

丹皮的化学成分研究

吴少华, 马云保, 罗晓东*, 郝小江, 吴大刚

(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 研究中药丹皮 *Paeonia suffruticosa* 的化学成分。方法 利用反复硅胶柱层析进行分离纯化, 通过波谱分析鉴定化合物结构。结果 分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为白桦脂酸(betulinic acid, I), 白桦脂醇(betulin, II), 齐墩果酸(oleanolic acid, III), 3 β , 23-dihydroxy-30-norolean-12, 20(29)-dien-28-oic acid (IV), 芍药苷元(paeoniflorigenone, V), 3-O-methylpaeonisuffral (VI), 牡丹酚(paeonol, VII), 6-羟基香豆素(6-hydroxycoumarin, VIII)和没食子酸(gallic acid, IX)。结论 化合物 I ~ IV 和 VIII 为首次从该植物中分离得到。

关键词:丹皮; 芍药科; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)08-0679-02

Studies on chemical constituents in root bark of *Paeonia suffruticosa*

WU Shao-hua, MA Yun-bao, LUO Xiao-dong, HAO Xiao-jiang, WU Da-gang

(Key Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents in the root bark of *Paeonia suffruticosa* Andr. **Methods** The constituents were isolated repeatedly on silica gel column chromatography and their structures were identified by spectral and chemical analysis. **Results** Nine compounds were isolated and identified as betulinic acid (I), betulin (II), oleanolic acid (III), 3 β , 23-dihydroxy-30-norolean-12, 20(29)-dien-28-oic acid (IV), paeoniflorigenone (V), 3-O-methylpaeonisuffral (VI), paeonol (VII), 6-hydroxycoumarin (VIII), and gallic acid (IX). **Conclusion** Compounds I - IV, VIII are obtained from this plant for the first time.

Key words: the root bark of *Paeonia suffruticosa* Andr.; Paeoniaceae; chemical constituents

丹皮是芍药科植物牡丹 *Paeonia suffruticosa* Andr. 的根皮。牡丹始载于《神农本草经》中品, 全国各地均有栽培。丹皮味辛、苦, 性凉, 有清热、凉血、和血、消瘀的功能, 治热入血分, 吐血, 阑尾炎初起, 跌打损伤等。近代药理学证明, 丹皮有抗凝血、降压、抗炎、抑制中枢神经系统等功能^[1]。我们从该植物的乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 其中化合物 I ~ IV 和 VIII 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用四川大学科仪厂生产的 XRC-1 型显微熔点仪测定, 温度计未校准; UV 光谱使用日本岛津 UV-210A 仪测定; IR 光谱在 Bio-Rad FTS-135 红外光谱仪上测定; 核磁共振谱用 Bruker AM-400 型超导核磁共振仪测定, TMS 为内标; 质谱由 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定。薄层层析硅胶和柱

层析硅胶均为青岛海洋化工厂出品。植物样品采购于云南省药材市场。

2 提取与分离

丹皮干重 5 kg, 粉碎后用 95% 工业乙醇冷浸 3 次, 过滤, 回收乙醇, 将浓缩的提取物溶于水, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 萃取液浓缩得到浸膏 120 g, 经硅胶柱层析(200~300 目, 1.5 kg), 以氯仿-丙酮溶剂系统梯度洗脱得到 10 个组分。各组分再经反复硅胶柱层析, 分离得到化合物 I (15 mg), II (20 mg), III (23 mg), IV (13 mg), V (35 mg), VI (15 mg), VII (56 mg), VIII (18 mg), IX (42 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 无色针状结晶(丙酮); mp 290 °C ~ 292 °C; 分子式: C₃₀H₄₈O₃; IR, ¹H NMR, EI-MS 数据与文献^[2,3]对照一致, 确定该化合物为白桦脂酸。

收稿日期: 2001-06-19

基金项目: 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室基金

作者简介: 吴少华(1975-), 女, 云南昆明人, 理学博士, 现在中国科学院昆明植物研究所工作。主要从事天然产物化学研究。

E-mail: shwu123@163.net

* 通讯作者

化合物 I: 无色针状结晶(丙酮); mp 248 °C ~ 250 °C; 分子式: $C_{30}H_{50}O_2$; IR, 1H NMR, EI-MS 数据与文献^[2,3]对照一致, 确定该化合物为白桦脂醇。

化合物 III: 无色针状结晶(丙酮); mp 202 °C ~ 204 °C; 分子式: $C_{30}H_{48}O_3$; IR, 1H NMR, EI-MS 数据与文献^[2,3]对照一致, 确定该化合物为齐墩果酸。

化合物 IV: 无色针状结晶(丙酮); mp 241 °C ~ 243 °C; 分子式: $C_{29}H_{44}O_4$; IR, 1H NMR, EI-MS 数据与文献^[2,3]对照一致, 确定该化合物为 3 β , 23-dihydroxy-30-norolean-12, 20(29)-dien-28-oic acid。

化合物 V: 无色油状物; 分子式: $C_{17}H_{18}O_6$; UV, IR, 1H NMR, EI-MS 数据与文献^[4]对照一致, 确定该化合物为芍药苷元。

化合物 VI: 无色油状物; 分子式: $C_{11}H_{16}O_5$; IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, EI-MS 数据与文献^[5]对照一致, 确定该化合物为 3-O-methylpaeonisuffral。

化合物 VII: 无色油状物; 分子式: $C_9H_{10}O_3$; 1H , ^{13}C NMR, EI-MS 数据与文献^[6]对照一致, 确定该化合物为牡丹酚。

化合物 VIII: 黄色针状结晶(丙酮); mp 218 °C ~ 220 °C; 分子式: $C_9H_6O_3$; IR, 1H , ^{13}C NMR, EI-MS 数据与文献^[7]对照一致, 确定该化合物为 6-羟基香豆素。

化合物 IX: 无色针状结晶(丙酮); mp 247 °C ~ 249 °C; 分子式: $C_7H_6O_5$; UV, IR, 1H , ^{13}C NMR, EI-MS 数据与文献^[8]对照一致, 确定该化合物为没食子酸。

化合物 I ~ IV 的 ^{13}C NMR 数据见表 1。

致谢: 本实验室仪器组测定所有光谱数据。

参考文献:

- [1] 吴征镒. 新华本草纲要[M]. 第一册. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [2] Ikuta A, Itokawa H. Triterpenoids of *Paeonia japonica* callus tissue [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2813-2815.
- [3] Kamiya K, Yoshioka K, Saiki Y, et al. Triterpenoids and flavonoids from *Paeonia lactiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(1): 141-144.

表 1 化合物 I ~ IV 的 ^{13}C NMR 数据 (100 MHz, C_5D_5N)

碳位	I	II	III	IV
1	39.4 t	38.8 t	38.9 t	38.9 t
2	28.3 t	27.5 t	28.2 t	27.7 t
3	78.3 d	79.0 d	78.0 d	73.8 d
4	39.5 s	38.9 s	39.2 s	43.0 s
5	56.0 d	55.4 d	55.7 d	48.9 d
6	18.8 t	18.4 t	18.7 t	18.7 t
7	34.9 t	34.4 t	33.1 t	33.1 t
8	41.2 s	41.0 s	39.7 s	39.9 s
9	51.0 d	50.5 d	48.0 d	48.3 d
10	37.6 s	37.3 s	37.3 s	37.4 s
11	21.3 t	20.9 t	23.6 t	23.9 t
12	26.2 t	25.4 t	122.4 d	122.7 d
13	38.7 d	37.4 d	144.7 s	144.9 s
14	42.9 s	42.8 s	42.1 s	42.4 s
15	31.3 t	27.2 t	28.2 t	28.5 t
16	32.9 t	29.3 t	23.6 t	23.9 t
17	56.7 s	47.9 s	46.5 s	46.8 s
18	47.8 d	47.9 d	41.9 d	48.1 d
19	49.9 d	48.9 d	46.4 t	42.2 t
20	151.4 s	150.5 s	30.8 s	150.1 s
21	30.3 t	29.9 t	34.1 t	30.5 t
22	37.7 t	34.0 t	33.1 t	38.5 t
23	28.7 q	28.0 q	28.6 q	68.3 t
24	16.3 q	15.4 q	16.3 q	13.1 q
25	16.4 q	16.1 q	15.4 q	16.1 q
26	16.4 q	16.1 q	17.3 q	17.6 q
27	14.9 q	14.8 q	26.0 q	26.3 q
28	178.8 s	60.7 t	179.9 s	180.3 s
29	109.9 t	109.7 t	33.1 q	108.4 t
30	19.5 q	19.1 q	23.6 q	

- [4] Shimizu M, Hayashi T, Morita N, et al. The structure of paeoniflorigenone, a new monoterpenes isolated from *Paeoniae Radix* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(2): 577-583.
- [5] Yoshikawa M, Hayashi E, Kawaguchi A, et al. Absolute stereostructures of paeonisuffrone and paeonisuffral, two new labile monoterpenes, from Chinese Moutan Cortex [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(3): 630-632.
- [6] Patra A, Ghosh G, Sengupta P K, et al. Carbon-13NMR spectral studies on chalcones and acetophenones [J]. *Magn Reson Chem*, 1987, 25: 734-742.
- [7] Cussans N J, Huckerby T N. Carbon-13NMR spectroscopy of heterocyclic compounds-IV [J]. *Tetrahedron*, 1975, 31: 2719-2726.
- [8] 王曙, 王锋鹏. 大花红景天化学成分的研究[J]. *药学学报*, 1992, 27(2): 117-120.

《中草药》杂志被确认为允许刊载处方药广告的第一批医药专业媒体

据国家药品监督管理局、国家工商行政管理局和新闻出版署发布的通知,《中草药》杂志作为第一批医药专业媒体,允许发布“粉针剂、大输液类和已经正式发文明确,必须凭医生处方才能销售、购买和使用的品种以及抗生素类的处方药”的广告。

《中草药》杂志欢迎制药企业来函来电刊登广告!

电话: (022) 27474913 23006821 传真: 23006821 联系人: 陈常青