

尼泊尔酸模化学成分研究

邓丽娜¹, 李博然¹, 王国伟¹, 张金梅¹, 葛静秋¹, 王红¹, 廖志华², 陈敏^{1*}

1. 西南大学药学院 发光与实时分析化学教育部重点实验室, 重庆 400715

2. 西南大学生命科学学院, 重庆 400715

摘要: **目的** 研究尼泊尔酸模 *Rumex nepalensis* 根的化学成分。**方法** 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备型高效液相色谱等方法进行分离纯化, 并通过化合物的波谱数据鉴定其结构。**结果** 从尼泊尔酸模根的醋酸乙酯萃取物中分离鉴定了 16 个化合物, 分别为阿魏酸(1)、7-羟基-5-甲氧基苯酐(2)、2-乙酰基-3,5-二羟基-苯乙酸甲酯(3)、苔色酸甲酯(4)、对羟基肉桂酸甲酯(5)、2-羟基-5-甲基苯乙酮(6)、丁香酸甲酯(7)、2,4-二羟基-6-甲基苯乙酮(8)、对羟基苯乙醇(9)、异香草醛(10)、迷入醇(11)、7-羟基-2,5-二甲基色原酮(12)、3-乙酰基-2-甲基-1,5-二羟基-2,3-环氧基-4-羰基-萘酮(13)、大黄素(14)、大黄酚(15)、大黄素甲醚(16)。**结论** 化合物 12 和 13 为首次从尼泊尔酸模中分离得到, 1~11 均为首次从酸模属植物中分离得到。

关键词: 尼泊尔酸模; 阿魏酸; 7-羟基-5-甲氧基苯酐; 苔色酸甲酯; 异香草醛; 迷入醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)12-2095-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.12.013

Chemical constituents from roots of *Rumex nepalensis*

DENG Li-na¹, LI Bo-ran¹, WANG Guo-wei¹, ZHANG Jin-mei¹, GE Jing-qiu¹, WANG Hong¹, LIAO Zhi-hua², CHEN Min¹

1. Key Laboratory of Luminescent and Real-Time Analytical Chemistry, Ministry of Education, College of Pharmaceutical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China

2. School of Life Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the ethyl acetate extracts in the roots of *Rumex nepalensis*. **Methods** The compounds were isolated by using various chromatographic techniques, such as silica gel column, Sephadex LH-20 column, and semi-preparative HPLC. The structures of these compounds were determined by spectral data analyses. **Results** Sixteen compounds were obtained and identified as ferulic acid (1), 7-hydroxy-5-methoxyphthalide (2), methyl 2-acetyl-3,5-dihydroxyphenylacetate (3), methylorsellinate (4), methyl *p*-hydroxycinnamate (5), 1-(2-Hydroxy-5-Methyl-phenyl)-ethanon (6), methyl syringate (7), 1-(2,4-dihydroxy-6-methylphenyl)-ethanon (8), 4-hydroxy-benzeneethanol (9), isovanillin (10), fallacinol (11), 7-hydroxy-2-methyl-5-methylchromone (12), 3-acetyl-2-methyl-1,5-dihydroxy-2,3-epoxynaphthoquinol (13), emodin (14), chrysophanol (15), and physcion (16). **Conclusion** Compounds 12 and 13 are isolated from this plant for the first time, and compounds 1—11 are firstly isolated from the plants of *Rumex* L..

Key words: *Rumex nepalensis* Spreng; ferulic acid; 7-hydroxy-5-methoxyphthalide; methylorsellinate; isovanillin; fallacinol

尼泊尔酸模 *Rumex nepalensis* Spreng 为蓼科 (Polygonaceae) 酸模属 *Rumex* L. 多年生草本植物, 别名土大黄、金不换、黄根根等, 主产于陕西南部、甘肃南部、青海西南部等地区, 生于山谷、湿地、水沟边^[1]。以根或叶入药, 有清热、止血、止痛功

效, 民间用于清热利水、通便、杀虫、止血和治疗疥癣^[2]。研究表明, 尼泊尔酸模具有抗炎^[3]、抗菌^[4]、抑制 α -葡萄糖苷酶^[5]、泻下和镇静作用^[6-7]。根据文献报道, 从该属植物中分离的化学成分主要为蒽醌类化合物, 其他成分为有机酸类、黄酮类、二苯乙

收稿日期: 2015-09-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2011AA100607); 中央高校科研业务费 (XDJK2014A008, 2362015XK08)

作者简介: 邓丽娜 (1992—), 女, 硕士在读, 研究方向为中药及天然药物分析。E-mail: linasusu@swu.edu.cn

*通信作者 陈敏, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事中药及天然药物的物质基础与质量控制研究。E-mail: mminchen@swu.edu.cn

烯类、鞣质及酸模素等^[8-14]。尼泊尔酸模化学成分研究报道较少,仅从中分离出大黄素、大黄酚、大黄素甲醚、槲皮素等化合物^[12-14]。为进一步探明尼泊尔酸模的化学成分,本研究对尼泊尔酸模根醋酸乙酯部位的化学成分进行了系统的研究。通过硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、半制备 HPLC 等分离方法,及 NMR、MS 等鉴别手段,从尼泊尔酸模根中分离得到 16 个化合物,分别鉴定为阿魏酸(ferulic acid, **1**)、7-羟基-5-甲氧基苯酐(7-hydroxy-5-methoxy-phthalide, **2**)、2-乙酰基-3,5-二羟基-苯乙酸甲酯(methyl 2-acetyl-3,5-dihydroxyphenylacetate, **3**)、苔色酸甲酯(methylorsellinate, **4**)、对羟基肉桂酸甲酯(methyl *p*-hydroxycinnamate, **5**)、2-羟基-5-甲基苯乙酮[1-(2-hydroxy-5-methyl-phenyl)-ethanon, **6**]、丁香酸甲酯(methyl syringate, **7**)、2,4-二羟基-6-甲基苯乙酮[1-(2,4-dihydroxy-6-methylphenyl)-ethanon, **8**]、对羟基苯乙醇(4-hydroxy-benzeneethanol, **9**)、异香草醛(isovanillin, **10**)、迷人醇(fallacinol, **11**)、7-羟基-2,5-二甲基色原酮(7-hydroxy-2-methyl-5-methylchrom-one, **12**)、3-乙酰基-2-甲基-1,5-二羟基-2,3-环氧基-4-羰基-萘醌(3-acetyl-2-methyl-1,5-dihydroxy-2,3-epoxynaphthoquinol, **13**)、大黄素(emodin, **14**)、大黄酚(chrysophanol, **15**)、大黄素甲醚(phycion, **16**)。其中化合物 **12** 和 **13** 为首次从尼泊尔酸模中分离得到,化合物 **1**~**11** 均为首次从酸模属植物中分离得到。

1 材料

Bruker Avance 400 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司, TMS 为内标); Modelu-3010 紫外分光光度计(日本日立公司); Perkin Elmer Spectrum GX 红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); LCMS-8030 液相色谱质谱联用仪(日本岛津公司); LC-6AD 液相色谱仪(日本岛津公司); ODS-A 色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μm, YMC); GF₂₅₄ 薄层硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司); Sephadex LH-20(日本三菱化学公司); 制备 HPLC 用甲醇(色谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司); 水(怡宝纯净水, 华润怡宝有限公司), 其余所用试剂均为分析纯。

植物材料于 2010 年采集自贵州黔东南苗族侗族自治州, 经西南大学生命科学学院廖志华教授鉴定为蓼科酸模属植物尼泊尔酸模 *Rumex nepalensis* Spreng, 凭证标本(CM-2010-002)保存于西南大学药学院药物分析教研室。

2 提取与分离

尼泊尔酸模的干燥根 10.0 kg, 粉碎, 95%乙醇冷浸提取 5 次, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味, 将所得浸膏悬浮于蒸馏水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇进行萃取, 回收溶剂后得到醋酸乙酯部位 67.2 g。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱(200~300 目)分离, 以石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)梯度洗脱得到 16 个流分(Fr. 1~16)。Fr. 10(1.011 g)经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(75:25→30:70)梯度洗脱, 得到 9 个亚流分(Fr. 10A~10I)。Fr. 10F 用 Sephadex LH-20 纯化, 再经半制备 HPLC(甲醇-水 55:45, $t_R=54.2$ min)分离纯化得化合物 **1**(65 mg)。Fr. 10C 经半制备 HPLC(甲醇-水 80:20, $t_R=41.1$ min)分离纯化得化合物 **6**(2 mg)。Fr. 7(0.510 g)经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(85:15→25:75)梯度洗脱, 得到 5 个亚流分(Fr. 7A~Fr. 7E), Fr. 7A 经 Sephadex LH-20 和半制备 HPLC(甲醇-水 45:55, $t_R=40.2$ min)分离纯化得化合物 **2**(12 mg), Fr. 7C 经反相硅胶色谱和半制备 HPLC(甲醇-水 30:70, $t_R=69.0$ min)分离纯化得化合物 **7**(4 mg)。Fr. 15(2.173 g)经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(80:20→20:80)梯度洗脱, 得到 16 个亚流分(Fr. 15A~Fr. 15P), Fr. 15C 经制备薄层色谱(氯仿-甲醇 95:5)及 LH-20 分离纯化得到化合物 **3**(36 mg)。Fr. 15M 经 LH-20 分离纯化得到化合物 **4**(3 mg)。Fr. 6(0.218 g)经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(90:10→30:70)梯度洗脱, 得到 5 个亚流分(Fr. 6A~6E), Fr. 6B 经半制备 HPLC(甲醇-水 50:50, $t_R=33.7$ min)得化合物 **5**(2 mg)。Fr. 4(0.113 g)经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(95:5→20:80)梯度洗脱, 得到 8 个亚流分(Fr. 4A~Fr. 4H)。Fr. 4B 经半制备 HPLC(甲醇-水 50:50, $t_R=41.5$ min)分离纯化得化合物 **8**(4 mg), Fr. 4C 经半制备 HPLC(甲醇-水 50:50, $t_R=40.8$ min)分离纯化得化合物 **14**(41 mg)。Fr. 11(0.445 g)经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(75:25→20:80)梯度洗脱, 得到 6 个亚流分(Fr. 11A~11F), Fr. 11F 经半制备型 HPLC(甲醇-水 15:85, $t_R=31.5$ min)得化合物 **9**(2 mg), Fr. 11C 经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 **10**(2 mg), Fr. 11E 经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 **12**(5 mg)。Fr. 8(0.474 g)经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(85:15→35:65)

梯度洗脱, 得到6个亚流分(Fr. 8A~8F), Fr. 8B经LH-20分离纯化得化合物**11**(3 mg)。Fr. 8C经LH-20纯化及制备型薄层色谱(石油醚-醋酸乙酯98:2)得化合物**13**(4 mg)。Fr. 5(0.335 g)经半制备HPLC(甲醇-水60:40, $t_R=25.2$ min)分离纯化得化合物**15**(152 mg)。Fr. 16(0.506 g)取其结晶部分, 经半制备型HPLC(甲醇-水60:40, $t_R=23.1$ min)分离纯化得化合物**16**(5 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z 217 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{10}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.03 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-7), 7.73 (1H, dd, $J=1.9$, 8.3 Hz, H-6), 7.60 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 6.98 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 6.89 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-8), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 170.8 (C-9), 150.8 (C-4), 146.2 (C-3), 132.7 (C-7), 125.2 (C-6), 121.2 (C-1), 115.3 (C-8), 114.2 (C-5), 112.1 (C-2), 56.1 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物**1**为阿魏酸。

化合物**2**: 淡黄色粉末。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 216, 256。IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 418 (OH), 2 967, 1 713 (C=O), 1 560, 1 458, 1 335, 1 219, 1 171, 1 065。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.69 (1H, s, 7-OH), 6.49 (1H, s, H-8), 6.45 (1H, s, H-6), 5.25 (2H, s, H-2), 3.86 (3H, s, 5-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.2 (C-3), 167.5 (C-7), 157.8 (C-5), 148.6 (C-4), 104.2 (C-9), 100.9 (C-8), 100.2 (C-6), 70.4 (C-1), 56.0 (5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 鉴定化合物**2**为7-羟基-5-甲氧基苯酚。

化合物**3**: 无色粉末。ESI-MS m/z : 223 $[M-H]^+$, 分子式 $C_{11}H_{12}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.82 (1H, s, OH), 6.34 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-6'), 6.28 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-4'), 3.89 (2H, s, 2-CH₂), 3.73 (3H, s, 1-OCH₃), 2.64 (3H, s, 2'-COCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 203.4 (2'-COCH₃), 171.3 (C-1), 165.9 (C-3'), 160.79 (C-5'), 137.5 (C-1'), 115.9 (C-2'), 112.6 (C-6'), 103.3 (C-4'), 52.5 (1-OCH₃), 41.6 (C-2), 31.9 (2'-COCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 鉴定化合物**3**为2-乙酰基-3,5-二羟基-苯乙酸甲酯。

化合物**4**: 无色粉末。ESI-MS m/z : 183 $[M+H]^+$, 分子式 $C_9H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.71 (1H, s, 2-OH), 6.27 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-5), 6.22 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-3), 3.92 (3H, s,

1-COOCH₃), 2.49 (3H, s, 6-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.2 (C-8), 165.2 (C-2), 160.4 (C-4), 144.02 (C-6), 111.4 (C-5), 105.5 (C-1), 101.2 (C-3), 51.9 (C-9), 24.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 鉴定化合物**4**为苔色酸甲酯。

化合物**5**: 淡黄色粉末。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.64 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 7.43 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5), 6.30 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 3.80 (3H, s, 9-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.9 (C-9), 157.5 (C-4), 144.4 (C-7), 129.9 (C-2, 6), 127.5 (C-1), 115.9 (C-3, 5), 114.9 (C-8), 51.6 (9-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 鉴定化合物**5**为对羟基肉桂酸甲酯。

化合物**6**: 无色粉末。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.85 (1H, s, 2-OH), 7.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 7.08 (1H, dd, $J=2.0$, 8.5 Hz, H-4), 6.91 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-3), 2.56 (3H, s, 1-COCH₃), 2.33 (3H, s, 5-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 204.1 (1-COCH₃), 160.2 (C-2), 137.5 (C-4), 130.2 (C-6), 128.2 (C-5), 119.7 (C-1), 118.0 (C-3), 26.1 (1-COCH₃), 20.4 (1-COCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 鉴定化合物**6**为2-羟基-5-甲基苯乙酮。

化合物**7**: 无色粉末。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.33 (2H, s, H-2, 6), 5.91 (brs, 4-OH), 3.95 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.90 (3H, s, 1-COOCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.9 (1-COOCH₃), 146.8 (C-3, 5), 138.8 (C-4), 124.7 (C-1), 106.8 (C-2, 6), 56.6 (3, 5-OCH₃), 52.2 (1-COOCH₃)。以上数据与文献报道一致^[21], 鉴定化合物**7**为丁香酸甲酯。

化合物**8**: 白色针状结晶(氯仿), mp 144~146 °C。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 223, 275。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 13.49 (1H, s, 2-OH), 8.11 (1H, s, 4-OH), 6.27 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-5), 6.24 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-3), 2.60 (3H, s, 1-COCH₃), 2.53 (3H, s, 6-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 204.0 (1-COCH₃), 167.1 (C-2), 162.2 (C-4), 142.7 (C-6), 115.3 (C-1), 112.3 (C-5), 101.9 (C-3), 33.1 (1-COCH₃), 25.3 (6-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 鉴定化合物**8**为2,4-二羟基-6-甲基苯乙酮。

化合物**9**: 无色粉末。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.10 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 6.79 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 6), 3.82 (2H, t, $J=6.5$ Hz, 1'-CH₂),

2.80 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, 2'-CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.2 (C-1), 130.6 (C-4), 130.2 (C-3, 5), 115.9 (C-2, 6), 68.9 (C-2'), 38.3 (C-1')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 鉴定化合物 **9** 为对羟基苯乙醇。

化合物 **10**: 浅黄色粉末。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 223, 272。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.83 (1H, s, 1-CHO), 7.44 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.42 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.30 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 3.97 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 191.0 (1-CHO), 151.7 (C-4), 146.1 (C-3), 130.6 (C-1), 124.5 (C-6), 114.0 (C-5), 110.2 (C-2), 56.2 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[24], 鉴定化合物 **10** 为异香草醛。

化合物 **11**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 318 [M + NH₄]⁺, 分子式 C₁₆H₁₂O₆。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.28 (1H, s, OH), 12.19 (1H, s, OH), 7.78 (1H, s, H-4), 7.39 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5), 7.33 (1H, s, H-2), 6.71 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-7), 4.81 (2H, d, $J = 11.5$ Hz, 3-CH₂OH), 3.95 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.0 (C-9), 181.2 (C-10), 166.2 (C-8), 164.4 (C-1), 161.6 (C-6), 153.2 (C-3), 134.8 (C-10a), 132.9 (C-4a), 120.9 (C-4), 117.2 (C-2), 114.4 (C-9a), 109.9 (C-8a), 107.7 (C-5), 106.6 (C-7), 62.0 (3-CH₂OH), 56.4 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[25], 鉴定化合物 **11** 为迷人醇。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (甲醇), mp 257~258 °C。喷 10% 硫酸乙醇, 加热后显红色, 254 nm 紫外灯下显褐色暗斑, 喷 1% 三氯化铁-2% 铁氰化钾溶液显蓝色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.67 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 6.63 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.01 (1H, s, H-3), 2.29 (3H, s, 2-CH₃), 2.81 (3H, s, 5-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 178.3 (C-4), 163.5 (C-2), 160.7 (C-9), 159.6 (C-7), 142.1 (C-5), 116.2 (C-6), 115.0 (C-10), 110.8 (C-3), 100.6 (C-8), 21.9 (5-CH₃), 18.8 (2-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 鉴定化合物 **12** 为 7-羟基-2,5-二甲苯基原酮。

化合物 **13**: 无色粉末。ESI-MS m/z : 248 [M]⁺, 分子式 C₁₃H₁₂O₅。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 13.11 (1H, s, 5-OH), 9.82 (1H, s, 1-OH), 6.61 (1H, s, H-7), 6.56 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-8), 6.35 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-6), 4.09 (1H, s, H-1), 2.54 (3H, s, 3-COCH₃), 2.24 (3H, s, 2-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 200.6 (3-COCH₃), 196.3 (C-4), 162.4 (C-5),

141.3 (C-10), 137.9 (C-7), 118.6 (C-8), 117.9 (C-5), 112.2 (C-9), 69.1 (C-3), 68.9 (C-1), 65.7 (C-2), 29.2 (3-COCH₃), 16.5 (2-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 鉴定化合物 **13** 为 3-乙酰基-2-甲基-1,5-二羟基-2,3-环氧基-4-羰基-萘酮。

化合物 **14**: 桔红色针状结晶 (氯仿), mp 247~251 °C。ESI-MS m/z 269 [M-H]⁻, 分子式 C₁₅H₁₀O₅。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 235, 440。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 480 (OH), 3 071, 1 666 (C = O), 1 614 (C = O), 1 472, 1 356, 1 277。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.16 (1H, s, 1-OH), 12.03 (1H, s, 8-OH), 10.29 (1H, s, H-6), 7.52 (1H, s, H-4), 7.22 (1H, s, H-5), 7.10 (1H, s, H-2), 6.64 (1H, s, H-7), 2.45 (3H, s, 3-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 191.6 (C-9), 182.1 (C-10), 166.5 (C-6), 166.3 (C-8), 163.3 (C-1), 149.5 (C-3), 136.5 (C-5a), 134.2 (C-4a), 124.9 (C-2), 121.5 (C-4), 114.4 (C-1a), 110.4 (C-5), 109.7 (C-8a), 108.9 (C-7), 22.0 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 **14** 为大黄素。

化合物 **15**: 桔黄色针状结晶 (氯仿), mp 194~196 °C。ESI-MS m/z : 253 [M-H]⁻, 分子式 C₁₅H₁₀O₄。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 250, 435。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 478 (OH), 3 069, 1 678 (C = O), 1 612 (C = O), 1 472, 1 356, 1 275。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.13 (1H, s, 8-OH), 12.02 (1H, s, 1-OH), 7.82 (1H, dd, $J = 1.2, 7.5$ Hz, H-5), 7.68 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6), 7.66 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-4), 7.29 (1H, dd, $J = 1.2, 8.4$ Hz, H-7), 6.64 (1H, dd, $J = 0.8, 1.6$ Hz, H-2), 2.47 (3H, s, 3-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 192.7 (C-9), 182.2 (C-10), 162.9 (C-8), 162.6 (C-1), 149.5 (C-3), 137.1 (C-6), 133.8 (C-5a), 133.5 (C-4a), 124.7 (C-2), 124.5 (C-7), 121.5 (C-5), 120.1 (C-4), 116.1 (C-1a), 113.9 (C-8a), 22.4 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 **15** 为大黄酚。

化合物 **16**: 黄色针状结晶 (氯仿), mp 206~208 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 250, 440。ESI-MS m/z : 283 [M-H]⁻, 分子式 C₁₆H₁₂O₅。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.33 (1H, s, 8-OH), 12.14 (1H, s, 1-OH), 7.64 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-4), 7.38 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5), 7.09 (1H, dd, $J = 0.8, 1.6$ Hz, H-2), 6.70 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-7), 3.94 (3H, s, 6-OCH₃), 2.46 (3H, s, 3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 **16** 为大黄素甲醚。

4 讨论

尼泊尔酸模作为治疗疥癣或止血等病症的民间用药,沿用已久,但对其化学成分研究的报道较少。本实验从尼泊尔酸模中分离鉴定了16个化学成分,化合物14~16及化合物11为蒽醌类化合物,其余12个化合物均为非蒽醌类。其中化合物12和13为首次从尼泊尔酸模中分离得到,1~11为首次从酸模属植物中分离得到。本研究为尼泊尔酸模的进一步开发和利用提供了参考。

参考文献

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志(第25卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 江苏省植物研究所. 新华本草纲要. (第三册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [3] Raju G, Kailas V K, Kamlesh K B, et al. Anti-inflammatory, cyclooxygenase (COX)-2, COX-1 inhibitory, and free radical scavenging effects of *Rumex nepalensis* [J]. *Planta Med*, 2010, 76(14): 1564-1569.
- [4] Lopamudra G, Jiaur R G, Sanghamitra S, et al. Antibacterial efficacy of *Rumex nepalensis* Spreng roots [J]. *Phytother Res*, 2003, 17(5): 558-559.
- [5] 康文艺, 刘瑜新, 宋艳丽, 等. 尼泊尔酸模 α -葡萄糖苷酶抑制活性及抗菌活性研究 [J]. *中成药*, 2010, 32(7): 1249-1251.
- [6] Ghosh L, Arunachalam G, Murugesan T, et al. Studies on the psychopharma-cological activities of *Rumex nepalensis* Spreng root extract in rats and mice [J]. *Phytomedicine*, 2002, 9(3): 202-206.
- [7] Ghosh L, Gayen J R, Murugesan T, et al. Evaluation of purgative activity of roots of *Rumex nepalensis* [J]. *Fitoterapia*, 2003, 74(4): 372-374.
- [8] Kerem Z, Regev S G, Flaishman M A. Chemical constituents from *Rumex bucephalorus* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(9): 1270-1271.
- [9] Mei R Q, Liang H X, Wang J F, et al. New Seco-anthraquinone glucosides from *Rumex nepalensis* [J]. *Planta Med*, 2009, 75(10): 1162-1164.
- [10] 张莉, 阿依别克, 马力克. 糙叶酸模化学成分研究 [J]. *中草药*, 2006, 37(6): 829-830.
- [11] Suri J L, Dhar K L, Atal C K. Chemical components of *Rumex nepalensis* Spreng [J]. *J Indian Chem Soc*, 1976, 53(10): 1158-1159.
- [12] Khetwal K S, Manral K, Pathak R P. Constituents of the aerial parts of *Rumex nepalensis* Spreng [J]. *Indian Drugs*, 1987, 24(7): 328-329.
- [13] 汪念, 朱斌, 绳慧峰, 等. 尼泊尔酸模的化学成分 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2011, 17(19): 132-135.
- [14] 王莉, 旺姆, 桑姆. 尼泊尔酸模根中活性蛋白——凝集素特性初探 [J]. *中国野生植物资源*, 2004, 23(4): 48.
- [15] Hans A, Reiner W, Ivan A M. Lignans and other constituents from *Carissa edulis* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(3): 749-753.
- [16] 李丽, 鲍官虎. 冻绿茎部化学成分的研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2013, 25(11): 1519-1522.
- [17] Gouri B V, Majekodunmi O F, Ruchi G M. Production of phenylacetic acid derivatives and 4-epiradicinol in culture by *Curvularia lunata* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(17): 1925-1930.
- [18] 元超, 吴长生, 李刚, 等. 金丝带缩酚酸类化学成分研究 [J]. *西北植物学报*, 2013, 33(9): 1478-1480.
- [19] Yong S K, Chang M K. Antioxidant constituents from the stem of *Sorghum bicolor* [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(7): 535-539.
- [20] Seidel J L, Epstein W W, Davidson D W. Neotropical ant gardens I. chemical constituents [J]. *J Chem Ecol*, 1990, 16(6): 1791-1816.
- [21] Tan J J, Jiang S H, Zhu D Y. Studies on the chemical constituents of *Pleurospermum lindleyanum* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2005, 17(3): 267-271.
- [22] Yu T W, Shen Y M, Robert M, et al. Engineered biosynthesis of novel polyketides from streptomyces spore pigment polyketide synthases [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(31): 7749-7760.
- [23] Liu F F, Li G H, Yang Z S. Two new sesquiterpenes from the fungus *Stereum sp* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(9): 1737-1741.
- [24] 苑艳光, 王录全, 吴立军, 等. 刺五加茎的化学成分 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2002, 19(5): 325-327.
- [25] Wang W L, Zhu H W, Zhu W M, et al. Two new cytotoxic quinine type compounds from the halotolerant fungus *Aspergillus varicolor* [J]. *J Antibiot*, 2007, 60(10): 603-607.
- [26] 元超, 李刚, 吴长生, 等. 地衣内生菌 *Myxotrichum sp.* 的代谢产物的研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26(4): 513-516.
- [27] Nishina A, Suzuki H. Naphthoquinone derivative of *Rumex japonicus* and Rheum as microbicide for food [J]. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, 1993, 4(9): 17.