

藏边大黄的化学成分研究

王爱芹¹, 李军林², 李家实³

(1. 北京市宣武区第二职业学校 药学专业教研室, 北京 100053; 2. 北京京卫燕康药物研究所有限公司, 北京 100070;
3. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102)

摘要:目的 研究藏边大黄的化学成分。方法 用硅胶、聚酰胺柱色谱分离结合重结晶方法进行分离纯化。用 MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 谱学方法结合化学方法确定化合物的结构。结果 从藏边大黄干燥根与根茎的乙醇提取物中分得 18 个化合物, 鉴定了其中 16 个化合物的结构, 分别为大黄酚(1)、大黄素甲醚(2)、β-谷甾醇(3)、大黄素(4)、芦荟大黄素(5)、波叶素(6)、胡萝卜苷(7)、*o*-儿茶素(8)、反式-3,5,3',4'-四羟基芪(9)、反式-3,5,3',4'-四羟基芪-4'-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷(10)、反式-3,5,3',4'-四羟基芪-4'-*O*-β-D-(6"-*O*-*p*-香豆酰)-吡喃葡萄糖苷(11)、大黄酚-8-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷(12)、大黄素甲醚-1 和 8-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷(13a 和 13b)、大黄素-8-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷(14)、蔗糖(15)。同时得到一种大黄酸类似物, 因量少未得到最终的结构确定。结论 化合物 11 为一新化合物, 命名为波叶苷(rheoside), 化合物 13a 和 13b 系首次从该植物中分得。

关键词: 蓼科; 大黄属; 藏边大黄; 波叶苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)03-0343-05

Chemical constituents of *Rheum emodi*

WANG Ai-qin¹, LI Jun-lin², LI Jia-shi³

(1. Department of Pharmacy, Second Vocational School of Xuanwu District, Beijing 100053, China; 2. Jewim Yankang Institute of Pharmacy Co., Ltd., Beijing 100070, China; 3. College of Chinese Materia Medica, Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100102, China)

Abstract: **Objective** To isolate and determine the structures of chemical constituents from the roots and rootstalks of *Rheum emodi*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel and polyamide column chromatography. Chemical methods and spectroscopic methods, such as ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and MS spectra were used for the structure identification. **Results** Eighteen compounds were obtained. Sixteen of them were identified as: chrysophanol (1), physcion (2), β-sitosterol (3), emodin (4), aloë-emodin (5), rheumin (6), daucosterol (7), *o*-catechin (8), piceatannol (9), piceatannol-4'-*O*-β-D-glucopyranoside (10), piceatannol-4'-*O*-β-D-(6"-*O*-*p*-coumaroyl)-glucopyranoside (11), chrysophanol-8-*O*-β-D-glucopyranoside (12), physcion-1 and 8-*O*-β-D-glucopyranoside (13a and 13b), emodin-8-*O*-β-D-glucopyranoside (14), and sucrose (15). Meanwhile, one compound structure similar to rhein was detected. **Conclusion** Compound 11 is a new compound named rheoside, compounds 13a and 13b are obtained from *R. emodi* for the first time.

Key words: Polygonaceae; *Rheum* L.; *Rheum emodi* Wall.; rheoside

藏边大黄是一种藏药, 系蓼科大黄属波叶组植物藏边大黄 *Rheum emodi* Wall. 的干燥根与根茎, 其资源丰富。《藏药志》中, 藏边大黄与掌叶大黄、鸡爪大黄并列为大黄中的大类药。临床应用上, 其功效与主治基本相同。在对藏边大黄的资源开发研究中, 笔者经药理实验证实了其中含有降血糖、调血脂成分^[1,2], 同时观察到该药无强烈的致泻作用, 但缓

泻作用明显。为充分、合理利用该资源, 故对其所含成分进行了系统研究。从藏边大黄的 95% 乙醇提取物中, 经硅胶和聚酰胺柱色谱分离得到 18 个化合物, 经化学和波谱方法鉴定了其中的 16 个, 分别为大黄酚(chrysophanol, 1)、大黄素甲醚(physcion, 2)、β-谷甾醇(β-sitosterol, 3)、大黄素(emodin, 4)、芦荟大黄素(aloe-emodin, 5)、波叶素(rheumin, 6)、

收稿日期: 2009-07-26

作者简介: 王爱芹(1963—), 女, 北京中医药大学高级讲师, 医学硕士, 北京市宣武区骨干教师, 从事中药与天然药物的教学与研究工作。
Tel: (010) 63572512 E-mail: wangaiqinlw@yahoo.com.cn

胡萝卜苷 (daucosterol, 7)、*d*-儿茶素 (*d*-catechin, 8)、反式-3,5,3',4'-四羟基芪 (piceatannol, 9)、反式-3,5,3',4'-四羟基芪-4'- β -D-吡喃葡萄糖苷 (piceatannol-4'- β -D-glucopyranoside, 10)、反式-3,5,3',4'-四羟基芪-4'- β -D-(6''-*O*-*p*-香豆酰)-吡喃葡萄糖苷 (piceatannol-4'- β -D-(6''-*O*-*p*-coumaroyl)-glucopyranoside, 11)、大黄酚-8- β -D-吡喃葡萄糖苷 (chrysophanol-8- β -D-glucopyranoside, 12)、大黄素甲醚-1 和 8- β -D-吡喃葡萄糖苷 (physcion-1 and 8- β -D-glucopyranoside, 13a and 13b)、大黄素-8- β -D-吡喃葡萄糖苷 (emodin-8- β -D-glucopyranoside, 14)、蔗糖 (sucrose, 15)。同时得到一种量少化合物,经 HRMS、 $^1\text{H-NMR}$ 测定及文献分析,初步推测可能为大黄酸类似物,因量少未得到最终的结构确定。化合物 11 为一新化合物,命名为波叶苷 (rheoside),化合物 13a 和 13b 为首次从该植物中获得。

化合物 11 为无色片状结晶 (稀丙酮), mp 235 ~ 237。紫外灯光下呈蓝色荧光, Molish 反应阳性。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱给出 1 个羰基信号、6 碳糖信号和 16 个不饱和碳信号。 $^1\text{H-NMR}$ 谱给出两对 *trans* 烯质子信号 δ 6.89、6.80 (各 1H, d, $J = 16.3$ Hz), 7.66、6.40 (各 1H, d, $J = 16$ Hz); AA BB 型质子信号 δ 7.57、6.91 (各 2H, d, $J = 6.7$ Hz); ABX 型质子信号 δ 7.15 (1H, d, $J = 8.3$ Hz), 7.04 (1H, d, $J = 2.1$ Hz), 6.88 (1H, dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz) 及 A_2X 型质子信号 δ 6.49 (2H, d, $J = 2.1$ Hz), 6.25 (1H, t, $J = 2.1$ Hz)。由此推知分子中存在 3 个芳环,分别为 1,3,4-、1,3,5-、1,4-取代。糖端基质子 δ 4.82 (1H, d, $J = 7.5$ Hz), 示糖为 β 构型,其 6 位质子信号的低场位移且呈 2 个 dd 峰 δ 4.57 (1H, dd, $J = 2.1, 11.9$ Hz), 4.35 (1H, dd, $J = 7, 11.9$ Hz) 示 6 位连有吸电子基团。将 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献对比^[3],确定糖为葡萄糖,糖 6 位上连有对羟基香豆酰基。将 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 与文献报道^[4]的 piceatannol-4'- β -D-glucopyranoside 数据对比,确定化合物 11 为 piceatannol-4'- β -D-(6''-*O*-*p*-coumaroyl)-glucopyranoside,结构式见图 1。

1 仪器和试剂

熔点用 Boetius PHMK 05 型显微熔点测定仪测定。旋光用 PE243B 型旋光仪测定。核磁共振用 Bruker AM-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。HREIMS 用 VG Zabspec 型磁质谱仪测定。柱色谱和薄层色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品,

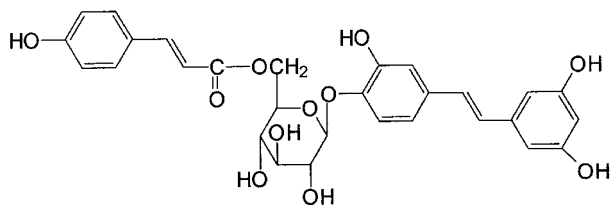


图 1 化合物 11 的化学结构式

Fig 1 Chemical structure of compound 11

柱色谱用聚酰胺为江苏无锡生化制品厂产品。(+) glucose 对照品为 E. Merk 产品。藏边大黄购自西藏拉萨,由北京中医药大学李家实教授鉴定。

2 提取和分离

藏边大黄 6 kg, 95%乙醇渗漉,收集渗漉液 80 L,减压回收乙醇得到浸膏。浸膏用硅藻土拌和,干燥。置于玻璃柱中,分别以氯仿、醋酸乙酯、正丁醇、70%甲醇洗脱。分别回收溶剂,得到氯仿部分 (26 g)、醋酸乙酯部分 (188 g)、正丁醇部分 (214 g) 和 70%甲醇部分 (121.5 g)。氯仿部分经反复硅胶柱色谱得到化合物 1 ~ 5。

醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱结合聚酰胺柱色谱,得到化合物 6 ~ 11。正丁醇部分经硅胶柱色谱结合聚酰胺柱色谱分离,得到化合物 12 ~ 15。70%甲醇部分薄层相同。

3 结构鉴定

化合物 1: 浅黄色片状结晶 (无水乙醇), mp 196。硅胶薄层上,自然光下显黄色,氨熏变红,喷乙酸镁-乙醇液呈橙红色。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的大黄酚一致^[5,6]。经与对照品对照,混合熔点不下降,共薄层色谱 Rf 值一致。

化合物 2: 黄色针晶 (醋酸乙酯), mp 209。硅胶薄层上,自然光下显黄色,氨熏变红,喷乙酸镁-乙醇液呈橙红色。 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道^[6]、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与前期报道的大黄素甲醚一致^[7]。经与对照品对照,混合熔点不下降,共薄层色谱 Rf 值一致。

化合物 3: 无色针晶 (石油醚), mp 136 ~ 138。Liebermann-Burchard 反应阳性。EIMS m/z : 414。经与 β -谷甾醇样品对照,混合熔点不下降,共薄层色谱 Rf 值一致, $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道值基本一致^[8]。

化合物 4: 黄色针晶 (醋酸乙酯), mp 255 ~ 256。Borntragar 反应红色。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的大黄素一致^[5,9]。经与对照品对照,混合熔点不下降,共薄层色谱 Rf 值一致。

化合物 5: 橙黄色针晶 (醋酸乙酯), mp 225 ~

226 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道^[10]、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与前期报道的芦荟大黄素一致^[7]。经与对照品对照,混合熔点不下降,共薄层色谱 R_f 值一致。

化合物 6:淡黄绿色针晶(稀丙酮), mp 246 ~ 248。EIMS m/z : 276, $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与前期报道的波叶素一致^[11]。

化合物 7:白色粉末(甲醇), mp 286 ~ 289。Liebermann-Burchard 反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的胡萝卜苷一致^[12]。

化合物 8:白色针状和柱状结晶(稀丙酮), mp 174 ~ 175, $[\alpha] + 71.3^\circ$ (1.006, 丙酮)。FeCl₃ 反应绿色, 香草醛-盐酸反应显红色。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与前期报道的 α -儿茶素一致^[13]。

化合物 9:无色片状结晶(稀丙酮), mp 228 ~ 229。紫外灯光下呈蓝色荧光。 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道的 piceatannol 一致^[14], $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1。

表 1 化合物 9 ~ 11 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据
Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ Data of compounds 9—11

碳位	9	10	11
1	140.6	140.3	140.2
2,6	105.4	105.6	105.6
3,5	159.5	159.5	159.4
4	102.5	104.0	103.8
β	129.2	128.6	128.5
α	126.7	128.6	128.5
1'	130.4	134.2	134.1
2'	116.0	114.2	114.3
3'	146.0	146.0	145.9
4'	146.0	148.5	148.4
5'	113.5	119.3	119.1
6'	119.8	118.9	118.7
1''		102.9	102.8
2''		74.4	74.3
3''		77.8	77.0
4''		70.9	71.2
5''		77.1	75.2
6''		62.2	64.2
>C=O			167.5
β'			145.8
α'			115.1
			126.7
			131.0
			116.7
			160.7

化合物 10:白色无定形粉末(稀丙酮), mp 138 ~ 140。紫外灯光下呈蓝色荧光, Molish 反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的 piceatannol-4'-O- β -D-glucopyranoside 一致^[14], $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1。

化合物 11:无色片状结晶(稀丙酮), mp 235 ~

237。紫外灯光下呈蓝色荧光, Molish 反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6) δ : aglycone 7.15 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 7.04 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 6.88 (1H, dd, J = 8.3, 2.1 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, J = 16.3 Hz, H- β), 6.80 (1H, d, J = 16.3 Hz, H- α), 6.49 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-2,6), 6.25 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-4); glucosyl 4.82 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 4.57 (1H, dd, J = 2.1, 11.9 Hz, H-6'), 4.35 (1H, dd, J = 7, 11.9 Hz, H-6'), 4.0 ~ 3.2 (sugar-H, 2'' ~ 5''); p-coumaroyl 7.57 (2H, d, J = 6.7 Hz, H-), 6.91 (2H, d, J = 6.7 Hz, H-), 7.66 (1H, d, J = 16 Hz, H- β), 6.40 (1H, d, J = 16 Hz, H- α)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1。由上述数据推测化合物 11 为 piceatannol-4'-O- β -D-(6''-O-p-coumaroyl)-glucopyranoside。

化合物 12:黄色细小针晶(稀丙酮), mp 258 ~ 261。Borntragar 反应阳性, 硅胶薄层板上喷以乙酸镁-乙醇液呈淡红色。薄层酸水解检测出大黄酚、葡萄糖。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 12.83 (1H, s), 7.86 (1H, br. d, J = 7.45 Hz), 7.84 (1H, t, J = 7.55 Hz), 7.69 (1H, dd, J = 1.95, 7.75 Hz), 7.49 (1H, br. s), 7.19 (1H, br. s), 5.15 (1H, d, J = 7.65 Hz), 3.70 ~ 3.10 (10H), 2.41 (3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 187.5, 182.1, 161.3, 158.2, 147.6, 136.0, 134.8, 132.2, 124.0, 122.5, 120.6, 119.4, 114.8, 110.4, 100.5, 77.2, 76.4, 73.2, 69.4, 60.5, 21.5。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与前文报道数据比较^[7], 确定化合物 12 为大黄酚-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 13:黄色固体(稀丙酮), mp 229 ~ 232。Borntragar 反应阳性, 硅胶薄层板上喷以乙酸镁-乙醇液呈淡红色。薄层酸水解检测出大黄素甲醚、葡萄糖。高效硅胶薄层色谱以醋酸乙酯-甲醇水(7.7 : 1.3 : 1)展层, 见不圆整斑点。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中呈两个糖的端基质子信号 δ 5.13 (1H, d, J = 7.7 Hz), 5.16 (1H, d, J = 7.7 Hz), 示为 β 构型。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的大黄素甲醚-8-O- β -D-葡萄糖苷比较^[15], 确定化合物 13 由大黄素甲醚-1-O- β -D-葡萄糖苷 (13a) 和大黄素甲醚-8-O- β -D-葡萄糖苷 (13b) 组成。二者的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。

化合物 14:黄色无定形粉末(稀丙酮), mp 237 ~ 238。Borntragar 反应阳性, 硅胶薄层板上喷以乙酸镁-乙醇液呈淡红色。薄层酸水解检测出

表 2 化合物 13a 和 13b 的 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR 数据Table 2 ^{13}C -NMR and ^1H -NMR Data of compounds 13a and 13b

碳位	13a	13bH	13a	13b
1	158.4	161.4		
2	124.2	123.1	7.48 (1H, br. s)	7.18 (1H, br. s)
3	146.9	147.2		
4	121.5	119.4	7.69 (1H, br. s)	7.53 (1H, br. s)
4a	132.1	134.0		
5	106.5	105.9	7.16 (1H, d, $J = 2.5$ Hz)	7.14 (1H, d, $J = 2.5$ Hz)
6	165.0	164.7		
7	106.9	107.4	6.86 (1H, d, $J = 2.5$ Hz)	7.35 (1H, d, $J = 2.5$ Hz)
8	164.1	160.7		
8a	111.1	114.5		
9	186.4	186.4		
9a	118.3	114.5		
10	182.0	182.0		
10a	134.4	136.4		
-CH ₃	21.4	21.7	2.41 (3H, s)	2.45 (3H, s)
-OCH ₃	56.2	56.1	3.90 (3H, s)	3.95 (3H, s)
1'	100.6	100.6	5.16 (1H, d, $J = 7.7$ Hz)	5.13 (1H, d, $J = 7.7$ Hz)
2'	73.1	73.1		
3'	77.4	77.4		
4'	69.7	69.7		
5'	76.4	76.4		
6'	60.7	60.7		

大黄素、葡萄糖。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道的大黄素-8- $O\beta$ -D-葡萄糖苷一致^[16]。

化合物 15: 白色方晶 (甲醇), mp 168 ~ 170。Molish 反应阳性。 ^{13}C -NMR 给出 12 个碳信号, 示为由 2 个六碳糖组成的双糖。 ^1H -NMR 谱中 δ 5.38 (1H, d, $J = 3.85$ Hz) 示为 α 构型。Fehling 反应阴性。根据 ^{13}C -NMR 数据推断为葡萄糖与果糖相连而成的蔗糖, 即 D-glucosyl-1 α -2 β -D-fructose。纸色谱同蔗糖对照品对照, Rf 值相同。

另得到一种大黄酸的类似物, 黄色柱状结晶 (醋酸乙酯), mp > 300。易溶于甲醇, 点于滤纸上呈黄色, 氨熏和喷稀碱液均呈红色; 硅胶薄层板上与大黄酸共色谱, Rf 值相近。HREIMS m/z : 314.0427 [M^+], 示分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7$, 另有碎片 296.0307 [$\text{M} - \text{H}_2\text{O}$] $^+$ 、270.0519 [$\text{M} - \text{CO}_2$] $^+$ 、252.0421 [$\text{M} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$] $^+$ 、161.9907。 ^1H -NMR (acetone- d_6) δ : 7.69 (1H, s), 7.16 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 6.64 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 2.80 (3H, s, Ar- α -CH₃)。提示蒽醌分子两侧的两个芳环中一为连三取代, 另一为间位二取代; 5 个取代基中 1 个甲基、3 个羟基和 1 个羧基。

薄层酸水解参照文献方法^[17]进行。检测蒽醌苷元时用石油醚-醋酸乙酯 (4:1) 展层, 氨水熏和在 365 nm 紫外光下观察; 检测糖时, 用氯仿-甲醇-水 (15:6:2) 下层, 每毫升加 2 滴冰醋酸为展开剂, 喷

苯胺-邻苯二甲酸试剂于 105 烘烤显色。

致谢: 西藏自治区药品检验所格桑索朗所长提供并鉴定了藏边大黄药材。

参考文献:

- [1] 李军林, 王志斌, 李家实. 藏边大黄降血糖作用的研究 [J]. 中药材, 1997, 20(5): 249-250.
- [2] 李军林, 王志斌, 李家实. 藏边大黄降血脂作用的初步研究 [J]. 中国中药杂志, 1997, 20(增刊): 257-258.
- [3] Kashiwada Y, Nonaka G, Nishioka I, et al. Galloyl and hydroxycinnamoylglucoses from *Rhubarb* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(5): 1473-1477.
- [4] Kashiwada Y, Nonaka G, Nishioka I, et al. Studies on *Rhubarb* (*Rhei Rhizoma*). Isolation and characterization of stilbene glucosides from Chinese *Rhubarb* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(4): 1545-1549.
- [5] 王振月, 宁洪彬, 许少华, 等. 毛脉酸模根中大黄酚、大黄素的分离鉴定 [J]. 中医药学报, 1996, (2): 54.
- [6] 徐任生. 天然产物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [7] 李军林, 李家实, 贺文义, 等. 河套大黄的蒽醌类成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(5): 321-324.
- [8] 封士兰, 何 兰, 王 敏, 等. 百合花化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1994, 19(10): 611-612.
- [9] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [10] 袁阿兴, 康书华, 覃 凌, 等. 斑纹芦荟的化学成分研究 [J]. 中草药, 1994, 25(7): 339-341.
- [11] 李军林, 李家实, 贺文义, 等. 河套大黄非蒽醌类成分研究 [J]. 中草药, 1998, 29(11): 721-723.
- [12] 陈英杰, 徐绶绪, 马启凤, 等. 人参叶微量新成分的研究 [J]. 药学报, 1987, 22(9): 685-689.
- [13] 李军林, 王爱芹, 吴祖泽. 大黄非蒽醌类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(10): 612-614.

- [14] Kashiwada Y, Nonaka G, Nishioka I. Studies on *Rhubarb* (*Rhei Rhizoma*). Isolation and characterization of stilbenes [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(9): 3501-3517.
- [15] 李 文, 沙 沂, 班允东, 等. 大黄素甲醚-8-葡萄糖苷核磁共振谱线的全归属 [J]. 沈阳药科大学学报, 1999, 16(4): 271-273.
- [16] 向 兰, 郑俊华, 果德安, 等. 窄叶大黄蒽醌类化学成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(5): 395-397.
- [17] 王升启, 马立人. 双向高效薄层色谱测定武中糖链顺序 [J]. 中草药, 1989, 20(4): 11-13.

铁棒锤及其炮制品中二萜生物碱化学成分研究

王毓杰¹, 曾陈娟¹, 姚 喆¹, 张 静¹, 张 艺^{1*}, 张 帆²

(1. 成都中医药大学, 四川 成都 611137; 2. 新疆医科大学中医学院, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘 要:目的 研究铁棒锤及其水煮炮制品的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱等方法对铁棒锤及水煮炮制品的化学成分进行分离纯化, 根据化合物的理化常数和波谱数据鉴定其结构。结果 从铁棒锤及其水煮炮制品中共分离得到 12 个化合物, 经鉴定为去氧乌头碱(1)、3-乙酰乌头碱(2)、乌头碱(3)、15 α -OH-neoline(4)、8-acetyl-15-hydroxyneoline(5)、尼奥灵(6)、14-benzoyl-8-O-methylnaconine(7)、苯甲酰乌头原碱(8)、多裂乌头碱 D(polyschistine D)(9)、苯甲酰去氧乌头碱(10)、polyschistine A(11)、乌头原碱(12)。结论 二萜生物碱是铁棒锤块根的主要化学成分, 其中化合物 4~8 为首次从该植物中分离得到。与生品相比, 铁棒锤水煮炮制品中二萜生物碱成分发生了一定的变化, 其中化合物 9~12 为炮制品新增的成分, 这些成分的鉴定为铁棒锤水煮炮制法炮制原理的揭示提供了依据。

关键词:铁棒锤; 毛茛科; 二萜生物碱; 炮制

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)03-0347-05

Diterpene alkaloids from roots and processed products of *Aconitum pendulum*

WANG Yu-jie¹, ZENG Chen-juan¹, YAO Zhe¹, ZHANG Jing¹, ZHANG Yi¹, ZHANG Fan²

(1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; 2. College of Traditional Chinese Medicine, Xinjiang Medical University, Urumqi 830054, China)

Abstract : **Objective** To study the diterpene alkaloids from the roots and processed products of *Aconitum pendulum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified using silica gel column chromatography. Their structures were determined on the basis of NMR and mass spectra. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as deoxyaconitine (1), 3-acetylaconitine (2), aconitine (3), 15 α -OH-neoline (4), 8-acetyl-15-hydroxyneoline (5), neoline (6), 14-benzoyl-8-O-methylnaconine (7), benzoylaconine (8), polyschistine D (9), benzoyldeoxyaconine (10), polyschistine A (11), and aconine (12). **Conclusion** Diterpene alkaloids are the main chemical constituents of *A. pendulum* and compounds 4—8 are found in this plant for the first time. Compared to raw materials, some boiled processed products change into new components: polyschistine D (9), benzoyldeoxyaconine (10), polyschistine A (11), and aconine (12). Identification of these components provides basis for the processing principles.

Key words : *Aconitum pendulum* Busch.; Ranunculaceae; diterpene alkaloid; processing

铁棒锤为毛茛科植物铁棒锤 *Aconitum pendulum* Busch. 和伏毛铁棒锤 *A. flavum* Hand. - Mazz. 的干燥块根, 收载于《部颁标准》(藏药分册)^[1]、《羌族医药》^[2], 别名雪上一枝蒿、三转半, 性

苦、微辛, 热, 有剧毒。具有祛风除湿、止痛、消肿散瘀的功效, 用于治疗跌打损伤、风湿痛、腰腿痛等疾病。分布于西藏、云南西北部、四川西部、青海、甘肃南部、陕西南部及河南西部, 生于海拔 2 800~

收稿日期: 2009-09-14

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAI48B08-6); 国家自然科学基金资助项目(30801555)

作者简介: 王毓杰(1980—), 男, 甘肃武威人, 博士, 从事民族药、天然产物研究及新药研究工作。

Tel.: 13618253896 E-mail: superwangyj@126.com

*通讯作者 张 艺 Tel.: (028) 61800160 E-mail: 9006zmy@cdutcm.edu.cn