

唐古特大黄化学成分研究

高亮亮, 许旭东*, 南海江, 杨峻山, 陈士林

中国医学科学院 北京协和医科大学药用植物研究所, 北京 100193

摘要: 目的 研究蓼科大黄属植物唐古特大黄 *Rheum tanguticum* 根的化学成分。方法 采用硅胶和凝胶柱色谱方法进行分离, 经核磁和质谱等波谱分析方法鉴定化合物结构。结果 分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为大黄酚 (1)、大黄素 (2)、大黄素甲醚 (3)、大黄酚-1-*O*- β -D-葡萄糖苷 (4)、大黄酸 (5)、芦荟大黄素 8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、大黄素 8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (7)、林氏莲花掌素 (8)、4-(4'-对羟基苯基)-2-丁酮-4'-*O*- β -D-葡萄糖苷 (9)、白黎芦醇 4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、白黎芦醇 4'-*O*- β -D-(6"-*O*-没食子酰)-吡喃葡萄糖苷 (11)、6-羟基酸模素-8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (12)、表儿茶素-3-*O*-没食子酸酯 (13)、儿茶素 (14)、对羟基苯丙烯酸葡萄糖酯 (15)、对羟基苯甲酸葡萄糖酯 (16)。结论 化合物 15、16 为首次从唐古特大黄中分离得到。

关键词: 蓼科; 大黄属; 唐古特大黄; 对羟基苯丙烯酸葡萄糖酯; 对羟基苯甲酸葡萄糖酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)03-0443-04

Chemical constituents in *Rheum tanguticum*

GAO Liang-liang, XU Xu-dong, NAN Hai-jiang, YANG Jun-shan, CHEN Shi-lin

Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100193, China

Key words: Polygonaceae; *Rheum* L.; *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf.; *p*-coumaric acid glucoside; 1-4-(hydroxybenzoyl) glucose

大黄属植物是蓼科多年生宿根草本植物, 全世界约有 60 种, 我国大黄属植物主要分布于青海、甘肃等西北地区和四川、云南等西南地区^[1], 资源十分丰富。大黄是我国传统常用的大宗中药材, 药用历史悠久。传统中医理论认为大黄性苦寒, 具有消积导滞、泻火解毒、行瘀通经等功效。2010 年版《中国药典》记载的大黄为蓼科植物掌叶大黄 *Rheum palmatum* L.、唐古特大黄 *R. tanguticum* Maxim. ex Balf. 或药用大黄 *R. officinale* Baill. 的干燥根及根茎^[2]。20 世纪八九十年代对大黄的各方面研究已取得了很大进展, 分离得到了多种类型化合物, 主要包括蒽醌类衍生物、蒽酮类衍生物、芪类、鞣质类、酰基糖苷类、色酮类、苯丁酮苷类等各类型化合物 200 多个^[3]。我国大黄属植物资源十分丰富且具有悠久的药用历史, 应对其继续进行深入系统的化学成分研究, 寻找其活性成分, 开发疗效更好的新药, 这对开发和利用该属植物的丰富资源也具有十分重要的意义。

本实验选取正品大黄中的唐古特大黄, 对其化

学成分进行了系统研究, 通过化学和谱学分析方法, 鉴定了 16 个化合物, 其中蒽醌类化合物 7 个, 分别为大黄酚 (chrysophanol, 1)、大黄素 (emodin, 2)、大黄素甲醚 (physcion, 3)、大黄酚-1-*O*- β -D-葡萄糖苷 (chrysophanol 1-*O*- β -D-glucopyranoside, 4)、大黄酸 (rhein, 5)、芦荟大黄素 8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (aloe-emodin 8-*O*- β -D-glucopyranoside, 6)、大黄素 8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (emodin 8-*O*- β -D-glucopyranoside, 7); 苯丁酮类 2 个, 分别为林氏莲花掌素 (lindleyin, 8)、4-(4'-对羟基苯基)-2-丁酮-4'-*O*- β -D-葡萄糖苷 [4-(4'-hydroxyphenyl)-2-butanone-4'-*O*- β -D-glucopyranoside, 9]; 二苯乙烯类 2 个, 分别为白黎芦醇 4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (resveratrol 4'-*O*- β -D-glucopyranoside, 10)、白黎芦醇 4'-*O*- β -D-(6"-*O*-没食子酰)-吡喃葡萄糖苷 (resveratrol 4'-*O*- β -D-(6"-*O*-galloyl)-glucopyranoside, 11); 萘苷类 1 个, 为 6-羟基酸模素-8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6-hydroxy-musizin-8-*O*- β -D-glucopyranoside, 12); 黄烷三醇类 2 个, 分别为表儿茶素-

收稿日期: 2010-05-06

基金项目: 国家中医药管理局行业专项资助项目 (200707007); “十二五”重大新药创制科技重大专项综合性新药研究开发技术大平台 (2009ZX09301-003)

*通讯作者 许旭东 Tel: (010)62890291 E-mail: xdxu@implad.ac.cn

3-O-没食子酸酯 [(-)-epicatechin 3-O-gallate, **13**], (+)-儿茶素 [(+)-catechin, **14**]; 其他类 2 个, 分别为对羟基苯丙烯酸葡萄糖酯 (*p*-coumaric acid glucoside, **15**), 对羟基苯甲酸葡萄糖酯 [1-4-(hydroxylbenzoyl)-glucose, **16**]; 其中化合物 **15**、**16** 为首次从大黄属植物中分离得到。

1 材料和仪器

大黄药材于 2007 年 10 月采自青海省班玛县, 经西南大学白志川教授鉴定为唐古特大黄 *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. 的根。

LTQ Orbitrap XL 型质谱仪; X—4 显微熔点测定仪; Bruker—600M 型超导核磁共振仪, TMS 为内标; 薄层色谱用硅胶和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; MCI-Gel CHP-20P 为 Mitsubishi Chemical 公司产品; 所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

唐古特大黄的根 10 kg, 干燥、粉碎, 以甲醇室温下浸泡 3 次, 每次 4 d。浸提液减压浓缩得浸膏。浸膏 (2.35 kg) 以甲醇溶解, 拌 100~200 目硅胶 (3 kg), 挥干甲醇后进行干柱色谱, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯及甲醇洗脱, 浓缩得 4 个不同极性部分。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇梯度洗脱, 在 Fr. 1 得到化合物 **1**; Fr. 9 经反复硅胶柱色谱 (100~200 目), Sephadex LH-20, 及 MCI-gel CHP-20P 分离, 得到化合物 **4**、**6**~**8**、**12**; Fr. 16 经反复硅胶柱色谱 (100~200 目), Sephadex LH-20, 及 MCI-gel CHP-20P 分离, 得到化合物 **10**、**11**、**14**; Fr. 26~29 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶及 MCI-Gel CHP-20P 分离得到化合物 **2**、**3**、**5**、**9**、**13**、**15**、**16**。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色片状结晶 (醋酸乙酯), mp 196~197 °C。Borntrager 反应呈红色, 醋酸镁反应呈橙红色, 推测为蒽醌类化合物。ESI-MS *m/z*: 253 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.93 (2H, s, 1, 8-OH), 7.77 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-6), 7.66 (1H, br d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.48 (1H, br s, H-4), 7.36 (1H, br d, *J* = 8.0 Hz, H-7), 7.16 (1H, br s, H-2), 2.41 (3H, s, Ar-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定为大黄酚。

化合物 **2**: 橙黄色结晶 (氯仿), mp 255~256 °C。Borntrager 反应呈红色, 醋酸镁反应呈橙红色, 推测为蒽醌类化合物。ESI-MS *m/z*: 269 [M-H]⁻。

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.00 (1H, s, α-OH), 11.92 (1H, s, α-OH), 11.32 (1H, s, β-OH), 7.37 (1H, br s, 4-H), 7.05 (1H, br s, 5-H), 7.04 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, 2-H), 6.52 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, 7-H), 2.36 (3H, br s, Ar-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定为大黄素。

化合物 **3**: 黄色针晶 (氯仿), mp 197~198 °C。Borntrager 反应呈红色, 醋酸镁反应呈橙红色, 推测为蒽醌类化合物。ESI-MS *m/z*: 283 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 12.31 (1H, s, OH), 12.12 (1H, s, OH), 7.63 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, 4-H), 7.37 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, 5-H), 7.08 (1H, s, 2-H), 6.69 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, 7-H), 3.94 (3H, s, OCH₃), 2.45 (3H, s, Ar-CH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃-*d*₆) δ: 191.0 (C-9), 166.7 (C-8), 165.4 (C-1), 162.5 (C-6), 148.6 (C-3), 135.2 (C-10a), 133.4 (C-4a), 124.7 (C-2), 121.5 (C-4), 113.9 (C-9a), 110.5 (C-5), 108.4 (C-8a), 107 (C-7), 56.3 (-OCH₃), 22.4 (-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定为大黄素甲醚。

化合物 **4**: 黄色针晶 (甲醇), mp 245 °C, Borntrager 反应呈红色, 醋酸镁反应呈橙红色, 推测为蒽醌类化合物。ESI-MS *m/z*: 439 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.95 (1H, s, α-OH), 7.73 (1H, t, *J* = 7.5 Hz, H-6), 7.70 (1H, br s, H-4), 7.65 (1H, dd, *J* = 1.0, 7.5 Hz, H-5), 7.53 (1H, br s, H-2), 7.34 (1H, dd, *J* = 1.0, 7.5 Hz, H-7), 5.16 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, anomeric-H), 4.62~3.22 (6H, m, sugar-H), 2.47 (3H, s, Ar-CH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 187.7 (C-9), 182.1 (C-10), 161.4 (C-8), 158.4 (C-1), 147.3 (C-3), 136.2 (C-6), 134.4 (C-4a), 132.4 (C-10a), 124.3 (C-7), 122.7 (C-2), 121.3 (C-4), 118.3 (C-5, C-9a), 116.8 (C-8a), 100.5 (C-1'), 77.3 (C-5'), 76.6 (C-3'), 73.0 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6'), 21.8 (Ar-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定为大黄酚 1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 土黄色粉末, mp > 300 °C。Borntrager 反应呈红色, 醋酸镁反应呈橙色, 推测为蒽醌类化合物。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.92 (α-OH), 11.92 (α-OH), 8.16 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-4), 7.81 (1H, t, *J* = 7.7, 8.2 Hz, H-6), 7.79 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-2), 7.77 (1H, dd, *J* = 1.2, 7.5 Hz, H-5), 7.42 (1H, dd, *J* = 1.2, 8.3 Hz, H-7)。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 192.0 (C-9), 181.6 (C-10), 165.9 (-COOH), 161.9 (C-8), 161.6 (C-1), 138.1 (C-3, C-6),

134.4 (C-4a), 133.8 (C-10a), 125.1 (C-2), 124.6 (C-7), 119.9 (C-5), 119.3 (C-4), 119.2 (C-8a), 116.7 (C-7a)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定为大黄酸。

化合物 **6**: 黄色粉末, mp 244~245 °C。Borntrager 反应呈红色, 醋酸镁反应呈橙色, 推测为蒽醌类化合物。ESI-MS m/z : 455 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.01 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-4), 7.74 (1H, dd, $J = 1.0, 8.0$ Hz, H-5), 7.73 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-2), 7.68 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.30 (1H, d, $J = 1.0, 8.0$ Hz, H-7), 5.10 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, anomeric-H), 4.75 (2H, s, CH_2OH), 3.96~3.43 (6H, m, sugar-H)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定为芦荟大黄素 8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末, mp 221~222 °C。Borntrager 反应呈红色, 醋酸镁反应呈橙红色, 推测为蒽醌类化合物。ESI-MS m/z : 431 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 13.17 (1H, br s, α -OH), 11.25 (1H, br s, β -OH), 7.46 (1H, br s, H-4), 7.28 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5), 7.16 (H, br s, H-2), 7.00 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-7), 5.10 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, anomeric-H), 4.61~3.23 (6H, m, sugar-H), 2.40 (3H, s, $Ar-CH_3$)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 186.4 (C-9), 182.1 (C-10), 164.2 (C-6), 161.7 (C-8), 161.0 (C-1), 146.9 (C-3), 136.5 (C-10a), 132.1 (C-4a), 124.1 (C-2), 119.2 (C-4), 114.4 (C-8a), 113.3 (C-9a), 108.3 (C-7, C-5), 100.8 (C-1'), 77.3 (C-3'), 76.4 (C-5'), 73.2 (C-2'), 69.4 (C-4'), 60.6 (C-6'), 21.4 ($Ar-CH_3$)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定为大黄素 8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 无色针晶 (甲醇), mp 206~207 °C。ESI-MS m/z : 477 $[M-H]^-$, 501 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.09 (2H, s, H-2''', 6), 6.94 (2H, dd, $J = 2.0, 6.5$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, dd, $J = 2.0, 6.5$ Hz, H-3', 5'), 4.79 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, anomeric-H), 4.55 (1H, dd, $J = 2.5, 12.0$ Hz, H-6''), 4.39 (1H, dd, $J = 8.0, 12.0$ Hz, H-6''), 2.70 (4H, m, H-3, 4), 2.09 (3H, s, H-1)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 212.0 (C-2), 168.7 (C-7''), 157.7 (C-4'), 147.1 (C-3''', 5'''), 140.4 (C-4'''), 136.8 (C-1'), 130.7 (C-2'', 6''), 122.0 (C-1'''), 118.3 (C-3', 5'), 110.9 (C-2''', 6'''), 102.9 (C-1''), 78.6 (C-3''), 76.1 (C-5''), 75.4 (C-2''), 72.6 (C-4''), 65.4 (C-6''), 46.3 (C-4), 30.5 (C-1, 3)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定为林氏莲华掌素。

化合物 **9**: 无色片状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 325 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7, 9), 7.00 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6, 10), 4.87 (1H, d, $J = 7$ Hz, H-1'), 3.39~4.40 (6H, m, H-2', 3', 4', 5', 6'), 2.78 (4H, m, H-2, 3), 2.11 (3H, s, H-1)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 211 (C-2), 157 (C-8), 136 (C-5), 130 (C-6, 10), 118 (C-7, 9), 102 (C-1''), 78.3 (C-3''), 78.2 (C-5''), 75.1 (C-2''), 71.6 (C-4''), 62.7 (C-6''), 46.2 (C-4), 30.2 (C-1, 3)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定为 4-(4'-对羟基苯基)-2-丁酮-4'-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色针晶 (甲醇), mp 253~254 °C, 紫外灯下显蓝紫色荧光。ESI-MS m/z : 389 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.43 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.07 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 7.00, 6.86 (各 1H, d, $J = 16.5$ Hz, transolefinic H), 6.46 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 6), 6.18 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4), 4.92 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.90 (1H, dd, $J = 2.0, 12.0$ Hz, H-6''), 3.71 (1H, dd, $J = 5.5, 12.0$ Hz, H-6''), 3.47~3.40 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定为白黎芦醇 4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色针晶 (甲醇), mp 256~257 °C, 紫外灯下显蓝紫色荧光。ESI-MS m/z : 541 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.29 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.92, 6.81 (各 1H, d, $J = 16.5$ Hz, transolefinic H), 6.49 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 6), 6.16 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4), 4.86 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.60 (1H, dd, $J = 2.0, 12.0$ Hz, H-6''), 4.43 (1H, dd, $J = 5.5, 12.0$ Hz, H-6''), 3.42~3.77 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'')。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 168.7 (C-7'''), 160.1 (C-3'', 5''), 158.9 (C-4'), 147.1 (C-3''', 5'''), 141.6 (C-1), 140.5 (C-4'''), 133.8 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 129.1 (C- α , β), 122.0 (C-1'''), 118.5 (C-3', 5'), 110.9 (C-2''', 6'''), 106.6 (C-2, 6), 103.4 (C-4), 102.9 (C-1''), 78.6 (C-3''), 76.3 (C-5''), 75.5 (C-2''), 72.5 (C-4''), 65.4 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定为白黎芦醇 4'-O- β -D-(6''-O-没食子酰)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 无色针晶 (甲醇), mp 209~211 °C。ESI-MS m/z : 393 $[M-H]^-$, 417 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (1H, dd, $J = 2.0$ Hz, H-5), 6.89 (1H, s, H-4), 6.68 (1H, dd, $J = 2.0$ Hz, H-7), 5.07 (1H, dd, $J = 7.5$ Hz, anomeric-H), 3.96 (1H, dd, $J =$

2.5, 12.0 Hz, H-6'), 3.76 (1H, dd, $J = 6.0, 12.0$ Hz, H-6'), 2.57 (3H, s, COCH₃), 2.26 (3H, s, Ar-CH₃)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 208.7 (COCH₃), 158.7 (C-6), 157.9 (C-8), 154.6 (C-1), 139.9 (C-3), 135.7 (C-10), 123.6 (C-2), 120.2 (C-4), 110.1 (C-9), 105.9 (C-7), 105.0 (C-5), 104.8 (C-1'), 79.3 (C-3'), 78.7 (C-5'), 75.4 (C-2'), 71.7 (C-4'), 63.0 (C-6'), 33.1 (COCH₃), 20.8 (Ar-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定为6-羟基酸模素-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 白色絮状固体。ESI-MS m/z : 441 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.95 (2H, s, H-2'', 7''), 6.93 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, 2-H), 6.81 (1H, dd, $J = 1.8, 7.8$ Hz, H-6'), 6.69 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 5.95 (2H, m, H-6, 8), 5.52 (1H, br d, H-3), 5.03 (1H, s, H-2), 2.99 (1H, dd, $J = 4.8, 17.4$ Hz, H-4a), 2.90 (1H, dd, $J = 1.8, 17.0$ Hz, H-4e)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 167.8 (C=O), 158.1, 158.1, 157.5 (C-9, 5, 7), 146.5 (C-3''), 146.1 (C-3', 4'), 140.0 (C-4''), 131.6 (C-1'), 121.1 (C-1''), 119.6 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.3 (C-2'), 110.0 (C-2''), 99.6 (C-10), 96.7 (C-8), 96.1 (C-6), 78.8 (C-2), 70.1 (C-3), 27.0 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定为表儿茶素-3-O-没食子酸酯。

化合物 **14**: 白色粉末, mp 175~177 °C。ESI-MS m/z : 289 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.83 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 5.92 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 5.85 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 4.56 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.84 (1H, dd, $J = 5.5, 16.0$ Hz, H-4), 2.50 (1H, dd, $J = 8.0, 16.0$ Hz, H-4)。以上数据与文献报道的一致^[13], 故鉴定为(+)-儿茶素。

化合物 **15**: 无色粒状结晶(甲醇), ESI-MS m/z : 325 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.05 (1H, s, 4-OH), 7.64 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 7.58 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.39 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 5.46 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, anomeric-H), 4.60~3.10 (6H, m, sugar-H)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 124.9 (C-1), 130.5 (C-2), 113.6 (C-3), 160.0 (C-4), 115.8 (C-5), 130.6 (C-6), 145.9 (C-7), 115.8 (C-8), 165.3 (C-9), 94.2 (C-1'), 77.8 (C-3'), 76.4 (C-5'), 72.5 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一

致^[14], 故确定为对羟基苯丙烯酸葡萄糖酯。

化合物 **16**: 无色粒状结晶(甲醇), ESI-MS m/z : 299 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.40 (1H, s, OH), 7.87 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.86 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 5.53 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, anomeric-H), 3.16~4.60 (6H, m)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 115.3 (C-3, 5), 119.7 (C-1), 131.8 (C-2, 6), 162.3 (C-4), 164.3 (-COOH), 60.54 (C-6'), 69.5 (C-4'), 72.5 (C-2'), 76.4 (C-3'), 77.8 (C-5'), 94.5 (C-1')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故确定为对羟基苯甲酸葡萄糖酯。

参考文献

- [1] 中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [3] 南海江, 许旭东, 陈士林. 大黄属药用植物研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 690-701.
- [4] 杨秀伟. 秦岭大黄中一个新的丙二酸单酰基蒽醌糖苷化合物 [J]. 中草药, 1998, 29(1): 5-11.
- [5] 张秀桥, 沈伟, 陈树和, 等. 大叶蛇葡萄化学成分的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(8): 1135-1137.
- [6] 敏德, 徐丽萍, 张治针, 等. 天山大黄的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(7): 416-419.
- [7] 李军林, 王爱琴, 李家实. 河套大黄中蒽醌类成分的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(5): 321-324.
- [8] 王爱芹, 李军林, 吴祖泽. 华北大黄中非蒽类成分的研究 [J]. 中草药, 2003, 34(8): 685-687.
- [9] Fan W Z, Tezuka Y, Kadota S. Prolyl endopeptidase inhibitory activity of fourteen kampo formulas and inhibitory constituents of Tokaku-joki-to [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(7): 1055-1061.
- [10] Nonaka G I, Nishioka I, Nagasawa T, et al. Tannins and related compounds. I. *Rhubarb* (1) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29: 2862-2870.
- [11] Tsuboi M, Minami M, Nonaka G I, et al. Studies on *Rhubarb* (*Rhei Rhizoma*). IV. naphthalene glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1977, 25(10): 2708-2712.
- [12] Kashiwada Y, Nonaka G, Nishioka I. Tannins and related compounds XXIII. *Rhubarb* (4): Isolation and structures of new classes of gallotannins [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(9): 3461-3470.
- [13] 何轶, 赵明, 宗玉英, 等. 伞花木化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 36-39.
- [14] 相宇, 李友宾, 张健. 猪毛菜的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(5): 409-413.
- [15] 田宝泉, 杨益平, 何直升. 苦瓜水溶性部分的化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(5): 657-658.