),135.8(C-6),134.8(C-10a),132.1(C-4a),124.0(C-2),122.3(C-7),120.7(C-5),120.6(C-8a),119.3(C-4),114.7(C-9a),100.0(gluc-1),76.3(gluc-5),73.8(gluc-3),73.2(gluc-2),69.6(gluc-4),63.2(gluc-6),21.5(-CH₃),20.7(-COCH₃)。HSQC谱显示: δ 7.85、7.87的2个H分别与 δ 135.8和 δ 120.7的C相连, δ 7.66的H与 δ 122.3的C相连, δ 7.46的H与 δ 119.3的C相连, δ 7.16的H与 δ 124.0的C相连, δ 2.40的H与 δ 21.5的C相连, δ 1.98的H与 δ 20.7的C相连, δ 5.22的H与 δ 100.0的C相连, δ 3.33的H与 δ 76.3的C相连, δ 3.72的H与 δ 73.8的C相连, δ 3.47的H与 δ 73.2的C相连, δ 3.24的H与 δ 69.6的C相连, δ 4.08和 δ 4.29的H与 δ 63.2的C相连。HMBC谱显示:糖基上1位质子 δ 5.22(1H,d, J =5.4 Hz)与8位碳 δ 157.9有远程相关。综合上述信息,并与相关文献6'-乙酰基-大黄酚-8-O- β -D-葡萄糖苷^[7]的数据相对照,两者一致,鉴定化合物Ⅳ为6'-乙酰基-大黄酚-8-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物Ⅴ:黄色粉末,紫外灯下显橙色荧光,易溶于氯仿,可溶于甲醇。Borntrager反应呈阳性,Molish反应为阳性。FAB-MS m/z :439[M+Na]⁺(11%),相对分子质量为416,分子式为C₂₁H₂₀O₉。¹H-NMR(CD₃OD,500 MHz) δ :13.82(1H,s,-OH),8.60(1H,dd, J =2.5,6.3 Hz,H-5),8.59(

2.5,7.0 Hz,H-7),8.23(1H,s,H-4),7.93(1H,s,H-2),5.35(1H,d, J =6.0 Hz,glc-1),3.16(3H,s,-CH₃)。¹³C-NMR(CD₃OD,125 MHz) δ :197.5(C-9),191.5(C-10),171.1(C-1),167.7(C-8),157.1(C-3),145.4(C-10a),144.2(C-4a),141.6(C-6),133.5(C-7),132.0(C-2),130.1(C-4),130.0(C-5),128.8(C-8a),124.2(C-9a),110.0(gluc-1),86.8(gluc-5),86.0(gluc-3),82.8(gluc-2),79.0(gluc-4),70.1(gluc-6),31.0(CH₃)。¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据与相关文献的已知化合物大黄酚-8-O- β -D-葡萄糖苷^[7]相比较,两者氢信号一致,碳信号的化学位移呈现一致规律变化,均相差约 δ 10,因此两者应为同一结构,鉴定化合物Ⅴ为大黄酚-8-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物Ⅵ:白色针晶,紫外灯下显蓝紫色的荧光,三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ nm:215,305,318。与白藜芦醇对照品进行TLC比较R_f值一致,鉴定化合物Ⅵ为白藜芦醇。

化合物Ⅶ:黄色短针晶,紫外灯下显橙色荧光。易溶于氯仿,可溶于甲醇。Molish反应为阳性。FAB-MS m/z :825[M+Na]⁺(12%),相对分子质量为802,根据相对分子质量和¹³C-NMR给出的数据显示此化合物的碳数应为¹³C-NMR谱上碳数的2倍,能够推断出此化合物为对称结构,并结合¹H-NMR可推断分子式为C₄₂H₄₂O₁₆。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,600 MHz) δ :11.79(1H,s,-OH),7.73(1H,t, J =7.8 Hz,H-7),7.54(1H,brs,H-8),7.42(1H,d, J =8.4 Hz,H-6),6.54(1H,s,H-3),5.44(1H,brs,H-1),4.86(1H,d, J =7.8 Hz,glc-1),4.74(1H,s,H-9),3.42(1H,t,glc-5),3.76(1H,dd, J =4.8,11.1 Hz,glc-6),3.50(1H,m,glc-6),3.35(1H,m,glc-2),3.34(1H,m,glc-3),3.17(1H,m,glc-4),2.07(3H,s,-CH₃)。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,150 MHz) δ :186.8(C-10),160.5(C-4),157.5(C-5),145.6(C-2),143.3(C-9a),137.7(C-1a),134.9(C-7),123.6(C-5a),122.2(C-8),120.9(C-1),117.0(C-6),115.9(C-10a),115.9(C-3),103.3(gluc-1),77.7(gluc-5),75.8(gluc-3),73.6(gluc-2),69.7(gluc-4),60.8(gluc-6),54.3(C-9),21.5(CH₃)。HSQC谱显示: δ 7.73的H与 δ 134.9的C相连, δ 7.54的H与 δ 123.6的C相连, δ 7.42的H与 δ 117.0的C相连, δ 6.54的H与 δ 115.9的C相连, δ 5.44的H与 δ 120.9的C相连, δ 4.74的H与 δ 73.6的C相连, δ 3.76的H与 δ 73.6的C相连, δ 3.50的H与 δ 73.6的C相连, δ 3.35的H与 δ 73.6的C相连, δ 3.34的H与 δ 73.6的C相连, δ 3.17的H与 δ 73.6的C相连, δ 2.07的H与 δ 21.5的C相连。

4.86的H与 δ 103.3的C相连;葡萄糖中非端基H和C的相连信息,即 δ 3.42的H与 δ 77.7的C相连, δ 3.35的H与 δ 75.8的C相连, δ 3.35的H与 δ 73.6的C相连, δ 3.17的H与 δ 69.7的C相连, δ 3.76和 δ 3.50的H与 δ 60.8的C相连。HMBC谱显示: δ 4.86的葡萄糖端基氢与 δ 157.5的5位碳远程相关,证明了葡萄糖基连接在苯环的C-5位上。综合上述信息,确定化合物Ⅶ为9,9'-双蒽酮-2,2'-二甲基-5,5'-二(β -D-吡喃葡萄糖)-9,9',10,10'-四氢-4,4'-二羟基-10,10'-二羰基,俗名为酸模苷A。

化合物Ⅷ:黄色短针晶,紫外灯下显橙色荧光。易溶于氯仿,可溶于甲醇。Molish反应为阳性。FAB-MS m/z :825 $[M + Na]^+$ (12%),相对分子质量为802,分子式为 $C_{42}H_{42}O_{16}$ 。 1H -NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ :13.23(1H, s, -OH), 11.25(1H, brs, -OH), 7.45(1H, s, H-4), 7.25(1H, s, H-5), 6.96(1H, s, H-7), 6.92(1H, s, H-2), 5.03(1H, d, J = 7.2 Hz, glc-1), 3.71(1H, d, J = 11.4 Hz, glc-6), 3.51(1H, d, J = 7.2 Hz, glc-6), 3.42(1H, t, glc-2), 3.39(1H, m, glc-5), 3.31(1H, br. s, glc-3), 3.23(1H, d, J = 6.6 Hz, glc-4), 2.39(3H, s, -CH₃)。 ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , 150 MHz) δ :186.2(C-9), 182.2(C-10), 161.7(C-6), 161.7(C-8), 161.2(C-1), 146.7(C-3), 136.4(C-10a), 132.1(C-4a), 124.1(C-2), 119.2(C-4), 108.7(C-5), 108.4(C-7), 114.5(C-8a), 114.5(C-9a), 100.9(glc-1), 77.3(glc-5), 76.4(glc-3), 73.3(glc-2), 69.4(glc-4), 60.5(glc-6), 21.4(CH₃)。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR谱数据与相关文献的已知化合物大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷^[8,9]一致,鉴定化合物Ⅷ为大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物Ⅸ:白色针晶,三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,Molish反应呈阳性。UV $\lambda_{max}^{CH_3OH}$ nm:216、306、319。与白藜芦醇-3-O- β -D-葡萄糖苷对照品进行TLC比较R_f值一致,鉴定化合物Ⅸ为白藜芦醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物X:淡黄色粉末,紫外灯下显黄色荧光。Molish反应呈紫色环,盐酸-镁粉反应红色,二氯氧

锇反应加枸橼酸后黄色褪去。FAB-MS m/z :611 $[M + H]^+$ (17%),相对分子质量为610,分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。 1H -NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ :12.59(1H, s, -OH), 10.81(1H, brs, -OH), 9.64(1H, brs, -OH), 9.16(1H, brs, -OH), 7.54(1H, dd, J = 2.4, 7.8 Hz, H-6'), 7.52(1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.83(1H, d, J = 7.8 Hz, H-5'), 6.37(1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.18(1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 0.98(3H, d, J = 6.0 Hz)处出现L-鼠李糖C-6位的甲基质子信号; δ 5.33(1H, d, J = 7.2 Hz)处归属为D-葡萄糖端基的质子信号; δ 4.40(1H, s)处归属为L-鼠李糖端基质子的信号。 ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , 150 MHz) δ :177.3(C-4), 164.1(C-7), 161.2(C-5), 156.6(C-2), 156.4(C-9), 148.4(C-3'), 144.7(C-4'), 133.3(C-3), 121.6(C-6'), 121.2(C-1'), 116.2(C-2'), 115.6(C-5'), 103.9(C-10), 101.2(glc-1), 100.7(rha-1), 98.7(C-6), 93.6(C-8), 76.4(glc-3), 75.9(glc-5), 74.0(glc-2), 71.8(rha-4), 70.5(rha-3), 70.4(rha-2), 69.9(glc-4), 68.2(rha-5), 67.0(glc-6), 17.7(rha-6)。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR谱数据与相关文献的已知化合物芦丁^[10]一致,鉴定化合物X为芦丁。

参考文献:

- [1] 王振月,叶万辉,杨润福,等.毛脉酸模药材资源的调查研究[J]. 中药材,1996,19(12):603-605.
- [2] 王振月,李延冰,匡海学,等.毛脉酸模根中大黄酚、大黄素的分离鉴定[J]. 中医学报,1996,(2):54-55.
- [3] 王振月,蔡学勤,康毅华,等.毛脉酸模中两种化合物的结构研究[J]. 中草药,1996,27(12):714-716.
- [4] 康毅华,王振月,李井坤,等.毛脉酸模中两个蒽醌苷的分离鉴定[J]. 中国中药杂志,1996,21(12):741-742.
- [5] 王振月,左月明,康毅华,等.毛脉酸模化学成分的研究(Ⅱ)[J]. 中草药,2005,36(11):1626-1627.
- [6] 刘晓秋,于黎明,吴立军.虎杖的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2003,28(1):797-800.
- [7] Shi Y Q, Fukai T, Sakagami H, et al. Cytotoxic and DNA damage-inducing activities of low molecular weight phenols from *Rhubarb* [J]. *Anticancer Res*, 2001, 21: 2847-2854.
- [8] 杨秀伟,顾哲明,马超美,等.何首乌中一个新的蒽醌衍生物[J]. 中草药,1998,29(1):4-11.
- [9] 郭秋苹,王祝举,付海红,等.番泻叶的化学成分研究[J]. 中药材,2007,30(10):1250-1252.
- [10] 杨秀伟,韩美华,靳彦平.金线莲化学成分的研究[J]. 中药材,2007,30(7):797-800.