

# 戟叶酸模正丁醇部位化学成分分析

李敬, 张兰胜\*

(大理大学 药学与化学学院, 云南 大理 671000)

**[摘要]** 目的:对中药戟叶酸模正丁醇萃取物的化学成分进行研究。方法:利用正相和反相硅胶柱、羟丙基葡萄糖凝胶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10个化合物,分别为 nepodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (1), 6-hydroxymusizin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (2), torachysone-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (3), isorhamnetin (4), emodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (5), 7-hydroxy-5-methyl-coumarin-4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (6), nepodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-*(6'-O-acetyl)*-glucopyranoside (7), 2-(2', 6'-dihydroxybenzoyl)-5-methylbenzoic acid-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (8), polydatin (9) 和 rumexoside (10)。结论:化合物 6, 7, 8 为首次从酸模属植物中分离得到, 化合物 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10 为首次从该植物中分离得到。

**[关键词]** 戟叶酸模; 正丁醇部位; 化学成分

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)13-0046-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfx.2015130046

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20150428.1021.012.html>

**[网络出版时间]** 2015-04-28 10:21

**Chemical Constituents of *n*-Butyl Alcohol Extract from *Rumex hastatus* Roots** LI Jing, ZHANG Lan-sheng\*  
(School of Pharmacy and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China)

**[Abstract]** **Objective:** Study the chemical constituents of *Rumex hastatus* roots. **Method:** Isolation and purification from the *n*-butyl alcohol extract of *R. hastatus* roots were carried out on column chromatography silica gel and Sephadex LH-20. **Result:** Their structures were elucidated on basis of physicochemical properties and spectral data. Ten compounds were isolated and identified as nepodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (1), 6-hydroxymusizin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (2), torachysone-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (3), isorhamnetin (4), emodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (5), 7-hydroxy-5-methyl-coumarin-4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (6), nepodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-*(6'-O-acetyl)*-glucopyranoside (7), 2-(2', 6'-dihydroxybenzoyl)-5-methylbenzoic acid-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (8), polydatin (9) and rumexoside (10). **Conclusion:** Compounds 1, 2, 3, 4, 5, 9 and 10 were isolated from this plant for the first time.

**[Key words]** *Rumex hastatus*; *n*-butyl alcohol; chemical constituents

戟叶酸模又名大酸模、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、咳喘、跌打损伤等<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>。本实验对戟叶酸模95%乙醇提取物的正丁醇部位进行了化学成分研究,从中分离得到10个化合物。

## 1 材料

VG Auto Spec-3000型质谱仪,AM-400和DRX-500型核磁共振波谱仪(以四甲基硅烷为内标, Bruker);柱色谱硅胶(200~300目),薄层色谱硅胶GF<sub>254</sub>(青岛海洋化工厂),LH-20型羟丙基葡聚糖凝胶(瑞典 Amersham Biosciences),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蓼科植物戟

**[收稿日期]** 20140826(017)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(31360083);云南省教育厅基金项目(2011C124)

**[第一作者]** 李敬,在读硕士,从事天然药物化学研究, Tel:0872-2219958, E-mail: zlsj0888@163.com

**[通讯作者]** \*张兰胜, 硕士, 副教授, 从事天然药物化学研究, Tel:0872-2219958, E-mail: zlsj0888@163.com

叶酸模 *Rumex hastatus* 的根,植物标本(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 提取与分离

取干燥戟叶酸模 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(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),正丁醇部位(181 g)。取其正丁醇部位,经硅胶柱色谱反复分离,经三氯甲烷-甲醇等系统梯度洗脱,再经过反复羟丙基聚葡萄糖凝胶柱色谱和重结晶纯化得到化合物 1(13 mg),化合物 2(37 mg),化合物 3(20 mg),化合物 4(7 mg),化合物 5(14 mg),化合物 6(15 mg),化合物 7(31 mg),化合物 8(36 mg),化合物 9(11 mg)和化合物 10(19 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1 黄色针状结晶(三氯甲烷),FAB-MS  $m/z$  377 ( $[M - H]^-$ )。 $^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.41(1H, dd,  $J = 8.0, 8.0$  Hz, H-6), 7.31(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.12(1H, s, H-4), 6.77(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-7), 5.62(1H, d,  $J = 6.9$  Hz, anomeric H,  $\beta$ -configuration), 3.38 ~ 4.31(6H, m, H-sugar), 2.55(3H, s,  $-OCH_3$ ), 2.46(3H, s,  $-CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3OD$ , 100 MHz)  $\delta$ : 202.3 ( $-COCH_3$ ), 154.3 (C-8), 151.5 (C-1), 136.7 (C-3), 133.2 (C-10), 127.6 (C-6), 124.6 (C-2), 122.1 (C-5), 119.6 (C-4), 113.5 (C-9), 110.9 (C-7), 102.1 (C-1'), 77.3 (C-5'), 76.2 (C-3'), 73.1 (C-2'), 68.8 (C-4'), 62.7 (C-6'), 29.8 ( $-OCH_3$ ), 18.3 ( $-CH_3$ )。与参考文献[3]中的数据一致,化合物 1 鉴定为 nepodin-8- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside。

化合物 2 黄色粉末(三氯甲烷),FAB-MS  $m/z$  393 ( $[M - H]^-$ )。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.10(1H, br s, H-4), 6.65(1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-5), 6.49(1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-7), 5.12(1H, d,  $J = 7.1$  Hz, anomeric H,  $\beta$ -configuration), 3.17 ~ 3.83(6H, m, H-sugar), 2.55(3H, s,  $-OCH_3$ ), 2.46(3H, s,  $-CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 204.5 (C-COCH<sub>3</sub>), 160.6 (C-6), 155.6 (C-8), 151.2 (C-1), 137.1 (C-3), 133.5 (C-10), 123.0 (C-2), 118.9 (C-4), 108.6 (C-9), 103.9 (C-5), 103.2 (C-1'), 100.8 (C-7), 77.9 (C-5'), 76.8 (C-3'), 73.5 (C-2'), 70.1 (C-4'), 60.8 (C-6'), 29.4 ( $-OCH_3$ ), 18.6 ( $-CH_3$ )。

与参考文献[4]中的数据一致,化合物 2 鉴定为 6-hydroxymusizin-8- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside。

化合物 3 淡黄色针状结晶(三氯甲烷),FAB-MS  $m/z$  407 ( $[M - H]^-$ )。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.85(1H, s, H-4), 6.51(1H, s, H-5), 6.49(1H, s, H-7), 5.72(1H, d,  $J = 8.1$  Hz, anomeric H,  $\beta$ -configuration), 3.21 ~ 4.04(6H, m, H-sugar), 3.88(3H, s,  $-OCH_3$ ), 2.72(3H, s,  $-COCH_3$ ), 2.62(3H, s,  $-CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 202.5 (C-COCH<sub>3</sub>), 158.3 (C-6), 155.4 (C-8), 151.0 (C-1), 136.8 (C-3), 133.7 (C-10), 123.1 (C-2), 118.6 (C-4), 108.6 (C-9), 102.7 (C-1'), 102.6 (C-5), 101.2 (C-7), 77.8 (C-5'), 76.3 (C-3'), 73.1 (C-2'), 69.4 (C-4'), 60.2 (C-6'), 55.1 (C-OCH<sub>3</sub>), 32.2 (C-OCH<sub>3</sub>), 19.3 ( $-CH_3$ )。与参考文献[5]中的数据一致,化合物 3 鉴定为 torachysone-8- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside。

化合物 4 淡黄色粉末(甲醇),FAB-MS  $m/z$  315 ( $[M - H]^-$ )。 $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.68(1H, s, OH-5), 9.95(1H, s, OH-7), 9.41(1H, s, OH-3), 8.73(1H, s, OH-4'), 7.46(1H, br d,  $J = 8.8$  Hz, H-6'), 7.44(1H, br s, H-2'), 6.91(1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5'), 6.87(1H, br s, H-8), 6.70(1H, br s, H-6), 3.73(3H, s,  $-OCH_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 178.1 (C-4), 166.3 (C-7), 163.0 (C-5), 156.8 (C-9), 155.3 (C-2), 150.4 (C-4'), 146.3 (C-3'), 137.6 (C-3), 123.3 (C-1'), 122.1 (C-6'), 116.8 (C-5'), 113.2 (C-2'), 105.0 (C-10), 99.0 (C-6), 95.1 (C-8), 56.2 (C-OCH<sub>3</sub>)。与参考文献[6]中的数据一致,化合物 4 鉴定为 isorhamnetin。

化合物 5 黄色针状结晶(三氯甲烷),FAB-MS  $m/z$  431 ( $[M - H]^-$ )。 $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 13.11(1H, s, OH-1), 11.26(1H, s, OH-6), 7.47(1H, br s, H-4), 7.28(1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-5), 7.17(1H, br s, H-2), 6.94(1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-7), 5.08(1H, d,  $J = 7.5$  Hz, anomeric H,  $\beta$ -configuration), 3.16 ~ 3.95(6H, m, H-sugar), 2.35(3H, br s,  $-CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 186.3 (C-9), 182.1 (C-10), 166.1 (C-6), 163.8 (C-1), 160.8 (C-8), 146.0 (C-3), 133.6 (C-10a), 131.2 (C-4a), 124.0 (C-2), 120.7 (C-4), 112.5 (C-9a), 110.3 (C-8a), 108.5 (C-5), 107.0 (C-7), 101.8 (C-1'), 76.5 (C-5'), 75.1 (C-3'), 71.2 (C-2'), 67.8 (C-4'), 60.1 (C-6'), 19.2 ( $-CH_3$ )。与参考文献[7]中的

数据一致, 化合物 **5** 鉴定为 emodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **6** 无色针状结晶(甲醇), FAB-MS  $m/z$  353 ( $[M - H]^-$ )。<sup>1</sup>H-NMR ( $C_5D_5N$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.92(1H, s, H-8), 6.87(1H, s, H-6), 6.28(1H, s, H-3), 5.77(1H, d,  $J = 7.6$  Hz, anomeric H,  $\beta$ -configuration), 4.07 ~ 4.46(6H, m, H-sugar), 2.82(3H, s, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ( $C_5D_5N$ , 100 MHz)  $\delta$ : 168.2(C-4), 163.0(C-2), 162.2(C-7), 157.8(C-9), 139.6(C-5), 117.2(C-6), 107.2(C-10), 101.5(C-8), 101.3(C-1'), 90.7(C-8), 79.1(C-3'), 78.7(C-5'), 74.9(C-2'), 71.3(C-4'), 62.6(C-6'), 23.9(-CH<sub>3</sub>)。与参考文献[8]中的数据一致, 化合物 **6** 鉴定为 7-hydroxy-5-methyl-coumarin-4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **7** 淡黄色无定形粉末(甲醇), FAB-MS  $m/z$  419 ( $[M - H]^-$ )。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.47(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.40(1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 7.25(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-7), 7.22(1H, s, H-4), 5.10(1H, d,  $J = 7.2$  Hz, anomeric H,  $\beta$ -configuration), 3.20 ~ 4.36(6H, m, H-sugar), 2.51(3H, s, H-COCH<sub>3</sub>), 2.24(3H, s, -CH<sub>3</sub>), 2.03(3H, s, H-2''); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 204.9(C-COCH<sub>3</sub>), 170.3(C-1''), 154.1(C-8), 150.3(C-1), 135.9(C-10), 133.0(C-3), 127.4(C-6), 125.4(C-2), 122.5(C-5), 119.6(C-4), 113.2(C-9), 110.6(C-7), 102.3(C-1'), 76.0(C-3'), 74.2(C-5'), 73.3(C-2'), 69.9(C-4'), 63.3(C-6'), 32.1(C-OCH<sub>3</sub>), 20.7(C-2''), 19.3(-CH<sub>3</sub>)。与参考文献[8]中的数据一致, 化合物 **7** 鉴定为 nepodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-(6'-*O*-acetyl)-glucopyranoside。

化合物 **8** 淡黄色粉末(三氯甲烷), FAB-MS  $m/z$  449 ( $[M - H]^-$ )。<sup>1</sup>H-NMR ( $C_5D_5N$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.90(1H, s, H-5'), 7.72(1H, s, H-3'), 7.26(1H, dd,  $J = 8.1, 8.1$  Hz, H-4), 6.57(2H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-3, 5), 5.60(1H, d,  $J = 7.7$  Hz, anomeric H,  $\beta$ -configuration), 4.05 ~ 4.54(6H, m, H-sugar), 2.13(3H, s, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR ( $C_5D_5N$ , 100 MHz)  $\delta$ : 202.6(C-C=O), 169.4(C-COOH), 163.6(C-2, 6), 155.2(C-2'), 139.3(C-4'), 136.5(C-4), 134.8(C-1'), 131.2(C-6'), 125.0(C-5'), 121.1(C-3'), 113.9(C-1), 108.2(C-3, 5), 103.5(C-1''), 79.1(C-3''), 78.7(C-5''), 74.9(C-2''), 71.3(C-4''), 62.6(C-6''), 21.5(C-8')。与参考文献[8]中的数据一致, 化合物 **8** 鉴定为 2-(2', 6'-dihydroxybenzoyl)-5-methylbenzoic

acid-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **9** 白色粉末(丙酮), FAB-MS  $m/z$  389 ( $[M - H]^-$ )。<sup>1</sup>H-NMR ( $CD_3OD$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.41(2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 7.07(1H, d,  $J = 16.4$  Hz, H-b), 6.90(1H, d,  $J = 16.4$  Hz, H-a), 6.83(2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3', 5'), 6.80(1H, s, H-2), 6.67(1H, s, H-6), 6.48(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-4), 5.01(1H, d,  $J = 7.7$  Hz, anomeric H,  $\beta$ -configuration), 3.40 ~ 3.86(6H, m, H-sugar); <sup>13</sup>C-NMR ( $CD_3OD$ , 100 MHz)  $\delta$ : 161.1(C-3), 159.5(C-5), 157.7(C-4'), 138.7(C-1), 129.6(C-1'), 129.3(C-b), 128.4(C-2', 6'), 126.7(C-a), 115.8(C-3', 5'), 106.3(C-6), 105.0(C-2), 103.4(C-4), 102.1(C-1'), 78.4(C-3'), 77.2(C-5'), 73.6(C-2'), 70.2(C-4'), 62.4(C-6')。与参考文献[9]中的数据一致, 化合物 **9** 鉴定为 polydatin。

化合物 **10** 黄色粉末(三氯甲烷), FAB-MS  $m/z$  421 ( $[M - H]^-$ )。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.40(1H, d,  $J = 6.1$  Hz, H-7), 7.22(1H, d,  $J = 6.1$  Hz, H-5), 7.07(1H, s, H-4), 5.19(1H, d,  $J = 7.1$  Hz, anomeric H,  $\beta$ -configuration), 3.21 ~ 4.14(6H, m, H-sugar), 2.52(3H, s, H-COCH<sub>3</sub>), 2.21(3H, s, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 205.5(C-COCH<sub>3</sub>), 169.4(C-COOH), 156.4(C-8), 153.1(C-1), 136.8(C-3), 133.4(C-10), 128.1(C-6), 126.7(C-5), 125.2(C-2), 122.6(C-7), 118.6(C-4), 109.6(C-9), 103.1(C-1'), 76.8(C-5'), 75.3(C-3'), 73.5(C-2'), 70.1(C-4'), 63.2(C-6'), 29.7(C-OCH<sub>3</sub>), 18.6(-CH<sub>3</sub>)。与参考文献[3]中的数据一致, 化合物 **10** 鉴定为 rumexoside。

#### 4 结果和讨论

利用正相和反相硅胶柱、羟丙基聚葡萄糖凝胶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。分离得到 10 个化合物, 分别为 nepodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**1**), 6-hydroxymusizin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**2**), torachysone-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**3**), isorhamnetin (**4**), emodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**5**), 7-hydroxy-5-methyl-coumarin-4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**6**), nepodin-8-*O*- $\beta$ -*D*-(6'-*O*-acetyl)-glucopyranoside (**7**), 2-(2', 6'-dihydroxybenzoyl)-5-methylbenzoic acid-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**8**), polydatin (**9**) 和 rumexoside (**10**)。化合物 **6, 7, 8** 为首次从酸模属植物中分离

得到,化合物**1,2,3,4,5,9,10**为首次从该植物中分离得到。

[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):289-293.  
[3] Demirezer O, Kuruuzum A, Bergere I, et al. Five naphthalene glycosides from the roots of *Rumex patientia* [J]. Phytochem, 2001, 56(4):399-402.  
[4] Kashiwada Y, Nonaka G, Nishioka I. Studies on rhubarb (*Rhei Rizoma*) VI, isolation and characterization of stilbenes [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32(9):3501-3517.  
[5] Atsuyoshi N, Kohji K, Toshihiko O. Antimicrobial

component, trachryson and 2-methoxystypandrone, in *Rumex japonicus* Houtt [J]. J Agric Food Chem, 1993, 41(10):1772-1775.

[6] Alejandro F B, Ali H, Munozedorado M, et al. Polyacetylenes, terpenoids and flavonoids from *Bupleurum spinosum* [J]. Phytochem, 1998, 48(7):1237-1240.  
[7] 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):47-49.  
[8] Zhang L S, Chen Y X, Liu G M, et al. Hastatusides A and B: Two new phenolic glucosides from *Rumex hastatus* D. Don [J]. Helvetica Chimica Acta, 2009, 92(4):774-778.  
[9] Setyi M L, Taneja S C, Agarwal S G, et al. Isoflavones and stilbenes from *Juniperus macropoda* [J]. Phytochem, 1980, 19(8):1831-1832.

[责任编辑 顾雪竹]

---

## 《中国实验方剂学杂志》声明

本刊近期发现有某些网站使用类似本刊网站的域名,冒用本刊名义,收取高额审稿费及版面费。

现本刊郑重声明:①本刊不会以任何名义收取任何审稿费。

②<http://www.syfjxzz.com> 为本刊唯一域名。

对于假冒本刊名义、侵犯本刊权利的不正当行为,本刊将通过法律程序进行维权。