

- [7] Hao Q, Saito Y, Matsuo Y, *et al.* Chalcane-stillbene conjugates and oligomeric flavonoids from Chinese Dragon's Blood produced from *Dracaena cochinchinensis* [J]. *Phytochemistry*, 2015, 119: 76-82.
- [8] Liao S G, Wu Y, Yue J M. Lignans from *Wikstroemia hainanensis*[J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(1): 73-80.
- [9] 董芬, 范田运, 张建新, 等. 杜仲叶的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(5): 679-683.
- [10] Zuo Y M, Zhang Z L, Li Y Y, *et al.* A study on the chemical components of lignans of *Folium eucommiae*[J]. *Lishizhen Med Mater Med Res*, 2014, 25(6): 1317-1319.
- [11] Das B, Madhusudhan P, Venkataiah B, *et al.* Clay catalysed convenient isomerization of natural furofuran lignans under microwave irradiation [J]. *Synthetic Commun*, 2000, 30: 4001-4006.
- [12] 王威, 刘小红, 高华, 等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [13] Quyang M A, Wein Y S, Zhang Z K, *et al.* Inhibitory activity against tobacco mosaic virus (TMV) replication of pinoresinol and syringaresinol lignans and their glycosides from the roots of *Rhus javanica* var. *roxburghiana* [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(16): 6460-6465.
- [14] Xiong L, Zhu C, Li Y, *et al.* Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(5): 1188-1200.
- [15] Zhou J T, Li C Y, Wang C H, *et al.* Phenolic compounds from the roots of *Rhodiola crenulata* and their antioxidant and inducing IFN- γ production activities [J]. *Molecules*, 2015, 20(8): 13725-13739.
- [16] Wangteeraprasert R, Lipipun V, Gunaratnam M, *et al.* Bioactive compounds from *Carissa spinarum* [J]. *Phytother Res*, 2012, 26(10): 1496-1499.

小大黄根部酚类成分的研究

王洪玲^{1,2}, 梁文娟³, 钟国跃^{1,2}, 梁健^{1,2*}

(1. 江西中医药大学中药资源与民族药研究中心, 江西南昌 330004; 2. 江西民族传统药现代科技与产业发展协同创新中心, 江西南昌 330004; 3. 云南农业大学食品科技学院, 云南昆明 650201)

摘要: 目的 研究藏药小大黄 *Rheum pumilum* Maxim. 根部酚类成分。方法 小大黄根部 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位通过硅胶、LH-20 凝胶、中压柱进行分离纯化, 所得化合物的结构经 MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 进行鉴定。结果 从中分离出 9 个化合物, 分别鉴定为大黄素 (1)、大黄素甲醚 (2)、6-羟基芦荟大黄素 (3)、白藜芦醇 (4)、去氧土大黄苷元 (5)、对羟基苯甲醛 (6)、阿魏酸 (7)、4-羟基-3-甲氧基肉桂酸乙酯 (8)、反式对羟基肉桂酸乙酯 (9)。

结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 小大黄; 根; 酚类

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2016)10-2197-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2016.10.021

Phenols from *Rheum pumilum* roots

WANG Hong-ling^{1,2}, LIANG Wen-juan³, ZHONG Guo-yue^{1,2}, LIANG Jian^{1,2*}

(1. Research Center for the Resourcing of Traditional Chinese Medicine and Minority Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 2. Collaborative Innovation Center for the Modern Technology and Industrial Development of Jiangxi Minority Traditional Medicine, Nanchang 330004, China; 3. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

ABSTRACT: AIM To study the phenols from Tibetan medicine *Rheum pumilum* Maxim roots. **METHODS** The ethyl acetate fraction of 70% ethanol extract of *R. pumilum* roots was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20 and medium-pressure column, then the structures of obtained compounds were identified by MS, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. **RESULTS** Nine compounds were isolated and identified as asemodin (1), physcion (2), citreo-

收稿日期: 2016-04-24

基金项目: 江西省卫生厅项目 (2014A020); 国家自然科学基金 (31660098); 江西中医药大学博士启动基金 (2014BS010)

作者简介: 王洪玲 (1983—), 女, 博士, 讲师, 从事中药民族药药效物质基础研究。E-mail: centurymaomao2008@163.com

* 通信作者: 梁健 (1982—), 男, 博士, 讲师, 从事中药药效物质基础研究。E-mail: ocean719@163.com

rosein (3), resveratrol (4), desoxyrhapontigenin (5), *p*-hydroxybenzaldehyde (6), ferulic acid (7), ethyl ferulate (8), *trans-p*-hydroxyl ethyl cinnamate (9). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Rheum pumilum*; roots; phenols

藏药小大黄 *Rheum pumilum* 为蓼科大黄属多年生草本植物, 主要分布于西藏、青海等地, 具有燥热止痒, 利水通便的功效, 用于治疗水肿、黄水、瘙痒、湿疹等疾病^[1]。前期研究发现, 其水提取物能抑制氧化修饰型低密度脂蛋白诱导的血管平滑肌细胞增生, 以及阻止硫代乙酰胺导致的急性肝细胞损伤作用^[2-3], 但其化学成分研究报道较少, 仅发现了3个蒽醌类化合物^[4]。本实验对小大黄根70%乙醇提取物进行研究, 从中分离得到9个化合物, 均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

Rp-18 薄层板和柱色谱购自德国 Merck 公司; 柱色谱硅胶 (200 ~ 300 目) 和薄层色谱硅胶 GF254 均为烟台江友集团有限公司生产; SephadexLH-20 为瑞典 Pharmacia 公司产品。分析纯甲醇购自西陇化工有限公司; 显色剂为含 12% H₂SO₄ 的乙醇溶液。Bruker DRX-500 型超导核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司, TMS 为内标); API Qstar Pulsar 液相四极杆飞行时间质谱 (美国 AB 公司); SGWR 显微熔点仪 (上海精科实业有限公司)。小大黄于 2013 年 10 月采自西藏昌都, 经江西中医药大学钟国跃研究员鉴定为 *Rheum pumilum* Maxim.。

2 提取与分离

取小大黄 3.2 kg, 粉碎后用 70% 乙醇 (10.0 L) 回流提取 2 次, 每次 2 h, 提取液减压浓缩, 石油醚和乙酸乙酯萃取, 得到石油醚、乙酸乙酯、水部位。乙酸乙酯部位 (92 g) 过硅胶柱层析 (7.5 cm × 55 cm, 800 g), 二氯甲烷-甲醇 (100 : 0 ~ 0 : 100) 洗脱, 得到 7 个组分 Fr. 1 ~ 7。Fr. 3 (36 g) 经硅胶柱层析 (5.0 cm × 24.0 cm, 300 g), 石油醚-丙酮 (85 : 15 ~ 40 : 60) 洗脱, 得 5 个流份 Fr. 3-1 ~ 3-5。Fr. 3-1 (835 mg) 过 LH-20 葡聚糖凝胶 (1.4 cm × 155 cm, 50 g), 再经硅胶柱层析 (1.6 cm × 24.0 cm, 20 g), 二氯甲烷-丙酮 (100 : 1 ~ 80 : 20) 洗脱, 得到化合物 1 (85 mg)、2 (18 mg)、3 (108 mg)。Fr. 3-2 (12.8 g) 过中压制备柱, 甲醇-水 (20 : 80 ~ 0 : 100) 洗脱, 再经 LH-20 葡聚糖凝胶 (1.4 cm × 155 cm, 50 g) 和硅胶柱层析 (2.0 cm × 30.0 cm, 45 g), 二氯甲烷-

丙酮 (100 : 1 ~ 80 : 20) 洗脱, 得到化合物 4 (21 mg)、5 (12 mg)、8 (9 mg)、9 (16 mg)。Fr. 3-3 (2.6 g) 经硅胶柱层析 (2.0 cm × 35 cm, 50 g), 石油醚-丙酮 (80 : 20 ~ 40 : 60) 洗脱, 得到化合物 6 (13 mg)、7 (8 mg)。

3 结构鉴定

大黄素 (化合物 1)^[5]: 黄色粉末, mp 253 ~ 255 °C。ESI-MS: *m/z* 271 [M + H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.55 (1H, s, H-4), 7.17 (1H, s, H-2), 7.10 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-5), 6.57 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-7), 2.43 (3H, s)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 163.2 (C-1), 125.2 (C-2), 149.7 (C-3), 121.8 (C-4), 134.3 (C-4a), 110.0 (C-5), 167.0 (C-6), 109.0 (C-7), 166.2 (C-8), 110.4 (C-8a), 191.5 (C-9), 114.6 (C-9a), 136.6 (C-10a), 182.7 (C-10), 22.2 (-CH₃)。

大黄素甲醚 (化合物 2)^[6]: 橙红色粉末, mp 207 ~ 209 °C。ESI-MS: *m/z* 285 [M + H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.57 (1H, s, H-4), 7.40 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-5), 7.09 (1H, s, H-2), 6.56 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-7), 2.43 (3H, s)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 166.2 (C-1), 121.3 (C-2), 149.6 (C-3), 125.2 (C-4), 134.3 (C-4a), 110.0 (C-5), 163.2 (C-6), 109.0 (C-7), 167.0 (C-8), 110.4 (C-8a), 191.5 (C-9), 114.6 (C-9a), 182.7 (C-10), 136.6 (C-10a), 22.2 (-CH₃), 58.2 (6-OCH₃)。

6-羟基芦荟大黄素 (化合物 3)^[7]: 橙色粉末, mp 256 ~ 258 °C。ESI-MS: *m/z* 285 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.71 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-4), 7.26 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-5), 7.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.57 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-7), 4.48 (2H, s, -CH₂OH)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 163.4 (C-1), 118.4 (C-2), 153.5 (C-3), 122.1 (C-4), 134.6 (C-4a), 110.4 (C-5), 167.1 (C-6), 109.1 (C-7), 166.4 (C-8), 110.1 (C-8a), 191.6 (C-9), 115.6 (C-9a), 182.7 (C-10), 136.7 (C-10a), 64.5 (-CH₂OH)。

白藜芦醇(化合物4)^[8]: 白色粉末, mp 266~268℃。ESI-MS: m/z 227 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.34 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.96 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-8), 6.79 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-7), 6.75 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2, 6), 6.15 (1H, t, $J=2.0$ Hz, H-4)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 141.3 (C-1), 105.7 (C-2, 6), 159.6 (C-3, 5), 102.6 (C-4), 127.0 (C-7), 129.4 (C-8), 130.4 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 158.4 (C-4')。

去氧土大黄苷元(化合物5)^[9]: 淡黄色粉末, mp 182~184℃。ESI-MS: m/z 241 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.34 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-8), 6.82 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-7), 6.79 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.51 (2H, d, $J=2.2$ Hz, H-2, 6), 6.25 (1H, t, $J=2.2$ Hz, H-4), 3.67 (3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 141.4 (C-1), 106.1 (C-2, 6), 159.6 (C-3, 5), 102.9 (C-4), 127.6 (C-7), 129.3 (C-8), 131.4 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 159.6 (C-4')。

对羟基苯甲醛(化合物6)^[10]: 白色粉末, mp 115~117℃。ESI-MS: m/z 123 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 9.73 (1H, s, -CHO), 7.75 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3, 5)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 130.2 (C-1), 133.5 (C-2, 6), 116.9 (C-3, 5), 166.8 (C-4), 193.1 (C-7)。

阿魏酸(化合物7)^[11]: 白色粉末, mp 171~173℃。ESI-MS: m/z 193 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.58 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.14 (1H, dd, $J=8.7, 1.8$ Hz, H-6), 7.04 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5), 6.29 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 3.86 (3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.8 (C-1), 111.6 (C-2), 149.3 (C-3), 150.4 (C-4), 115.8 (C-5), 124.0 (C-6), 146.9 (C-7), 116.5 (C-8), 171.1 (C-9)。

4-羟基-3-甲氧基肉桂酸乙酯(化合物8)^[10]: 白色粉末, mp 37~38℃。ESI-MS: m/z 221 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.58 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.16 (1H, d, $J=1.8$ Hz,

H-2), 7.05 (1H, dd, $J=8.2, 1.8$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.34 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 4.21 (2H, q, $J=7.1$ Hz, H-11), 3.88 (3H, s, -OCH₃), 1.30 (3H, t, $J=7.1$ Hz, H-12)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.7 (C-1), 115.6 (C-2), 149.4 (C-3), 146.8 (C-4), 116.4 (C-5), 124.0 (C-6), 146.6 (C-7), 111.6 (C-8), 169.3 (C-9), 61.4 (C-10), 15.2 (C-11), 56.4 (-OCH₃)。

反式对羟基肉桂酸乙酯(化合物9)^[12]: 白色粉末, mp 151~153℃。ESI-MS: m/z 191 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.58 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.42 (2H, $J=8.6$ Hz, H-2, 6), 6.79 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-3, 5), 6.29 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 4.20 (2H, q, $J=7.2$ Hz, H-11), 1.29 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-12)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.2 (C-1), 131.1 (C-2, 6), 116.8 (C-3, 5), 161.2 (C-4), 146.6 (C-7), 115.3 (C-8), 169.4 (C-9), 61.4 (C-10), 14.8 (C-11)。

4 讨论

查阅文献发现, 蓼科植物化学成分主要为蒽醌类和黄酮类, 此外还有一些鞣质、蔗糖、生物碱等^[13], 其中大黄属植物主要成分包括蒽醌、蒽酮、二苯乙烯类等^[14-15]。本研究从蓼科大黄属植物小大黄中分离得到9个化合物, 包括3个蒽醌类和2个苯乙醇苷类, 这与大黄属植物化学成分相似。蒽醌类成分大黄素具有抗肿瘤、抗炎、镇痛、保肝利胆、抗痛风等功效^[15-16], 而以白藜芦醇为代表的二苯乙烯类化合物具有抗肿瘤、保护心血管、抗氧化、保肝、抗痛风^[17-20]等作用, 这些成分的发现在为后期小大黄的药效评价以及资源利用开发提供了一定的科学依据。

参考文献:

- [1] 罗达尚. 新修晶珠本草[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2004: 219.
- [2] 郑俊华, 张立力, 楼之岑. 大黄属植物化学成分分析[J]. 北京医科大学学报, 1991, 23(1): 51-53.
- [3] 戴晓明, 吴慧平, 陈亮, 等. 小大黄对 ox-LDL 诱导血管平滑肌细胞增生的影响[J]. 中国中医药科技, 2007, 14(5): 345-347.
- [4] 王索安, 完德才让, 李跃华, 等. 小大黄对药物性损伤影响的实验研究[J]. 江苏中医药, 2003, 24(1): 51-53.
- [5] 高淑红, 苏珍枝, 吴士杰, 等. 制首乌化学成分研究[J].

- 时珍国医国药, 2013, 24(3): 543-545.
- [6] 范积平, 张贞良. 皱叶酸模化学成分研究[J]. 中药材, 2009, 32(12): 1836-1840.
- [7] 秦春梅, 梁恒兴. 中药羊蹄的化学成分[J]. 中国现代药物应用, 2013, 7(1): 1-2.
- [8] 吴新星, 黄日明, 徐志防, 等. 广东蛇葡萄的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(11): 1771-1774.
- [9] 王爱芹, 李军林, 吴祖泽. 华北大黄中蒽类成分的研究[J]. 中草药, 2001, 32(10): 878-880.
- [10] 周惠燕, 章辉, 李士敏. 竹叶化学成分研究 I[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(24): 1933-1934.
- [11] 李娟, 李玮琦, 郑萍, 等. 多枝怪柳的酚酸类化学成分[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(11): 2047-2050.
- [12] 杜文鹏, 徐彭, 刘波, 等. 毛竹笋化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2015, 46(3): 334-338.
- [13] 张文根, 杨赛钢, 李波, 等. 中国寥科植物化学成分研究进展[J]. 现代生物医学进展, 2008, 8(2): 393-396.
- [14] 南海江, 许旭东, 陈士林, 等. 大黄属植物研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 690-701.
- [15] 董松林, 张勇, 李彩霞, 等. 大黄属植物研究进展[J]. 中兽医医学杂志, 2011, 30(2): 22-25.
- [16] 田财军, 宋绍亮. 痛风从内毒论治的临床研究[J]. 山东中医药大学学报, 2002, 26(5): 369-374.
- [17] 韩晶晶, 刘炜, 毕玉平. 白藜芦醇的研究进展[J]. 生物工程学报, 2008, 24(11): 1851-1859.
- [18] 黎永胜, 文军. 白藜芦醇的药理作用研究进展[J]. 医学综述, 2008, 14(3): 469-471.
- [19] 程建蕊, 王振月, 胡凤, 等. 白藜芦醇在植物中的分布及其生物活性研究进展[J]. 世界科学技术: 中医药现代化, 2007, 9(5): 91-96.
- [20] 王鹏, 丁慧, 孙晓方, 等. 白藜芦醇对急性痛风性关节炎大鼠的影响 (英文) [J]. 现代生物医学进展, 2014, 14(15): 2871-2874.

黄根蒽醌类化学成分的研究

赵飒娜^{1,2}, 王春香^{1,2}, 张小平^{1*}, 陈涛^{2*}

(1. 安徽师范大学生命科学学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 深圳市中国科学院仙湖植物园亚热带植物多样性重点实验室, 广东 深圳 518004)

摘要: 目的 研究黄根 *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan 乙醇提取物中的蒽醌类化学成分。方法 应用硅胶、反相和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离纯化, 根据波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 7-羟基-1, 2-二甲氧基-6-甲基蒽醌 (1)、1, 3, 8-三羟基-7-甲氧基-2-甲基蒽醌 (2)、3-羟基-1-甲氧基-2-羟甲基蒽醌 (3)、2-羟基-4, 6, 7-三甲氧基-3-甲基蒽醌 (4)、3 α , 5-二羟基-6, 7-二甲氧基-2 β -甲基-1, 2, 3, 4-四氢蒽醌 (5)、1, 3-二羟基-5, 6-二甲氧基-2-甲基蒽醌 (6)、3-羟基-1-甲氧基-2-甲基蒽醌 (7)、3 α -羟基-5, 6-二甲氧基-2 β -甲基-1, 2, 3, 4-四氢蒽醌 (8)。结论 化合物 1~4 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 黄根; 蒽醌; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2016)10-2200-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2016.10.022

Anthraquinones from *Prismatomeris connata*

ZHAO Sa-na^{1,2}, WANG Chun-xiang^{1,2}, ZHANG Xiao-ping^{1*}, CHEN Tao^{2*}

(1. School of Life Sciences, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China; 2. Key Laboratory of South Subtropical Plant Diversity, Fairy Lake

收稿日期: 2015-11-27

基金项目: 深圳市生物产业发展专项资金资助项目 (JC201104210142A); 现代古生物和地层学国家重点实验室开放课题基金资助项目 (143115); 深圳市城市管理局科技项目 (2007)

作者简介: 赵飒娜 (1991—), 女, 硕士生, 研究方向为植物化学。Tel: 15889536152, E-mail: 1315632178@qq.com

* 通信作者: 张小平 (1956—), 男, 博士, 教授, 研究方向为植物系统进化。Tel: 13956190576, E-mail: pinghengxu@sina.com.cn

陈涛 (1963—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为植物资源与开发。Tel: 13509617099, E-mail: 1606338987@qq.com

网络出版日期: 2016-01-18

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/31.3168.R.20160118.0915.002.html>