

红葱的化学成分研究

刘西京

深圳职业技术学院应用化学与生物技术学院, 广东 深圳 518057

摘要: 目的 研究红葱 *Eleutherine americana* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及重结晶等方法, 分离纯化红葱的化学成分, 通过 MS、NMR 等波谱技术确定化合物结构。结果 确定了 7 个化合物的结构, 分别为 9-hydroxy-8-methoxy-1-methyl-1, 3-dihydronaphtho [2, 3-c] furan-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (1)、eleutherinoside A (2)、豆甾醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(3)、kadsuric acid(4)、豆甾醇(5)、1, 2-二羟基-8-甲氧基-3-甲基蒽醌(6)、9-methoxy-1, 3-dimethyl-1H-naphtho [2, 3-c] pyran-5, 10-dione (7)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为红葱新苷。化合物 3~5 为首次从该植物中分离得到, 化合物 6 和 7 为首次获得的新天然产物。

关键词: 红葱; 9-hydroxy-8-methoxy-1-methyl-1, 3-dihydronaphtho [2, 3-c] furan-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside; 1, 2-二羟基-8-甲氧基-3-甲基蒽醌; 9-methoxy-1, 3-dimethyl-1H-naphtho [2, 3-c] pyran-5, 10-dione; 豆甾醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)02-0223-03

Chemical constituents of *Eleutherine americana*

LIU Xi-jing

School of Applied Chemistry & Biological Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518057, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from *Eleutherine americana*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, and recrystallization. Their structures were elucidated by means of MS and NMR. **Results** Seven compounds were isolated and identified as 9-hydroxy-8-methoxy-1-methyl-1, 3-dihydronaphtho [2, 3-c] furan-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (1), eleutherinoside A (2), stigmasterol-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside (3), kadsuric acid (4), stigmasterol (5), 1, 2-dihydroxy-8-methoxy-3-methyl-anthra-9, 10-quinone (6), and 9-methoxy-1, 3-dimethyl-1H-naphtho [2, 3-c] pyran-5, 10-dione (7). **Conclusion** Compound 1 is a new glucopyranoside named eleuthamside; compounds 3—5 are isolated from the plant for the first time, and compounds 6 and 7 are two new natural constituents.

Key words: *Eleutherine americana* Merr. et K. Heyne; 9-hydroxy-8-methoxy-1-methyl-1, 3-dihydronaphtho [2, 3-c] furan-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside; 1, 2-dihydroxy-8-methoxy-3-methyl-anthra-9, 10-quinone; 9-methoxy-1, 3-dimethyl-1H-naphtho [2, 3-c] pyran-5, 10-dione; stigmasterol-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside

红葱为鸢尾科(Iridaceae)植物红葱 *Eleutherine americana* Merr. et K. Heyne 的全草或鳞茎, 又名小红蒜、红葱头、百步还阳。其味苦, 性凉, 有清热解毒、利尿除湿、活血散瘀、消肿止痛、止血之功效^[1]。其化学成分主要为萘酚类、萘醌类和蒽醌等化合物, 具有治疗心血管疾病的作用^[2-5]。为了明确红葱的物质基础, 对红葱乙醇提取物进行了系统的化学成分研究, 已有部分文献报道^[6], 本实验从醋酸乙酯萃取物和正丁醇萃取物中分离鉴定了 7 个化合物, 分别为 9-hydroxy-8-methoxy-1-methyl-1, 3-dihydronaphtho [2, 3-c] furan-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (1)、eleu-

therinoside A (2)、豆甾醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(stigmasterol-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 3)、kadsuric acid (4)、豆甾醇(stigmasterol, 5)、1, 2-二羟基-8-甲氧基-3-甲基蒽醌(1, 2-dihydroxy-8-methoxy-3-methyl-anthra-9, 10-quinone, 6)、9-methoxy-1, 3-dimethyl-1H-naphtho [2, 3-c] pyran-5, 10-dione (7)。其中, 化合物 1 为一新化合物, 命名为红葱新苷。化合物 3~5 为首次从该植物中分离得到, 化合物 6 和 7 为新的天然产物。

1 材料与仪器

Yanaco 熔点测定仪(日本 Yamazeu 公司); 红

收稿日期: 2011-11-09

作者简介: 刘西京(1975—), 男, 陕西咸阳人, 博士, 高级工程师, 研究方向为天然产物成分及活性研究。

Tel: (0755)26019167 E-mail: lxj_1975@yahoo.com.cn

网络出版时间: 2011-12-23 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20111223.1146.002.html>

外光谱测定仪 (FTIR 8900, 日本岛津); Bruker Esquire2000 质谱仪; Bruker AV-400 核磁共振波谱仪 (TMS 为内标); Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences); 硅胶 (青岛海洋化工厂, 100~200, 200~300 目); 所用试剂均为分析纯。

红葱药材购自云南西双版纳, 经深圳清华大学研究院王乃利教授鉴定为 *Eleutherine americana* Merr. et K. Heyne。

2 提取与分离

红葱干燥鳞茎 5 kg, 粉碎成粗粉, 60%乙醇回流提取 3 次, 合并醇提液, 减压回收乙醇至稠膏, 加水混悬, 分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 醋酸乙酯萃取部位 23 g 上硅胶柱色谱, 经氯仿-甲醇 (20:1→1:1) 梯度洗脱, TLC 监测, 反复采用硅胶柱色谱和 Sephadex-LH20 柱色谱, 以及重结晶等方法, 分离纯化得化合物 4~7; 正丁醇部位 70 g, 同上述方法分离纯化得化合物 1~3。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, mp 248~250 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.34 (1H, s, 9-OH), 8.06 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 7.33 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.95 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-7), 5.35 (1H, q, *J* = 20.6 Hz, H-1), 5.06 (2H, d, *J* = 13.3 Hz, H-3), 4.02 (3H, s, 8-OCH₃), 1.45 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, 1-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.2 (C-8), 143.6 (C-9), 137.7 (C-4), 130.9 (C-3a), 130.3 (C-4a), 125.6 (C-6), 125.0 (C-9a), 115.8 (C-5), 114.9 (C-8a), 104.6 (C-7), 78.1 (C-1), 70.3 (C-3), 20.0 (1-CH₃), 56.2 (8-OCH₃), 104.7 (C-1'), 76.9 (C-5'), 76.5 (C-2'), 73.9 (C-3'), 69.9 (C-4'), 61.8 (C-6')。

根据 ¹³C-NMR、DEPT 和 HSQC 谱, 该化合物有 20 个碳原子信号, 其中 6 个为糖基信号, 10 个芳香碳信号, 1 个甲基碳信号, 1 个次甲基碳信号, 1 个甲氧基碳信号和 1 个亚甲基碳信号。在 ¹H-NMR 谱中, δ_H 1.45 为甲基质子信号, δ_H 4.02 为一个甲氧基质子信号, δ_H 5.35 为一个次甲基质子信号, δ_H 5.06 为一个亚甲基质子信号, 结合 HSQC 谱, δ_H 5.35 与 δ_C 78.1 连接, δ_H 5.06 与 δ_C 70.3 连接, 均表明它们与氧原子连接; δ_H 8.06, 7.33 和 6.95 为 ABC 耦合系统的 3 个芳香质子信号, δ_H 9.34 为芳香环上的羟基质子信号, δ_H 4.52 为糖上的端基质子信号。在 ¹³C-NMR 谱中, 有 20 个碳信号, 其中 δ_C 156.2, 143.6, 137.7, 130.9, 130.3, 125.6, 125.0, 115.8, 114.9, 104.6

为 10 个 sp² 杂化碳信号, δ_C 78.1 为 1 个次甲基碳信号, δ_C 70.3 为 1 个亚甲基碳信号, δ_C 56.2 为甲氧基碳信号, δ_C 20.0 为甲基碳信号。δ_C 104.7, 76.9, 76.5, 73.9, 69.9, 61.1 为糖基 6 个碳信号。在 HMBC 谱中, 糖端基质子 δ_H 4.53 和 C-4 具有远程相关, 且该质子的偶合常数为 7.8 Hz, 表明该糖基为 β 型。因此, 确定该化合物为 9-hydroxy-8-methoxy-1-methyl-1, 3-dihydronaphtho [2, 3-*c*] furan-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside, 为一新化合物, 命名为红葱新苷。结构见图 1。

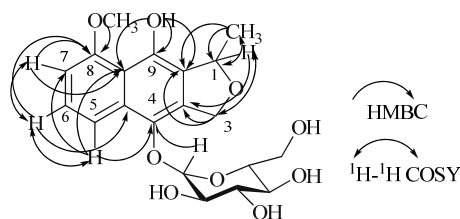


图 1 化合物 1 主要的 HMBC 和 ¹H-¹H COSY
Fig. 1 Key HMBC and ¹H-¹H COSY correlations of compound 1

化合物 2: 白色粉末, EI-MS *m/z*: 419 [M+H]⁺, 417 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.31 (1H, s, 10-OH), 7.32 (1H, s, H-6), 6.92 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-7), 6.69 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-9), 6.22 (1H, s, *J* = 0.7 Hz, H-3), 2.75 (3H, s, 5-CH₃), 2.49 (3H, s, 2-CH₃), 5.00 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1'), 3.50 (1H, dd, *J* = 11.5, 5.3 Hz, H-6'a), 3.72 (1H, dd, *J* = 11.5, 5.3 Hz, H-6'b), 5.35 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, 2'-OH), 5.09 (1H, d, *J* = 4.6 Hz, 4'-OH), 5.00 (1H, t, *J* = 6.4 Hz, 3'-OH), 4.55 (1H, t, *J* = 5.8 Hz, 6'-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 178.3 (C-4), 163.5 (C-2), 158.4 (C-8), 156.4 (C-10), 156.2 (C-1b), 138.0 (C-6a), 134.5 (C-5), 125.3 (C-6), 117.0 (C-4a), 112.0 (C-3), 108.6 (C-10a), 103.1 (C-9), 101.6 (C-7), 22.8 (5-CH₃), 19.3 (2-CH₃), 100.0 (C-1'), 77.1 (C-5'), 76.6 (C-2'), 73.2 (C-3'), 69.6 (C-4'), 60.5 (C-6')。光谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 2 为 eleutherinoside A。

化合物 3: 白色粉末, EI-MS *m/z*: 597 [M+Na]⁺, 609 [M+Cl]⁻。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 3 为豆甾醇-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 4: 白色针状结晶, EI-MS *m/z*: 493 [M+Na]⁺, 471 [M+H]⁺, 分子式 C₃₀H₄₆O₄。 IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 1 698。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.06 (1H, m,

$J = 14.4$ Hz, H-24), 5.31 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-11), 4.89 (1H, brs, H-28), 4.76 (1H, brs, H-28), 1.91 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-29), 1.01 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21), 0.78 (3H, s, H-30), 0.69 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 181.4 (C-3), 173.9 (C-26), 147.7 (C-24), 146.0 (C-4), 141.1 (C-9), 125.7 (C-25), 120.2 (C-11), 113.0 (C-28), 51.8 (C-5), 51.5 (C-17), 47.4 (C-14), 44.3 (C-13), 41.1 (C-8), 40.9 (C-10), 37.8 (C-12), 36.8 (C-20), 36.1 (C-22), 35.6 (C-1), 33.8 (C-15), 29.6 (C-2), 28.2 (C-6), 28.1 (C-23), 25.6 (C-29), 24.0 (C-7), 22.4 (C-19), 20.8 (C-16), 20.4 (C-27), 18.4 (C-21), 17.6 (C-30), 14.9 (C-18)。波谱数据与文献报道一致^[9-11], 故鉴定化合物 **4** 为 kadsuric acid。

化合物 **5**: 白色针状结晶, 10%浓硫酸显红色, 表明此化合物可能为植物甾醇类化合物, 与豆甾醇混合熔点不下降, 数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为豆甾醇。

化合物 **6**: 黄色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.19 (1H, s, 1-OH), 7.98 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5), 7.74 (1H, t, $J = 16.2$ Hz, H-6), 7.66 (1H, s, H-4), 7.33 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 6.35 (1H, s, 2-OH), 4.08 (1H, s, 8-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 189.1 (C-9), 181.6 (C-10), 160.8 (C-8), 149.2 (C-1), 148.6 (C-2), 136.4 (C-10a), 135.9 (C-6), 130.5 (C-3), 123.7 (C-4a), 122.3 (C-4), 120.7 (C-8a), 120.3 (C-5), 117.6 (C-7), 115.4 (C-9a)。确定化合物 **6** 为 1, 2-二羟基-8-甲基基-3-甲基蒽醌, 文献报道仅见其化学合成^[13], 为新的天然产物。

化合物 **7**: 红色针状结晶 (乙醇), mp 134~136 °C, EI-MS m/z : 271 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 293 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.74 (1H, dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, H-5), 7.62 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-6), 7.28 (1H, dd, $J = 8.8, 0.8$ Hz, H-7), 5.81 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H-4), 5.66 (1H, q, $J = 19.7$ Hz, H-1), 4.02 (3H, s, 9-OCH₃), 1.99 (3H, d, $J = 0.5$ Hz, 3-CH₃), 1.38 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 1-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 182.9 (C-10), 181.8 (C-9), 161.3 (C-3), 159.3 (C-8), 134.2 (C-6), 134.00 (C-10a), 128.5 (C-9a), 120.1 (C-4a), 119.3 (C-8a), 118.2 (C-7), 92.4 (C-4), 69.7 (C-1), 56.4 (8-OCH₃), 20.8 (3-CH₃), 18.0 (1-CH₃)。确定化合物 **7** 为 9-methoxy-1, 3-dimethyl-1H-naphtho [2, 3-*c*] pyran-

5, 10-dione, 文献报道仅见其化学合成^[14], 为新的天然产物。

参考文献

- [1] Hara H, Maruyama N, Yamashita S, *et al.* Elecanacin, a novel new naphthoquinone from the bulb of *Eleutherine americana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(10): 1714-1716.
- [2] 徐金钟, 邱峰, 曲戈霞, 等. 红葱抗稻瘟霉活性成分研究 [J]. *中国药物化学杂志*, 2005, 15(3): 157-161.
- [3] Chen Z, Huang H, Wang C, *et al.* Hongconin, a new naphthalene derivative from Hong-Cong, the rhizome of *Eleutherine americana* Merr. et Heyne (Iridaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(7): 2743-2746.
- [4] Komura H, Mizukawa K, Minakata H, *et al.* New anthraquinones from *Eleutherine americana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 11(3): 4206-4208.
- [5] Alves T, Kloos H, Zani C. Eleutherinone, a novel fungitoxic naphthoquinone from *Eleutherine bulbosa* (Iridaceae) [J]. *Mem Inst Oswaldo Cruz*, 2003, 98(5): 709-712.
- [6] 刘西京, 阎玺庆, 王乃利. 红葱化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 32(1): 55-58.
- [7] Paramapojn S, Ganzera M, Gritsanapan W, *et al.* Analysis of naphthoquinone derivatives in the Asian medicinal plant *Eleutherine americana* by RP-HPLC and LC-MS [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2008, 47(4/5): 990-993.
- [8] 杨培明, 罗思齐, 李惠庭. 金腰箭化学成分的研究 [J]. *中国医药工业杂志*, 1994, 25(6): 252-255.
- [9] Heran L, Wang L, Miyata S, *et al.* Kadsuracoccinic acids A-C, ring-A seco-Lanostane triterpenes from *Kadsura coccinea* and their effects on embryonic cell division of *Xenopus laevis* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(5): 739-741.
- [10] Wang N, Li Z, Song D, *et al.* Lanostane-type triterpenoids from the roots of *Kadsura coccinea* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(6): 990-994.
- [11] Li R T, Han Q B, Zhao A H, *et al.* Micranoic acids A and B: two new octanortriterpenoids from *Schisandra micrantha* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(10): 1174-1176.
- [12] 杨雁, 王于方, 赵雷, 等. 羊耳菊花的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(6): 1083-1086.
- [13] Cameron D W, Feutrill G I, Keep P L C. Dichloroquinones as dienophiles: synthesis of alizarin derivatives [J]. *Tetrahedron Lett*, 1989, 30(38): 5173-5176.
- [14] Kobayashi K, Uchida M, Uneda T, *et al.* An efficient method for the one-pot construction of the 1H-naphtho [2, 3-*c*] pyran-5, 10-dione system. [J]. *J Chem Soc Perkin Trans I Org Chem*, 2001(22): 2977-2982.