

## 塔黄的化学成分研究

施天一<sup>1</sup>, 廖志新<sup>1\*</sup>, 叶润<sup>1</sup>, 胥廉谦<sup>1</sup>, 孙洪发<sup>2</sup>, 纪兰菊<sup>2</sup> (1. 东南大学化学化工学院, 南京 210009; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

**摘要:**目的 对塔黄的化学成分进行研究。方法 通过各种柱色谱对其成分进行分离纯化, 通过波谱解析进行结构鉴定。结果 从中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为: 大黄素(1), 大黄酚(2), 大黄素甲醚(3), 1,8-二羟基-2,3-甲氧基-6-甲基蒽醌(4), 大黄酚葡萄糖苷(5), 大黄素葡萄糖苷(6),  $\beta$ -谷甾醇(7), 胡萝卜素(8)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 大黄属; 塔黄; 化学成分

doi:10.3969/j.issn.1004-2407.2014.06.008

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1004-2407(2014)06-0571-03

## Study on chemical constituents of *Rheum nobile* Hook. f. et Thoms

SHI Tianyi<sup>1</sup>, LIAO Zhixin<sup>1\*</sup>, YE Run<sup>1</sup>, XU Lianqian<sup>1</sup>, SUN Hongfa<sup>2</sup>, JI Lanju<sup>2</sup> (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210009, China; 2. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

**Abstract:** Objective To study the chemical constituents of *Rheum nobile* Hook. f. et Thoms. Methods The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic techniques. Their structures were determined on the basis of physical properties and spectroscopic data. Results Eight compounds were isolated and elucidated as 1,3,8-trihydroxy-6-methylanthraquinone (1), 1,8-dihydroxy-3-methoxy-6-methylanthracene-9,10-dione (2), 1,8-dihydroxy-3-methylanthraquinone (3), 1,8-dihydroxy-2,3-dimethoxy-6-methylanthracene-9,10-dione (4), chrysophanol-8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), emodin-8-O- $\beta$ -D-glucoside (6),  $\beta$ -sitos-terol (7), and daucosterol (8). Conclusion All compounds were isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Rheum* L; *Rheum nobile* Hook. f. et Thoms; chemical constituent

塔黄(*Rheum nobile* Hook. f. et Thoms)属蓼科大黄属多年生高大草本植物, 生长于喜马拉雅山南麓 4 000~4 800 米高山石滩及湿草地<sup>[1]</sup>。《藏药志》<sup>[2]</sup>记载: 塔黄根茎入药; 用于泻黄水, 治恶性腹水、肿病<sup>[3]</sup>。迄今为止, 塔黄的化学成分, 国内外尚未有研究报道。为了更好地开发和利用塔黄资源, 利用硅胶、Sephadex LH-20、MCI 等色谱技术从其乙醇提取物分离得到了 8 个化合物, 通过各种波谱技术, 例如: 红外光谱、核磁共振谱、质谱等鉴定了它们的结构, 分别为: 大黄素(1), 大黄酚(2), 大黄素甲醚(3), 1,8-二羟基-2,3-甲氧基-6-甲基蒽醌(4), 大黄酚葡萄糖苷(5), 大黄素葡萄糖苷(6),  $\beta$ -谷甾醇(7), 胡萝卜素(8)。所有化合物均为首次从该种植物中分离得到。

### 1 仪器与试剂

**1.1 仪器** RE-85E 旋转蒸发器(巩义市英峪予华公司); AVANCE AV-500 核磁共振波谱仪(Bruker); NICOLET IR200 FT-IR 型红外光谱仪; XT4 型显微熔点仪(上海荆和分析仪器有限公司); Q-Tof micro(ESI-MS)。

**1.2 试剂** 实验用塔黄于 2011 年 8 月采自西藏林

芝县色季拉山, 植物样品经中国科学院西北高原生物研究所孙洪发研究员鉴定; 柱层析硅胶(200~300 目, 青岛海洋化工厂); 薄层层析硅胶(GF254, 10~40  $\mu$ m, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(20~100  $\mu$ m, Pharmacia); MCI; Mitsubishi Chemical(75~150  $\mu$ m, Mitsubishi Kasei Corporation); 硫酸(分析纯, 南京化学试剂有限公司); 磷钼酸(分析纯, 上海展云化工有限公司); 丙酮, 石油醚, 乙酸乙酯, 乙醇及甲醇等试剂(分析纯, 南京晚晴试剂公司)。

### 2 提取与分离

称取塔黄干燥根茎 3.0 kg, 粉碎, 用体积分数为 90% 乙醇 10 L 冷浸<sup>[4]</sup>, 7 d 萃取 1 次, 共 4 次, 在 50  $^{\circ}$ C 下减压浓缩得到浸膏 500 g。以 2 000 mL 水溶解浸膏, 先后分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇 1 500 mL 多次萃取, 减压浓缩, 重复 5 次, 得到不同极性部分萃取物。得到石油醚萃取物(78 g)、乙酸乙酯萃取物(146 g)、正丁醇萃取物(276 g)。经正相硅胶柱层析、Sephadex LH-20 凝胶柱层析、MCI 柱层析及重结晶等方法, 通过使用石油醚-乙酸乙酯体系, 从石油醚浸膏中分离得到化合物 7(5 g); 从乙酸乙酯浸膏中分离得到化合物 1(10 g), 2(5 g), 3(2 g), 4(1 g); 通过使用二氯甲烷-甲醇体系, 从正丁醇浸膏中分离得到化合物 5(10 g), 6(5 g), 8(1 g)。

作者简介: 施天一, 男, 硕士研究生

\* 通信作者: 廖志新, 男, 教授, 博士生导师

### 3 结构鉴定

**化合物 1:** 红色针状结晶, 易溶于乙酸乙酯,  $C_{15}H_{10}O_5$ , mp: 255 ~ 256 °C, ESI-MS  $m/z$ : 269  $[M-H]^-$ 。IR(KBr) $\nu_{max} cm^{-1}$ : 3 363, 1 673, 1 626, 1 585, 1 478, 1 448, 1 404, 1 364, 1 332, 867, 72。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.07 (1H, s,  $\alpha$ -OH), 12.00 (1H, s,  $\alpha$ -OH), 11.35 (1H, s,  $\beta$ -OH), 7.48 (1H, brs, H-4), 7.16 (1H, brs, H-5), 7.11 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-2), 6.59 (1H, d,  $J$  = 2.25 Hz, H-7), 2.41 (3H, brs, 6-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ): 190.3 (C-9), 181.0 (C-10), 165.1 (C-8), 164.8 (C-1), 162.1 (C-6), 148.3 (C-3), 135.3 (C-14), 133.1 (C-11), 123.9 (C-7), 119.6 (C-5), 113.2 (C-12), 108.9 (C-13), 108.2 (C-4), 107.4 (C-2), 21.0 (CH<sub>3</sub>)。以上数据与参考文献数据<sup>[5]</sup>一致, 故确定为大黄素 (1,3,8-trihydroxy-6-methylanthraquinone)。

**化合物 2:** 淡黄色粉末状, 易溶于乙酸乙酯,  $C_{16}H_{12}O_5$ , mp: 197 ~ 198 °C, ESI-MS  $m/z$ : 283  $[M-H]^-$ 。IR(KBr) $\nu_{max} cm^{-1}$ : 3 402, 1 674, 1 622, 1 562, 1 487, 1 460, 1 223, 1 034, 926, 870, 847, 763, 720。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.18 (1H, s, OH), 11.98 (1H, s, OH), 7.55 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-4), 7.22 (2H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-2, H-5), 6.89 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-7), 3.94 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.44 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_c$ : 190.3 (C-9), 181.0 (C-10), 165.4 (C-1), 164.8 (C-8), 161.5 (C-3), 147.1 (C-6), 134.8 (C-14), 132.9 (C-12), 123.8 (C-13), 120.1 (C-7), 112.8 (C-5), 109.4 (C-11), 107.3 (C-2), 105.8 (C-4), 55.7 (3-OCH<sub>3</sub>), 21.9 (6-CH<sub>3</sub>)。以上数据与参考文献数据<sup>[6]</sup>一致, 故确定为大黄素甲醚 (1,8-dihydroxy-3-methoxy-6-methylanthracene-9,10-dione)。

**化合物 3:** 黄色片状结晶, 易溶于乙酸乙酯,  $C_{15}H_{10}O_4$ , mp: 186 ~ 188 °C, ESI-MS  $m/z$ : 253  $[M-H]^-$ 。IR(KBr) $\nu_{max} cm^{-1}$ : 1 672, 1 620, 1 601, 1 563, 1 452, 1 203, 895, 868, 838, 747。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 11.91 (2H, s, 1,8-OH), 7.80 (1H, t,  $J$  = 6.5 Hz, H-6), 7.71 (1H, t,  $J$  = 6.5 Hz, H-5), 7.55 (1H, brs, H-4), 7.38 (1H, brd,  $J$  = 8.0 Hz, H-7), 7.22 (1H, brs, H-2), 2.44 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_c$ : 191.463 (C-9), 181.248 (C-10), 161.489 (C-1), 161.237 (C-8), 149.063 (C-3), 137.207 (C-6), 133.156 (C-14), 132.839 (C-12), 124.272 (C-13), 123.945 (C-7), 120.427 (C-5), 119.200 (C-11), 115.679 (C-2), 113.587 (C-4),

21.522 (CH<sub>3</sub>)。以上数据与参考文献数据<sup>[7]</sup>一致, 故确定为大黄酚 (1,8-dihydroxy-3-methyl-anthraquinone)。

**化合物 4:** 橙黄团状结晶, 易溶于乙酸乙酯,  $C_{17}H_{14}O_6$ , mp: 198 ~ 199 °C。ESI-MS  $m/z$ : 313  $[M-H]^-$ 。IR(KBr) $\nu_{max} cm^{-1}$ : 1 660, 1 622, 1 600, 1 561, 1 240。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.29 (1H, s, 1-OH), 12.10 (1H, s, 8-OH), 7.65 (1H, s, 5-H), 7.11 (1H, s, 4-H), 6.69 (1H, d,  $J$  = 2.45, 7H), 3.74 (6H, dd,  $J$  = 7, 2-OCH<sub>3</sub>, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.47 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>)。以上数据与参考文献数据<sup>[8]</sup>一致, 故确定为 1,8-二羟基-2,3-二甲氧基-6-甲基蒽醌 (1,8-dihydroxy-2,3-dimethoxy-6-methylanthracene-9,10-dione)。

**化合物 5:** 黄色针状结晶, 易溶于甲醇,  $C_{21}H_{20}O_9$ , mp: 258 ~ 261 °C。ESI-MS  $m/z$ : 415  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.82 (1H, s,  $\alpha$ -OH), 7.85 (1H, m, H-6), 7.71 (1H, brs, H-7), 7.70 (1H, brd,  $J$  = 7.8 Hz, H-5), 7.51 (1H, brs, H-4), 7.20 (1H, brs, H-2), 5.10 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 4.62 ~ 3.22 (6H, m, H-2', 3', 4', 5', 6a', 6b'), 2.43 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_c$ : 187.4 (C-9), 182.0 (C-10), 161.7 (C-8), 158.3 (C-1), 147.7 (C-3), 135.8 (C-6), 134.6 (C-4a), 132.2 (C-10a), 124.1 (C-7), 122.6 (C-2), 120.5 (C-4), 119.4 (C-5), 114.6 (C-8a, C-9a), 100.6 (C-1'), 77.3 (C-3'), 76.6 (C-5'), 73.4 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.6 (C-6'), 21.4 (3-CH<sub>3</sub>)。以上数据与参考文献数据<sup>[9]</sup>一致, 故确定为大黄酚-8-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (chrysophanol-8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

**化合物 6:** 黄色粉末,  $C_{21}H_{20}O_{10}$ , 易溶于甲醇, mp: 237 ~ 238 °C。ESI-MS  $m/z$ : 431  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 13.17 (1H, brs,  $\alpha$ -OH), 11.25 (1H, brs,  $\beta$ -OH), 7.46 (1H, brs, H-4), 7.28 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-5), 7.16 (1H, brs, H-2), 7.00 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-7), 5.10 (1H, d,  $J$  = 5.0 Hz, H-1'), 4.61 ~ 3.23 (6H, m, H-2', 3', 4', 5', 6a', 6b'), 2.40 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (125 Hz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_c$ : 186.5 (C-9), 182.0 (C-10), 164.1 (C-6), 161.6 (C-8), 161.3 (C-1), 146.9 (C-3), 136.4 (C-10a), 132.2 (C-4a), 124.3 (C-2), 119.1 (C-4), 114.3 (C-8a), 113.4 (C-9a), 108.4 (C-7, C-5), 100.8 (C-1'), 77.3 (C-3'), 76.5 (C-5'), 73.3 (C-2'), 69.3 (C-4'), 60.5 (C-6'), 21.4 (3-CH<sub>3</sub>)。以上数据与参考文献数据<sup>[10]</sup>一致, 故确定为大黄素-8-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (emodin-8-O- $\beta$ -D-glucoside)。

化合物 7:  $C_{29}H_{50}O$ , 无色针状结晶, 易溶于氯仿, mp: 137~138 °C。ESI-MS  $m/z$ : 415  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.00 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.85 (3H, d), 0.83 (3H, d), 0.81 (3H, s), 0.67 (3H, s), 3.52 (1H, s, H-3), 5.35 (1H, d, H-6)。 $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_c$ : 140.3 (C-5), 120.7 (C-6), 70.6 (C-3), 55.9 (C-14), 55.1 (C-17), 50.2 (C-9), 44.9 (C-13), 41.3 (C-4), 38.8 (C-12), 36.3 (C-1), 35.5 (C-10), 27.9 (C-27), 25.1 (C-16), 24.4 (C-15), 22.1 (C-19), 19.7 (C-18), 20.2 (C-28), 20.1 (C-28), 18.8 (2-26)。以上数据与参考文献数据<sup>[11]</sup>一致, 故确定为  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 8:  $C_{35}H_{60}O_6$ , 白色粉末, 可溶于氯仿-甲醇 (1:1) 的混合溶液中。mp: 284~285 °C。ESI-MS  $m/z$ : 575  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$ : 0.96 (3H, s), 0.90 (3H, d,  $J=6.45$  Hz), 0.82 (3H, s), 0.80 (6H, m), 0.65 (3H, s), 3.00-3.67 (6H, m), 4.39 (1H, t,  $J=5.70$  Hz, H-3), 4.21 (1H, d,  $J=7.80$  Hz, Glc-H-1), 5.35 (1H, d, H-6)。 $^{13}C$ -NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_c$ : 38.8 (C-1), 30.0 (C-2), 77.2 (C-3), 40.8 (C-4), 141.1 (C-5), 121.5 (C-6), 33.7 (C-7), 32.0 (C-8), 50.2 (C-9), 26.0 (C-10), 21.3 (C-11), 28.6 (C-12), 42.2 (C-13), 56.6 (C-14), 24.5 (C-15), 42.3 (C-16), 56.0 (C-17), 12.1 (C-18), 19.2 (C-19), 36.4 (C-20), 19.1 (C-21), 35.9 (C-22), 37.4 (C-23), 45.7 (C-24), 29.4 (C-25), 19.3 (C-26), 19.5 (C-27), 23.0 (C-28), 12.3 (C-29), 101.2 (C-1''), 74.0

(C-2''), 77.4 (C-3''), 70.6 (C-4''), 77.2 (C-5''), 61.5 (C-6'')。以上数据与参考文献数据<sup>[11]</sup>一致, 故确定为胡萝卜苷 (daucosterol)。

#### 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[M]. 北京: 科学出版社, 1988, 25(1): 166-167.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991, 86-87.
- [3] 曹亮, 周建军. 蒽醌类化合物的研究进展[J]. 西北药学杂志, 2009, 24(3): 237-238.
- [4] 曾爱国, 王云彩, 赵桂兰. 大黄中游离蒽醌的提取工艺研究[J]. 西北药学杂志, 2004, 19(5): 203-204.
- [5] 敏德, 徐丽萍. 天山大黄的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1998, 23(7): 416-418.
- [6] 李军林, 李家实. 河套大黄的蒽醌类成分研究[J]. 中草药, 2000, 31(5): 321-324.
- [7] 徐庆, 覃永俊, 苏小建, 等. 掌叶大黄化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(4): 533-536.
- [8] Guy Roberge, Paul Brassard. Synthesis of contiguously trihydroxylated naphtho- and anthraquinones[J]. J Org Chem, 1981, 46(21): 4161-4166.
- [9] 向兰, 康晖. 矮大黄化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 33(5): 394-396.
- [10] 向兰, 寇晋萍. 窄叶大黄蒽醌类化学成分研究[J]. 中草药, 2001, 32(5): 395-397.
- [11] 宋龙, 张承忠, 李冲, 等. 单脉大黄化学成分研究[J]. 中药材, 2003, 26(4): 260-261.

(收稿日期: 2014-06-25)

## HPLC 法测定金线草不同部位没食子酸的含量

樊宝娟<sup>1,2</sup>, 刘雪峰<sup>1,2</sup>, 曾爱国<sup>1</sup>, 常春<sup>1</sup>, 傅强<sup>1\*</sup> (1. 西安交通大学药学院, 西安 710061; 2. 陕西省食品药品检验所, 西安 710065)

**摘要:**目的 建立金线草中没食子酸含量测定方法。方法 采用 HPLC 法, 色谱柱以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂 (250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu$ m), 甲醇-1 mL  $\cdot$  L<sup>-1</sup> 磷酸溶液 (4:96) 为流动相洗脱, 检测波长 272 nm, 体积流量 1 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>, 柱温 30 °C。结果 没食子酸在 0.041 0~0.205 0  $\mu$ g 范围内 ( $r=1$ ) 有良好的线性关系; 平均回收率为 101.3%, RSD 为 1.7% ( $n=6$ )。结论 该方法简便准确, 为更好地开发利用金线草提供依据。

**关键词:** 金线草; 没食子酸; 含量测定; HPLC

doi: 10.3969/j.issn.1004-2407.2014.06.009

中图分类号: R282 文献标志码: A 文章编号: 1004-2407(2014)06-0573-03

## Determination of gallic acid in different parts of *Antenoron filiforme* by HPLC

FAN Baojuan<sup>1,2</sup>, LIU Xuefeng<sup>1,2</sup>, ZENG Aiguo<sup>1</sup>, CHANG Chun<sup>1</sup>, FU Qiang<sup>1\*</sup> (1. School of Pharmacy, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061, China; 2. Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Objective To establish an HPLC method for the determination of gallic acid in different parts of *Antenoron filiforme*. Methods The test was carried out on a  $C_{18}$  column (250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu$ m), with methanol 1 mL  $\cdot$  L<sup>-1</sup> phosphoric acid solution