

文章编号: 1000-5692(2005)02-0185-03

大虎杖花蒽醌类化学成分的鉴定

张新风^{1,2}, 李翠环¹, 裴基焕²

(1. 浙江林学院 生命科学学院, 浙江 临安 311300; 2. 韩国忠南大学 药学院, 韩国 大田 305-764)

摘要: 对大虎杖 *Reynoutria sachalinensis* 的花进行化学成分研究, 采用甲醇加热回流提取, 正己烷、乙酸乙酯和正 醇分别萃取, 利用常规硅胶柱层析方法从正己烷萃取物和乙酸乙酯萃取物中分离得到了甾醇和蒽醌类化合物, 通过化学和质谱, 紫外、红外和核磁等光谱分析分别被鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, I)、大黄素 (emodin, II)、大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷 (emodin-8-O- β -D-glucopyranoside, III) 和大黄素甲醚-8-O- β -D-葡萄糖苷 (physcion-8-O- β -D-glucopyranoside, IV)。其中化合物 II, III IV属于蒽醌类物质。参 20

关键词: 植物化学; 大虎杖; 蒽醌类化合物; 大黄素

中图分类号: R284.2 **文献标识码:** A

虎杖 *Reynoutria japonica* 为蓼科 Polygonaceae 虎杖属 *Reynoutria* 植物, 常以根和茎入药, 其性味微苦, 微寒, 具有祛风湿, 散瘀定痛, 止咳化痰的功效, 中医用于治疗关节痹痛, 温热黄疸, 经闭, 咳嗽痰多, 水火烫伤, 跌打损伤, 痈肿疮毒^[1]。当前对虎杖的化学成分研究较多, 已从中分离得到了蒽醌类化合物^[2,3]、芪类化合物^[4-6]、黄酮类化合物^[7]及一些酚类化合物。大虎杖 *Reynoutria sachalinensis* 为蓼科虎杖属植物, 多分布于中国、韩国和日本, 与虎杖一同作为中药虎杖入药。20世纪80年代初有报道从其植物的叶子分离得到了黄酮类及蒽醌类物质^[8-10], 而对于大虎杖根及花的化学成分、药理及临床方面的研究未见报道。从20世纪90年代, 欧洲的学者利用大虎杖的水或醇提取液防治温室作物的白粉病及其他一些寄生菌和病毒引起的病害, 取得了很好的防治效果^[11]。本项目旨在对大虎杖的根和花进行系列的化学成分和药理研究。本文介绍了从大虎杖花中分离出来的4个化合物及化合物的结构鉴定。

1 材料与仪器

大虎杖花采自韩国大田市忠南大学药草园内, 标本号为 CNU482, 存放在韩国忠南大学药学院标本室内, 由韩国忠南大学药学院裴基焕教授鉴定为 *Reynoutria sachalinensis* (Fr. Schm.) Nakai。

熔点测定用电热 (electrothermal) 熔点仪; 红外 (IR) 光谱用 Jasco Report-100 型红外光谱仪测定; 紫外光谱用 Beckman Du-650 紫外-可见分光光度计测定; 核磁共振波谱用 Bruker DRX 300 型核磁共振波谱仪测定, 以二甲亚砜 (DMSO- d_6) 为溶剂, 三甲基硅烷 (TMS) 为内标; 高效薄层层析板 (60 F₂₅₄, 0.25 mm) 和柱层析硅胶 (kieselgel 60, 70~230 目和 230~400 目) 均为德国 Merck 公司生产。

2 提取与分离

将大虎杖的干燥花 0.75 kg 粉碎, 用甲醇加热回流提取 5 遍, 每次 6 h。减压浓缩提取液, 将浓缩

收稿日期: 2004-04-20; 修回日期: 2004-12-27

基金项目: The Korea Health 21 R & D Project (01-PJ2-PG6-01NA01-0002)

作者简介: 张新风, 讲师, 硕士, 从事药物化学和植物化学研究。E-mail: bolov lu@hotmail.com

后的浸膏溶于水后分别用正己烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取,分别得到正己烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取物和水层残留物。正己烷萃取物(28 g)经硅胶柱(70~230目)层析,正己烷-乙酸乙酯梯度洗脱得化合物I。乙酸乙酯萃取物(21 g)经硅胶柱(70~230目,230~400目)反复柱层析,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱,得化合物II, III, IV。

3 成分鉴定

化合物I: 白色针晶(乙酸乙酯), 熔点 137~138 °C, Liebermann-burchard 反应呈阳性; $IR_{\text{Vmax}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 445 (OH), 2 950 (CH), 1 460 (CH_2), 1 380 (CH_3), 1 060 (OH), 与 β -谷甾醇标准品共薄层 R_f 值一致。综合以上理化性质, 确定化合物I为 β 谷甾醇。

化合物II: 橘黄色针晶(氯仿), 熔点 244.3~245.6 °C, Bomträger 反应呈阳性, FeCl_3 反应呈阳性, 示为蒽醌类物质。UV λ_{max} (MeOH) nm: 222.0 (sh), 288.0; $IR_{\text{Vmax}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400 (OH), 1 625 (chelated C=O), 1 478 (aromatic C=C); EIMS m/z : 270 [M]⁺; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ($\times 10^{-6}$): 2.38 (3H, s, CH_3), 6.55 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-7), 7.05 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-5), 7.09 (1H, s, H-2), 7.40 (1H, s, H-4), 11.95 (1H, s, OH), 12.03 (1H, s, OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ ($\times 10^{-6}$): 21.4 (CH_3), 107.8 (C-7), 108.7 (C-5), 108.7 (C-12), 113.1 (C-13), 120.3 (C-4), 123.9 (C-2), 132.6 (C-14), 134.9 (C-11), 148.1 (C-3), 161.3 (C-1), 164.3 (C-8), 164.5 (C-6), 181.1 (C-10), 189.5 (C-9)。以上光谱数据参数文献[12], 确定该化合物为大黄素。

化合物III 黄色粉末(甲醇), 熔点 219.3~220.1 °C, Bomträger 反应呈阳性, FeCl_3 反应呈阳性, 示为蒽醌类物质。UV (MeOH) λ_{max} nm: 222.0 (sh), 284.0, 420; $IR_{\text{Vmax}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 300 (OH), 1 675 (free C=O), 1 625 (chelated C=O), 1 590, 1 480 (aromatic C=C), 1 070, 1 040 (glycosidic C-O); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ($\times 10^{-6}$): 2.410 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 3.17~3.75 (m, sugar-H), 5.06 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 7.02 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-7), 7.16 (1H, br, s, H-2), 7.30 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-5), 7.47 (1H, br, s, H-4), 11.21 (1H, s, β -OH), 13.16 (1H, s, α -OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ ($\times 10^{-6}$): 22.3 (CH_3), 61.5 (C-6'), 70.3 (C-4'), 74.1 (C-2'), 77.2 (C-3'), 78.2 (C-5'), 101.7 (C-1'), 109.2 (C-5), 109.2 (C-7), 115.3 (C-12), 114.3 (C-13), 120.1 (C-4), 125.0 (C-2), 133.0 (C-14), 137.4 (C-11), 147.8 (C-3), 161.9 (C-1), 162.6 (C-8), 165.0 (C-6), 182.9 (C-10), 187.3 (C-9)。比较化合物II的碳谱数据, C-8的化学位移值向高场移动约 2×10^{-6} , 说明糖是连接在C-8位。参数文献[13~15]的光谱数据, 确定化合物III为大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物IV: 鲜黄色针晶(甲醇), 熔点 241.7~242.8 °C, Bomträger 反应呈阳性, FeCl_3 反应呈阳性, 示为蒽醌类物质。UV (MeOH) λ_{max} nm: 223 (sh), 271, 419; $IR_{\text{Vmax}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400 (OH), 1 670 (a, b-unsaturated ketone), 1 630 (chelated C=O), 1 595, 1 485 (aromatic C=C), 1 080 (glycoside C-O); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ($\times 10^{-6}$): 2.42 (3H, s, CH_3), 3.17~3.77 (sugar-H), 3.97 (3H, s, OCH_3), 5.18 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 7.19 (2H, d, $J=2.4$ Hz, H-2, 7), 7.38 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-5), 7.50 (1H, br, s, H-4), 13.07 (1H, s, α -OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ ($\times 10^{-6}$): 22.3 (CH_3), 57.0 ($-\text{OCH}_3$), 61.7 (C-6'), 70.7 (C-4'), 74.1 (C-2'), 77.5 (C-3'), 78.4 (C-5'), 101.6 (C-1'), 107.4 (C-7), 108.3 (C-5), 115.4 (C-12, 13), 120.2 (C-4), 125.1 (C-2), 132.9 (C-14), 137.2 (C-11), 148.0 (C-3), 161.6 (C-1), 162.6 (C-8), 165.6 (C-6), 182.8 (C-10), 187.3 (C-9)。这些数据参数文献[16, 17], 确定化合物IV为大黄素甲醚-8-O- β -D-葡萄糖苷。

4 结论

虎杖中主要含有大黄素、大黄素甲醚、大黄酚、蒽苷A和蒽苷B等多种蒽醌类物质和芪类物质^[18~20], 其中大黄素作为虎杖的主要成分, 具有多种药理活性, 具有很强的抗菌活性, 并有一定的抗肿瘤、利胆、解痉和降低血压的作用, 可用于治疗消化性溃疡、慢性胃炎、非溃疡性消化不良及胃

癌等疾病。本研究从大虎杖的花中也分离得到了大黄素、大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷(蒽苷 B)、大黄素甲醚-8-O- β -D-葡萄糖苷(蒽苷 A) 3 种蒽醌类物质, 大虎杖花是否具有和根茎相同的药理作用, 还需要进一步的研究来证明。因为花可以重复采摘, 如果大虎杖的花也可以入药, 可以避免采挖根茎时对植物及环境的破坏, 增加资源利用率。

参考文献:

- [1] 国家医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草: 第 6 卷第 2 分册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999. 653—659.
- [2] Xiao K, Xuan L J, Xu Y M, et al. Constituents from *Polygonum cuspidatum* [J]. *Chin Pharm Bull*, 2002, **50** (5): 605—608.
- [3] 肖凯, 宣利江, 徐亚明, 等. 虎杖的化学成份研究[J]. *中国中药杂志*, 2003, **38** (1): 12—14.
- [4] Vastano B C, Chen Y, Zhu N Q, et al. Isolation and identification of stilbenes in two Varieties of *Polygonum cuspidatum* [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, **48** (2): 253—256.
- [5] 周建军. 虎杖中二苯乙烯类化合物的药理作用研究进展[J]. *西北药学杂志*, 2000, **15** (2): 16—18.
- [6] Xiao K, Xuan L J, Xu Y M, et al. Stilbene glycoside sulfates from *Polygonum cuspidatum* [J]. *J Nat Prod*, 2000, **63** (10): 1 373.
- [7] Molnar B. Phytochemical examination of the active polyphenolic ingredients of the Japanese bitter herb (*Reynoutria japonica* Houtt.) [J]. *Gyogytervezet*, 1991, **35** (1): 47—52.
- [8] Kang S S, Woo W S. Anthraquinones from the leaves of *Polygonum sachalinense* [J]. *Kor J Pharmacogn*, 1982, **13**: 7—9.
- [9] Kang S S, Woo W S. Flavonoids from the leaves of *Polygonum sachalinense* Fr. Schm. (I) [J]. *Kor J Pharmacogn*, 1981, **12**: 208—210.
- [10] Kang S S, Woo W S. A flavonoid glycoside from the leaves of *Polygonum sachalinense* (II) [J]. *Arch Pharm Res*, 1982, **5** (1): 13—15.
- [11] Dik A J, Van Der S M. The effect of Milsara on cucumber powdery mildew under Dutch conditions [J]. *Meded Fac Landbouwwet Univ Gent*, 1995, **59**: 1 027—1 034.
- [12] Cohen P A, Towers G H N. The anthraquinones of *Heterodermia obscurata* [J]. *Phytochemistry*, 1995, **40** (3): 911—915.
- [13] 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—397.
- [14] Demirezer L, Kuru Ü, Ün A, Bergere I, et al. The structures of antioxidant and cytotoxic egeents from natural source; anthraquinones and tannins from roots of *Rumex patientia* [J]. *Phytochemistry*, 2001, **58** (8): 1 213—1 217.
- [15] Tatiana R G, Sandra R V, Joao B F, et al. Anthrone and oxanthrone C, O-diglycosides from *Picramnia teapensis* [J]. *Phytochemistry*, 2000, **55** (7): 837—841.
- [16] 李军林, 王爱芹, 李家实, 等. 河套大黄的蒽醌类成分研究[J]. *中草药*, 2000, **31** (5): 321—324.
- [17] Coskun M, Satake T, Hori K, et al. Anthraquinone glycoside from *Rhamnus libanotias* [J]. *Phytochemistry*, 1990, **29** (6): 2 018—2 020.
- [18] 朱鸿津. HPLC 法测定虎杖中白藜芦醇的含量[J]. *中国野生植物资源*, 2000, (1): 49—50.
- [19] 周建军, 张宏杰, 杨培君, 等. 汉中地区虎杖中白藜芦醇苷及苷元含量的测定[J]. *中草药*, 2002, **33** (5): 414—416.
- [20] 肖培根. 新编中药志: 第 1 卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 579—583.

Anthraquinones from the flower of *Reynoutria sachalinensis*

ZHANG Xin-feng^{1, 2}, LI Cui-huan¹, BAE Ki-hwan²

(1. School of Life Sciences Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. College of Pharmacy, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

Abstract: Dried flower of *Reynoutria sachalinensis* was extracted with MeOH. The MeOH extract was concentrated, then suspended in water and separated with Hexane, EtOAc and BuOH, respectively. The Hexane layer was subjected to silica gel column chromatography eluted with Hexane-EtOAc to give compound I. The EtOAc layer was chromatographed using CH₂Cl₂-MeOH mixtures of increasing polarity to obtain compounds II, III, IV. These constituents were identified by their spectrum analysis (UV, IR, MS, H and ¹³C-NMR) as: β -sitosterol (I), emodin (II), emodin-g-O- β -D-glucopyranoside (III), physcion-8-O- β -D-glucopyranoside (IV). Compounds II, III and IV belong to anthraquinones. [Ch, 20 ref.]

Key words: plant chemical; *Reynoutria sachalinensis*; anthraquinone compounds; emodin