

戟叶酸模乙酸乙酯部位化学成分研究

张兰胜¹, 程永现², 刘光明¹

(1. 大理学院 药学院, 云南 大理 671000; 2. 中国科学院 昆明植物研究所植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

摘要:目的 研究戟叶酸模的化学成分。方法 戟叶酸模的乙醇萃取物采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等方法对化学成分进行分离及纯化 根据化合物理化性质及波谱数据鉴定其结构。结果 分离得到 12 个化合物, 分别为大黄酚(1) 大黄素(2) 大黄酸(3) 酸模素(4) 大黄素甲醚(5) 槲皮素(6) 山柰酚(7) 白藜芦醇(8) β -羟基芦荟大黄素(9) 蒲公英甾醇乙酸酯(10) 没食子酸(11) 没食子酸甲酯(12)。结论 化合物 10 和 12 为首次从酸模属植物中分离得到, 化合物 3 4 6 7 8 9 11 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 戟叶酸模; 蒽醌; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2012)05-0892-04

Chemical constituents of the ethyl acetate extract from *Rumex hastatus* D. Don

ZHANG Lan-sheng¹, CHENG Yong-xian², LIU Guang-ming¹

(1. School of Pharmacy, Dali College, Dali 671000, China; 2. Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents of *Rumex hastatus* D. Don. **METHODS** Isolation and purification from ethanol extract of *Rumex hastatus* D. Don were carried out on the column chromatography of silica gel and Sephadex LH-20. Their structures were elucidated on basis of physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Twelve compounds were isolated and identified as chrysophanol (1), emodin (2), rhein (3), nepodin (4), physcion (5), quercetin (6), kaempferol (7), resveratrol (8), citreorosein (9), taraxasterol acetate (10), gallic acid (11), methyl gallate (12). **CONCLUSION** Compounds 10 and 12 were isolated from the *Rumex* plants for the first time. Compounds 3, 4, 6, 7, 8, 9 and 11 were isolated from this plant for the first time. **KEY WORDS:** *Rumex hastatus* D. Don; anthraquinone; chemical constituents

戟叶酸模 *Rumex hastatus* D. Don 是蓼科酸模属的植物, 又名大酸模、草麻黄、土麻黄、土大黄、川滇酸模。主产于云南、四川、贵州及西藏等地。具有发汗解表、祛风除湿、止咳、止血等功效, 主治感冒、头痛、风湿关节痛、哮喘、跌打损伤等症^[1]。酸模属植物的主要化学成分有蒽醌、黄酮、萘和二苯乙烯类化合物^[2]。国内外对戟叶酸模的化学成分研究不多, 所以很有必要对其进行系统的研究。本实验对戟叶酸模 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位进行了化学成分研究, 从中分离得到 12 个化合物。

1 仪器与试剂

XRC-1 型显微熔点仪(四川大学科学仪器厂生产, 温度未校正); VG Auto Spec-3000 型质谱仪;

Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振波谱仪, 以 TMS 为内标; 柱色谱硅胶(200~300目)和薄层色谱硅胶 GF254 均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 公司产品; 实验用试剂均为分析纯。

戟叶酸模采自云南省昆明市郊松花坝, 由中国科学院昆明植物所彭华研究员鉴定为 *Rumex hastatus* D. Don 植物标本(No. CHYX0184)存放于昆明植物所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取分离

干燥戟叶酸模 8 kg 经粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 提取液减压浓缩得到粗提取物

收稿日期: 2011-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(20972165); 云南省教育厅资助项目(2011C124)

作者简介: 张兰胜(1978—)男, 硕士, 研究方向: 天然药物研究。Tel(0872)2219958, E-mail: zslj0888@yahoo.com.cn

(574 g)。粗提取物加水混悬后依次用等量的石油醚、乙酸乙酯和正丁醇各萃取3次,分别减压回收得石油醚部位(102 g)、乙酸乙酯部位(219 g)和正丁醇部位(181 g)。取其中乙酸乙酯部位经硅胶柱色谱反复分离,经石油醚-乙酸乙酯、三氯甲烷-甲醇等系统梯度洗脱,经 Sephadex LH-20 柱色谱和重结晶纯化得到化合物1(71 mg)、化合物2(20 mg)、化合物3(35 mg)、化合物4(27 mg)、化合物5(47 mg)、化合物6(85 mg)、化合物7(13 mg)、化合物8(39 mg)、化合物9(25 mg)、化合物10(15 mg)、化合物11(21 mg)和化合物12(50 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:黄色针状结晶(三氯甲烷), mp 196 °C; EI-MS m/z 254 $[M]^+$ 。 1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.86 (1H, dd, $J = 7.4$ Hz, 1.4 Hz, H-5), 7.67 (1H, dd, $J = 8.4$ Hz, 7.4 Hz, H-6), 7.60 (1H, br s, H-4), 7.42 (1H, dd, $J = 8.4$ Hz, 1.4 Hz, H-7), 7.27 (1H, br s, H-2), 2.48 (3H, s, Me-3); ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 186.6 (C-9), 181.5 (C-10), 163.3 (C-1), 161.5 (C-8), 149.1 (C-3), 137.3 (C-6), 133.3 (C-10a), 133.0 (C-4a), 124.0 (C-2), 122.6 (C-7), 120.5 (C-4), 119.3 (C-5), 115.8 (C-8a), 113.7 (C-9a), 21.6 (Me-3)。以上数据与文献[3]对照,确定化合物1为大黄酚(chrysophanol)。

化合物2:黄色针状结晶(三氯甲烷), mp 255 °C; EI-MS m/z 270 $[M]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.03 (1H, s, OH-1), 11.96 (1H, s, OH-8), 11.38 (1H, s, OH-6), 7.40 (1H, br s, H-4), 7.09 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-5), 7.04 (1H, br s, H-2), 6.54 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-7), 2.36 (3H, br s, Me-3); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 189.5 (C-9), 181.2 (C-10), 165.5 (C-6), 164.4 (C-1), 161.4 (C-8), 148.1 (C-3), 134.9 (C-10a), 132.7 (C-4a), 124.0 (C-2), 120.4 (C-4), 113.2 (C-9a), 108.8 (C-8a), 108.7 (C-5), 107.8 (C-7), 21.5 (Me-3)。以上数据与文献[3]对照,确定化合物2为大黄素(emodin)。

化合物3:黄色针状结晶(三氯甲烷), mp 321 °C; EI-MS m/z 284 $[M]^+$ 。 1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 11.88 (1H, br s, H-COOH), 8.11 (1H, s, H-2), 7.83 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-7), 7.77 (1H, s, H-4), 7.72 (1H, m, H-6), 7.39 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ :

181.3 (C-9), 181.0 (C-10), 165.4 (C-COOH), 161.4 (C-8), 161.1 (C-1), 138.0 (C-3), 137.5 (C-6), 133.8 (C-10a), 133.2 (C-4a), 124.6 (C-7), 124.1 (C-4), 119.4 (C-5), 118.8 (C-2), 118.6 (C-9a), 116.2 (C-8a)。以上数据与文献[4]对照,确定化合物3为大黄素(rhein)。

化合物4:黄色针状结晶(三氯甲烷), mp 164 °C; EI-MS m/z 216 $[M]^+$ 。 1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.38 (1H, dd, $J = 8.0$ Hz, 8.0 Hz, H-6), 7.26 (1H, br d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.91 (1H, s, H-4), 6.55 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 2.55 (3H, s, H-COCH₃), 2.46 (3H, s, Me-3); ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 204.5 (C-COCH₃), 154.3 (C-8), 152.8 (C-1), 136.3 (C-3), 133.1 (C-10), 128.6 (C-6), 123.1 (C-2), 119.1 (C-5), 118.7 (C-4), 112.6 (C-9), 108.5 (C-7), 32.2 (C-COCH₃), 19.8 (Me-3)。以上数据与文献[5]对照,确定化合物4为酸模素(nepodin)。

化合物5:橙红色针状结晶(乙酸乙酯), mp 201 °C; EI-MS m/z 284 $[M]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.18 (1H, s, OH-1), 11.99 (1H, s, OH-8), 7.58 (1H, br s, H-4), 7.31 (1H, s, $J = 2.4$ Hz, H-5), 7.06 (1H, br s, H-2), 6.67 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 3.93 (3H, s, H-OCH₃), 2.44 (3H, s, Me-3); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 191.4 (C-9), 181.2 (C-10), 166.3 (C-6), 164.8 (C-1), 162.1 (C-8), 148.0 (C-3), 135.0 (C-10a), 133.0 (C-4a), 124.0 (C-4), 120.6 (C-2), 113.3 (C-9a), 110.0 (C-8a), 107.7 (C-5), 106.3 (C-7), 56.0 (C-OCH₃), 21.5 (Me-3)。以上数据与文献[6]对照,确定化合物5为大黄素甲醚(physcion)。

化合物6:黄色针状结晶(甲醇), mp 315 °C; EI-MS m/z 302 $[M]^+$ 。 1H -NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.80 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.70 (1H, dd, $J = 8.4$ Hz, 2.1 Hz, H-6'), 7.01 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.53 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.28 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 178.6 (C-4), 166.2 (C-7), 160.8 (C-5), 157.8 (C-9), 148.4 (C-4'), 147.0 (C-2), 145.7 (C-3'), 136.2 (C-3), 123.6 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.6 (C-2'), 104.1 (C-10), 99.2 (C-6), 94.5 (C-8)。以上数

据与文献[7]对照,确定化合物6为槲皮素(querce-
tin)。

化合物7:黄色针状结晶(甲醇),mp 276 °C;
EI-MS m/z 286 $[M]^+$ 。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz)
δ: 8.01 (2H, d, J = 7.6 Hz, H-2', 6'), 6.90
(2H, d, J = 7.6 Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, J
= 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-
6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 178.8 (C-4),
165.9 (C-7), 160.6 (C-9), 159.1 (C-4'), 156.1
(C-5), 146.8 (C-2), 133.6 (C-3), 130.2 (C-2',
6'), 121.6 (C-4'), 115.6 (C-3', 5'), 103.1 (C-
10), 99.2 (C-6), 93.5 (C-8)。以上数据与文献
[7]对照,确定化合物7为山柰酚(kaempferol)。

化合物8:白色针状结晶(丙酮),mp 254 °C;
EI-MS m/z 228 $[M]^+$ 。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz)
δ: 7.22 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-2', 6'), 6.98
(1H, d, J = 16.3 Hz, H-β), 6.87 (1H, d, J =
16.3 Hz, H-α), 6.73 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-3',
5'), 6.45 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-2, 6), 6.12
(1H, dd, J = 2.0 Hz, 2.0 Hz, H-4); ¹³C-NMR
(CD₃OD, 100 MHz) δ: 159.4 (C-3, 5), 158.1 (C-
4'), 139.3 (C-1), 130.5 (C-4'), 129.6 (C-β),
128.8 (C-2', 6'), 127.1 (C-α), 115.5 (C-3',
5'), 104.8 (C-2, 6), 102.7 (C-4)。以上数据与文
献[8]对照,确定化合物8为白藜芦醇(resveratrol)。

化合物9:桔黄色针状结晶(乙酸乙酯),mp 278
°C; EI-MS m/z 286 $[M]^+$ 。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400
MHz) δ: 7.72 (1H, br s, H-5), 7.31 (1H, br s,
H-7), 7.26 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-4), 6.64
(1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 4.56 (2H, br s,
CH₂OH); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 181.8
(C-9), 181.0 (C-10), 165.8 (C-6), 164.6 (C-
8), 161.1 (C-1), 152.9 (C-3), 135.1 (C-10a),
132.9 (C-4a), 120.6 (C-4), 117.2 (C-2), 114.0
(C-9a), 109.1 (C-5), 108.9 (C-8a), 108.0 (C-
7), 62.1 (C-CH₂OH)。以上数据与文献[9]对照,
确定化合物9为6-羟基芦荟大黄素(citreorosein)。

化合物10:白色粉末(乙酸乙酯),mp 238 °C;
EI-MS m/z 468 $[M]^+$ 。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)
δ: 4.58 (2H, m, H-30), 4.46 (1H, dd, J = 10.3
Hz, 6.0 Hz, H-3α), 2.02 (3H, s, CH₃CO), 1.00
(3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-28), 0.90 (3H,
s, H-27), 0.85 (3H, s, H-26), 0.84 (3H, s, H-
25), 0.83 (3H, s, H-24), 0.82 (3H, s, H-23);

¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 171.0 (C = O),
154.6 (C-20), 107.1 (C-30), 80.9 (C-3), 55.4
(C-5), 50.3 (C-9), 48.6 (C-18), 42.0 (C-14),
41.2 (C-8), 39.3 (C-13), 39.1 (C-19), 38.8 (C-
1), 38.5 (C-22), 38.4 (C-4), 38.3 (C-16), 38.2
(C-10), 34.0 (C-17), 33.9 (C-7), 27.9 (C-23),
27.1 (C-12), 26.6 (C-15), 25.6 (C-21), 25.5
(C-29), 23.7 (C-2), 21.4 (C-11), 21.3
(CH₃CO), 19.5 (C-28), 18.1 (C-6), 16.5 (C-
25), 16.3 (C-26), 15.8 (C-24), 14.8 (C-27)。
以上数据与文献[10]对照,确定化合物10为蒲公英
甾醇乙酸酯(taraxasterol acetate)。

化合物11:无色针状结晶(甲醇),mp 252 °C;
EI-MS m/z 170 $[M]^+$ 。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz)
δ: 7.41 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100
MHz) δ: 167.6 (C-7), 145.1 (C-3, 5), 137.7 (C-
4), 121.2 (C-1), 109.1 (C-2, 6)。以上数据与文
献[11]对照,确定化合物11为没食子酸(gallic
acid)。

化合物12:无色针状结晶(甲醇),mp 202 °C;
EI-MS m/z 184 $[M]^+$ 。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz)
δ: 7.11 (2H, s, H-2, 6), 3.82 (3H, s, H-
COOCH₃); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 169.6
(C-COOCH₃), 147.1 (C-3, 5), 140.2 (C-4),
122.1 (C-1), 110.6 (C-2, 6), 52.8 (C-OCH₃)。
以上数据与文献[11]对照,确定化合物12为没食
子酸甲酯(methyl gallate)。

参考文献:

- [1] 吴征镒. 西藏植物志: 第1卷[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 603.
- [2] 何丽一, 陈碧珠, 肖培根. 酸模属中草药的调查鉴定与成分分析[J]. 药学学报, 1981, 16(4): 289.
- [3] 苏跃增, 高黎明, 郑旭东, 等. 巴天酸模中的蒽醌类化合物[J]. 西北师范大学学报, 2000, 36(3): 47.
- [4] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2000: 97.
- [5] Atsuyoshi N, Kohji K, Hiromu R, et al. Antioxidizing component, musizin, in *Rumex japonicus* Houtt [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, 68(10): 735.
- [6] 郑水庆, 陈万生, 陶朝阳, 等. 中药羊蹄化学成分的研究(1) [J]. 第二军医大学学报, 2000, 21(10): 910.
- [7] 和 蕾, 史琪荣, 张卫东, 等. 芫花条中抗炎活性成分[J]. 第二军医大学学报, 2008, 29(10): 1221.
- [8] Setyi M L, Taneja S C, Agarwal S G, et al. Isoflavones and stilbenes from *Juniperus macrospoda* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(8): 1831.

- [9] 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.
- [10] Reynolds W F, Mclean S, Poplawski J. Total assignment of ^{13}C and ^1H spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR: an investigation of the potential utility of ^1H chemical shifts in structural investigations of complex natural products[J]. *Tetrahedron*, 1986, 42(13): 3419.
- [11] 李 宁,李 铎,冯志国,等. 刀豆的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2007,24(11): 676.

HPLC-ELSD 法分析酸枣果中的白桦脂酸和熊果酸

孙延芳¹, 梁宗锁^{2*}, 刘文婷², 聂小妮²

(1. 辽宁工程技术大学 理学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 西北农林科技大学 生命学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 目的 采用高效液相蒸发光检测器法对 10 个地区的野生酸枣果中的白桦脂酸和熊果酸进行研究。方法 Waters SunFire 色谱柱(250 mm×4.6 mm 5 μm); 流动相 A 为乙腈, B 为 0.3% 乙酸水溶液(pH 2.8); 洗脱程序为 20% A (0 min) -30% A (10 min) -60% A (20 min) -100% A (50 min)。ELSD-UM 6000 蒸发光检测器, 数据采集为 Trisep-2003 软件。结果 10 个地区酸枣果白桦脂酸质量分数范围为(3.97±0.04)~(7.35±0.18) mg/g, 熊果酸质量分数范围为(5.73±0.23)~(9.92±0.27) mg/g。聚类分析表明样品 4、5、7、10、6、8、9 有别于其他样品, 归为一类。结论 本研究可为野生酸枣资源开发利用提供质量评价的依据。

关键词: 酸枣; 聚类分析; 白桦脂酸; 熊果酸

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2012)05-0895-04

Analysis of betulinic acid and ursolic acid in *Ziziphi spinosae Fructus* by HPLC-ELSD

SUN Yan-fang¹, LIANG Zong-suo^{2*}, LIU Wen-ting², NIE Xiao-ni²

(1. College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. College of Life Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

KEY WORDS: *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou; Hierarchical cluster analysis (HCA); betulinic acid; ursolic acid

酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou, 别名山枣、野枣、棘、葛针等, 英文名 sour jujube 或 wild jujube, 鼠李科 Rhamnaceae 枣属 *Ziziphus* 植物^[1]。种仁(酸枣仁)为传统的名贵中药材^[2]; 果实为核果, 大多为圆形和椭圆形, 成熟后变为红色或紫红色, 气味酸甜^[3]。中医典籍《神农本草经》记载“酸枣”味酸, 平。主治心腹寒热邪结气, 四肢酸疼, 湿痹。久服安五脏, 轻身延年” , 具有很大的药用价值。酸枣被证明具有防病抗衰老与养颜益寿的作用, 常喝酸枣汁则可以益气健脾、改善

肤色^[4]; 因此, 酸枣是一种重要的野生果树和药用植物资源, 具有很大的开发潜能。

近年来, 三萜类化合物(熊果酸、齐墩果酸、白桦脂酸和白桦脂醇等)因其具有抗炎、抗菌、抗癌、抗糖尿病、抗溃疡、降低血糖等多种药理学活性受到了广泛的关注^[5-7]。目前分析三萜类化合物方法主要有高效液相色谱法匹配紫外光检测器, 由于三萜类化合物紫外吸收极弱, 很难用紫外检测器进行检测, 更不利于有效成分的测定^[8]。蒸发光散射检测器(ELSD)是一种新型的质量检测器, 对不易挥发和没有紫外吸收的化合物都能进行很好的检测, 且检

收稿日期: 2011-06-13

基金项目: 中国科学院知识创新项目(KZCX2-XB2-05-01); 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2008BAD98B08)

作者简介: 孙延芳(1979—), 女, 博士, 讲师, 主要从事药用植物天然活性成分研究。Tel: 18804186655, E-mail: katherineyfs@gmail.com

* 通信作者: 梁宗锁, 教授, 博士生导师, 主要从事中草药规范化栽培理论与技术研究。