

## 药用大黄地上部分化学成分

咸婧<sup>1</sup>, 符江<sup>2</sup>, 程锦堂<sup>1</sup>, 章军<sup>1</sup>, 焦梦姣<sup>1</sup>, 王淑慧<sup>1</sup>, 刘安<sup>1\*</sup>

(1. 中国中医科学院 中药研究所, 北京 100700;

2. 中国医学科学院 中国协和医科大学 药物研究所, 北京 100050)

**[摘要]** **目的:**对蓼科 Polygonaceae 植物药用大黄 *Rheum officinale* 的干燥地上部分进行化学成分研究,从物质基础的角度探寻其作为药用资源的可能性。**方法:**取干燥药用大黄地上部分 5 kg 依次用 95%, 75% 乙醇回流提取,减压回收溶剂至无醇味,分别用石油醚、乙酸乙酯萃取,采用多种色谱技术对乙酸乙酯部分及萃取后剩余的水相进行分离纯化,应用<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, 2D NMR, MS 等现代分析技术进行结构鉴定。**结果:**从乙酸乙酯部分及水相中共分离鉴定了 16 个化合物,分别为 4-methyl-6,8-dihydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one (1), 大黄素-8-甲醚 (2), emodin bianthrone B (3), emodin bianthrone A (4), 6'-乙酰基-大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷 (5), 6'-乙酰基-大黄素甲醚-8-O-β-D-葡萄糖苷 (6), 二氢高良姜醇 (7), rumexnesides B (8), 迷人醇 (9), 槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (10), 杨梅素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (11), 2"-O-galloylvitexin (12), 槲皮素-3-O-刺槐双糖 (13), 山柰酚-3-O-芸香糖苷 (14), 1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid (15), kaempferol-3-O-[6"-O-(3-hydroxy-3-methylglutaroyl)glucoside] (16)。其中 6 个蒽醌类化合物(2~6,9), 7 个黄酮类化合物(7,10~14,16), 1 个吡啶类化合物(15)及 2 个酚类化合物(1,8)。**结论:**化合物 1~16 均为首次从大黄属中分离得到。经综合对比,发现药用大黄地上部分的化学成分与传统药用部位根及根茎相似,主要为蒽醌类、黄酮类、酚类化合物等。这为大黄地上部分药用资源的开发利用提供了一定的化学依据。

**[关键词]** 药用大黄; 地上部分; 蒽醌; 黄酮

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)14-0045-07

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017140045

## Isolation and Identification of Chemical Constituents from Aerial Parts of *Rheum officinale*

XIAN Jing<sup>1</sup>, FU Jiang<sup>2</sup>, CHENG Jin-tang<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>, JIAO Meng-jiao<sup>1</sup>, WANG Shu-hui<sup>1</sup>, LIU An<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China;

2. Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents from the aerial parts of *Rheum officinale* and get knowledge of the chemical constituents in these parts to evaluate its potential in sustainable utilization. **Method:** The 5 kg aerial parts of the dry *R. officinale* were extracted sequentially with 95% ethanol and 75% ethanol, then the solvent was decompressed and recovered to no alcohol flavor, and extracted with petroleum ether (PE) and ethyl acetate (EtOAc) respectively to yield ethyl acetate and water soluble fractions. The two parts were subjected to various column chromatography methods for isolation and purification respectively. The structures of these compounds were elucidated based on their physical and chemical properties, as well as <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, 2D-NMR, MS and other spectroscopic methods. **Result:** Sixteen compounds were isolated from *R. officinale*, and were identified as 4-methyl-6, 8-dihydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one (1), questin (2), emodin

**[收稿日期]** 20170320(016)

**[基金项目]** 国家“重大新药创制”科技重大专项(2014ZX09304307-001);中国中医科学院自主选题研究项目(ZXKT15032);中国中医科学院“十三五”重点领域研究专项(ZZ10-007)

**[第一作者]** 咸婧,在读硕士,从事中药化学研究,Tel:13717668430,E-mail: xianjing0721@sina.com

**[通讯作者]** \*刘安,研究员,从事中药化学和质量控制研究,Tel: 010-64013996,E-mail: la62@163.com

bianthrone B (3), emodin bianthrone A (4), emodin-8-*O*- $\beta$ -D-(6'-*O*-acetyl) glucoside (5), physcion-8-*O*- $\beta$ -D-(6'-*O*-acetyl) glucoside (6), pinobaksin (7), rumexnepsides B (8), fallacinol (9), quercetin-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (10), myricetin-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (11), 2''-*O*-galloyl vitexin (12), quercetin-3-*O*-robinobioside (13), kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (14), 1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro- $\beta$ -carboline-3-carboxylic acid (15), and kaempferol-3-*O*-[6''-*O*-(3-hydroxy-3-methylglutaryl) glucoside] (16), including six anthraquinones, seven flavonoids, one indole and two phenolic compounds.

**Conclusion:** Compounds 1-16 were isolated from the genus *Rheum* for the first time. The conducted study showed that the chemical constituents from the aerial parts of *R. officinale* were quite similar with those from the roots and rhizomes of traditional medicinal parts, mainly including anthraquinones, flavonoids, phenolic compounds, etc. Overall, the results described in this study could provide certain chemical basis for further resources exploitation and utilization of the aerial parts of *R. Officinale*.

[**Key words**] *Rheum officinale*; aerial parts; anthraquinones; flavonoids

大黄,始载于《神农本草经》,为蓼科植物掌叶大黄、唐古特大黄或药用大黄的干燥根及根茎。主要分布于青海、甘肃、四川、云南等地区。具有泻下攻积、清热泻火、凉血解毒、逐瘀通经之功效,用于积滞便秘,血热吐衄、目赤咽肿,热毒疮疡、烧烫伤,湿热痢疾、黄疸、淋证及瘀血诸证。其作用峻猛,有“将军”之称,是临床上应用极广泛的一味重要中药。主要含有蒽醌、蒽酮、黄酮、芪类及鞣质等成分<sup>[1]</sup>。现代药理研究显示其具有丰富的药理活性,如导泻、利尿、保肝、抗炎、止痛和抗氧化等<sup>[2]</sup>。大黄的药用部位为地下的根及根茎,产量巨大的地上部分茎和叶,一直被当作废料大量丢弃,不仅污染环境,也在一定程度上造成了资源浪费。近年来的一些研究表明,大黄的地上部分与其传统药用部位在化学成分上有一定的相似性,也表现出了一定的药理活性<sup>[3]</sup>。本实验以药用资源的开发利用和环境保护为出发点,对药用大黄的地上茎、叶进行了化学成分研究。采用各种现代分离技术及方法从中分离鉴定了 16 个化合物(图 1),包括 6 个蒽醌类化合物,7 个黄酮类化合物,1 个吡啶类化合物及 2 个酚类化合物。分别为 4-methyl-6, 8-dihydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one (1), 大黄素-8-甲醚 (2), emodin bianthrone B (3), emodin bianthrone A (4), 6'-乙酰基-大黄素-8-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (5), 6'-乙酰基-大黄素甲醚-8-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (6), 二氢高良姜醇 (7), rumexnepsides B (8), 迷人醇 (9), 槲皮素-3-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (10), 杨梅素-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (11), 2''-*O*-galloyl vitexin (12), 槲皮素-3-*O*-刺槐双糖 (13), 山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 (14), 1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro- $\beta$ -carboline-3-carboxylic acid (15), kaempferol-3-*O*-[6''-*O*-(3-hydroxy-3-

methylglutaryl) glucoside] (16)。化合物 1 ~ 16 均为首次从大黄属中分离得到。

## 1 材料

柱色谱硅胶 (160 ~ 200, 200 ~ 300, 300 ~ 400 目, 青岛海洋化工厂); ODS 柱色谱填料 (Fuji Silysia Chemical, Japan); 薄层硅胶铝板 (德国 Merk 公司); LH-20 葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, GE Healthcare); MCI 填料 (日本三菱化学株式会社); PRP-512B 树脂 (北京聚福树脂厂); Ascend 600 型超导核磁共振仪 (德国布鲁克公司); 6545 型 UPLC-Q-TOF-MS/MS (ESI 离子源, 美国安捷伦); EYELA SB-1100 型旋转蒸发器 (日本东京理化器械); Flash 快速制备色谱 (Biotage Trading Co., Ltd., Shanghai, China); 1100 系列高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); LC 3000 型高效制备液相色谱 (北京创新通恒有限公司); SHB-III S 型循环水式多用真空泵 (北京世纪予华仪器有限公司); KQ-250DB 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); Thermo BDS C<sub>18</sub> 分析色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5  $\mu$ m, USA), Thermo BDS C<sub>18</sub> 制备色谱柱 (21.2 mm × 250 mm, 5  $\mu$ m, USA); 氘代试剂 CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD, DMSO-*d*<sub>6</sub> (北京赛普锐思有限公司); 有机试剂均为分析纯 (北京化工厂)。

药用大黄地上部分茎和叶于 2013 年 4 月采自四川, 经中国中医科学院中药研究所孙伟博士鉴定为蓼科药用大黄 *Rheum officinale* 的茎和叶, 凭证样本 (No. 201304M) 存放于中国中医科学院中药研究所。

## 2 提取与分离

取干燥的药用大黄茎和叶 5 kg, 用 8 倍量 95% 乙醇回流提取 2 次, 等量 75% 乙醇回流提取 1 次,

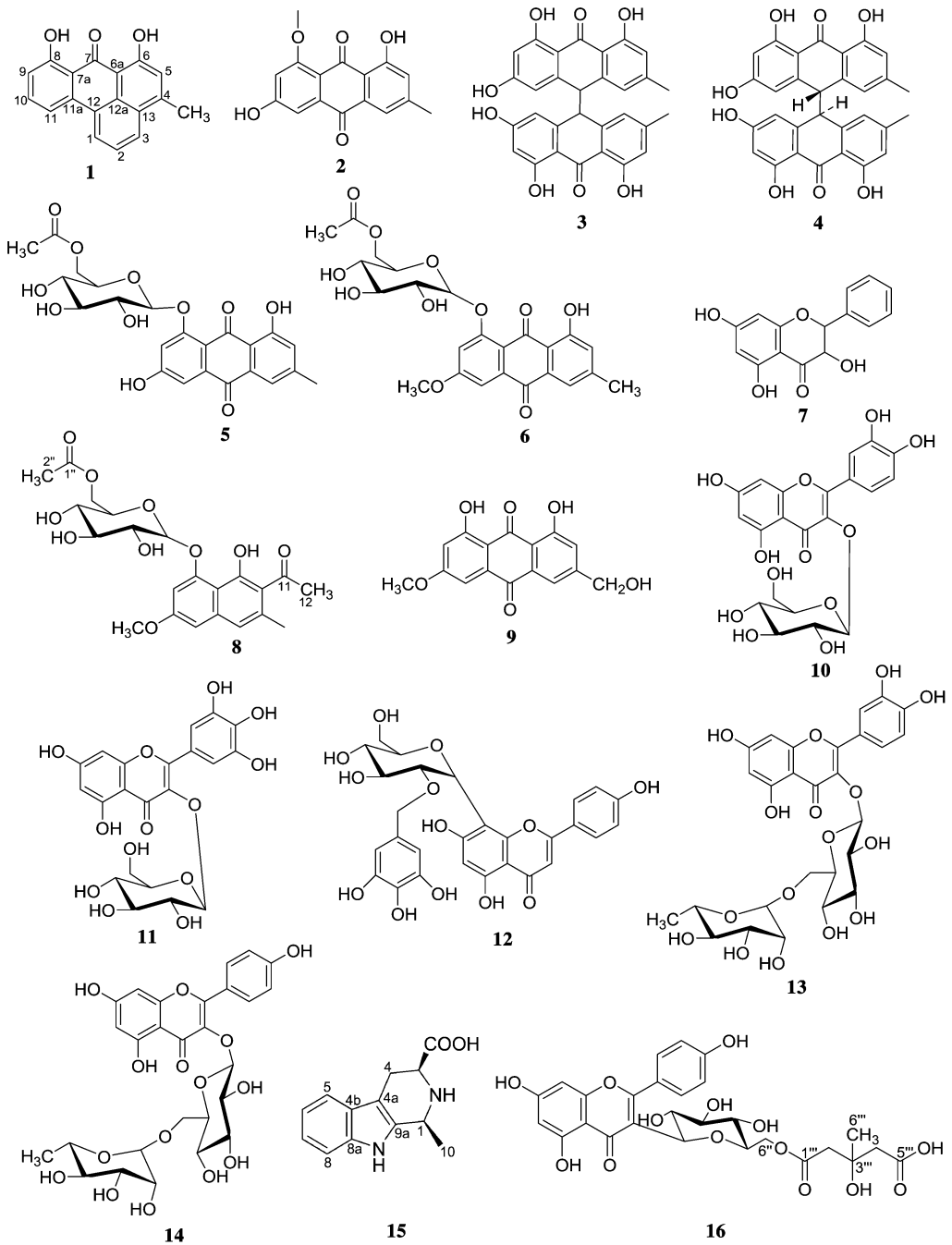


图 1 化合物 1~16 结构

Fig.1 Structure of compound 1-16

每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩回收溶剂至无醇味。加适量水混悬, 依次用石油醚和乙酸乙酯萃取, 分别得到石油醚部分 107 g, 乙酸乙酯部分 127 g。萃取后剩余的水相, 直接上样过 MCI 柱, 用纯水洗脱 3 个柱体积, 纯甲醇洗脱 3 个柱体积, 收集甲醇洗脱部分, 减压浓缩干燥后得浸膏 66.5 g。经 Flash 快速制备反相色谱(甲醇-水 0:1, 1:4, 2:3, 1:0)洗脱, 得 4 个部分 Fr. A1 ~ Fr. A4。Fr. A2(24.7 g) 经 Flash 快速制备反相色谱[0 ~ 60 min, 甲醇-水(1:9 ~

1:0)]洗脱得到 3 个部分(Fr. A2a ~ Fr. A2c)。Fr. A2b(15.5 g) 经 ODS 柱色谱[甲醇-水(1:10, 1:8, 1:5, 1:3, 1:0)]洗脱, 得 5 个部分(Fr. A2b1 ~ Fr. A2b5)。Fr. A2b3(1.6 g) 经 SephadexLH-20, 制备 HPLC(甲醇-水, 22:78) 纯化得化合物 15(2.3 mg)。Fr. A2b5(10.8 g) 经 ODS 柱色谱[甲醇-水(1:6, 1:4, 1:5, 1:3, 1:0)]洗脱, 分为 2 部分, 其中第二部分经 Sephadex LH-20, 制备 HPLC(甲醇-水, 33:67) 纯化得化合物 13(2.6 mg), 14(5.5 mg),

16 (2.3 mg)。

乙酸乙酯部分样品拌样过 PRP-512B 树脂柱,以 60% 和 90% 甲醇洗脱,得到 Fr. C(51.2 g) 和 Fr. B(68.8 g) 2 部分。Fr. B 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮,30:1~1:1)梯度洗脱得 5 个部分(Fr. B1~Fr. B5)。Fr. B2(12.1 g)经硅胶柱色谱,Sephadex LH-20,制备 HPLC(甲醇-水,42:58)纯化得化合物 1(1.5 mg),2(4.8 mg),7(1.8 mg)。Fr. B3(13.6 g)经硅胶柱色谱,Sephadex LH-20,ODS 柱色谱,制备 HPLC(甲醇-水,40:60)纯化得化合物 3(1.5 mg),4(1.8 mg)。Fr. B4(18.2 g)经硅胶柱色谱,Sephadex LH-20,ODS 柱色谱、制备 HPLC(甲醇-水,38:62)纯化得化合物 6(1.5 mg),8(1.8 mg)。Fr. B5(16.9 g)经 Sephadex LH-20,ODS 柱色谱、制备 HPLC(甲醇-水,37:63)纯化得化合物 5(4.3 mg)。

Fr. C 经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇,30:1~1:1)梯度洗脱得 5 个部分。其中第二部分(4.8 g)经 Sephadex LH-20,ODS 柱色谱、制备 HPLC(甲醇-水,37:63)纯化得化合物 9(8.8 mg)。第五部分(15.2 g)经硅胶柱色谱,Sephadex LH-20,ODS 柱色谱、制备 HPLC(甲醇-水,35:65)纯化得化合物 10(1.5 mg),11(1.8 mg),12(1.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针晶,ESI-MS  $m/z$  277 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$ : 14.55 (1H, s, H-OH), 13.02 (1H, s, H-OH), 8.58 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1), 8.15 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3), 7.93 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-11), 7.67 (1H, t,  $J = 8.1$  Hz, H-10), 7.63 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-2), 7.15 (1H, s, H-5), 7.04 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-9), 2.81 (3H, s, H-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$ : 189.6 (C-7), 168.5 (C-6), 163.2 (C-8), 149.3 (C-4), 137.5 (C-11a), 135.6 (C-10), 127.3 (C-12a), 127.0 (C-3), 126.7 (C-13), 126.1 (C-1), 125.2 (C-12), 124.2 (C-2), 120.7 (C-5), 115.7 (C-9), 115.2 (C-7a), 113.7 (C-11), 107.8 (C-6a), 20.6 (C-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[4]对照基本一致,故鉴定化合物 1 为 4-methyl-6, 8-dihydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one。

化合物 2 黄色片状结晶,ESI-MS  $m/z$  285 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$ : 13.38 (1H, s, H-OH), 7.41 (1H, br s, H-4), 7.16 (1H, br s, H-5), 7.10 (1H, br s, H-2), 6.78 (1H, br s, H-7), 3.89 (3H, s, H-OCH<sub>3</sub>), 2.38 (3H, s, H-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-

NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$ : 185.9 (C-9), 182.5 (C-10), 166.1 (C-6), 163.6 (C-8), 161.7 (C-1), 146.3 (C-3), 136.9 (C-10a), 132.1 (C-4a), 124.1 (C-2), 118.9 (C-4), 114.5 (C-9a), 111.6 (C-8a), 107.8 (C-5), 105.1 (C-7), 56.1 (C-OCH<sub>3</sub>), 21.3 (C-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[5]对照基本一致,故鉴定化合物 2 为大黄素-8-甲醚(questin)。

化合物 3 无定形粉末,ESI-MS  $m/z$  511 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{H}}$ : 11.91 (1H, s, H-OH), 11.67 (1H, s, H-OH), 10.82 (1H, s, H-OH), 6.59 (1H, br s, H-4, H-4'), 6.22 (1H, br s, H-7, H-7'), 6.15 (1H, br s, H-5, H-5'), 5.96 (1H, br s, H-2, H-2'), 4.33 (1H, br s, H-10, H-10'), 2.17 (3H, s, H-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$ : 189.3 (C-9, C-9'), 164.4 (C-6, C-6'), 163.6 (C-8, C-8'), 160.6 (C-1, C-1'), 145.7 (C-3, C-3'), 144.0 (C-10a, C-10a'), 139.7 (C-4a, C-4a'), 120.9 (C-2, C-2'), 116.1 (C-4, C-4'), 113.4 (C-9a, C-9a'), 109.5 (C-8a, C-8a'), 109.0 (C-5, C-5'), 101.4 (C-7, C-7'), 55.1 (C-10, C-10'), 21.3 (C-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[6]对照基本一致,故鉴定化合物 3 为 emodin bianthrone B。

化合物 4 无定形粉末,ESI-MS  $m/z$  511 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{H}}$ : 11.90 (1H, s, H-OH), 11.81 (1H, s, H-OH), 10.76 (1H, s, H-OH), 6.68 (1H, br s, H-4, H-4'), 6.20 (1H, br s, H-7, H-7'), 6.20 (1H, br s, H-5, H-5'), 6.01 (1H, br s, H-2, H-2'), 4.41 (1H, br s, H-10, H-10'), 2.24 (3H, s, H-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$ : 189.4 (C-9, C-9'), 164.2 (C-6, C-6'), 163.6 (C-8, C-8'), 160.8 (C-1, C-1'), 146.2 (C-3, C-3'), 143.3 (C-10a, C-10a'), 140.6 (C-4a, C-4a'), 121.1 (C-2, C-2'), 116.0 (C-4, C-4'), 113.8 (C-9a, C-9a'), 109.2 (C-8a, C-8a'), 109.1 (C-5, C-5'), 101.5 (C-7, C-7'), 55.1 (C-10, C-10'), 21.4 (C-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[6]对照基本一致,故鉴定化合物 4 为 emodin bianthrone A。

化合物 5 黄色无定形粉末,ESI-MS  $m/z$  473 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.43 (1H, br s, H-4), 7.26 (1H, br s, H-5), 7.12 (1H, br s, H-2), 6.93 (1H, br s, H-7), 5.10 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1'), 2.39 (3H, s, H-CH<sub>3</sub>), 2.03 (3H, s, H-COCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$ : 186.1

(C-9), 182.2 (C-10), 170.2 (C-CO), 165.4 (C-1), 161.7 (C-8), 160.9 (C-6), 146.7 (C-3), 136.4 (C-10a), 132.0 (C-4a), 124.1 (C-4), 119.1 (C-2), 114.4 (C-9a), 112.6 (C-8a), 108.9 (C-7), 108.6 (C-5), 100.4 (C-1'), 76.2 (C-5'), 73.9 (C-3'), 73.2 (C-2'), 69.7 (C-4'), 63.2 (C-6'), 21.3 (C-CH<sub>3</sub>), 20.5 (C-COCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[7]对照基本一致,故鉴定化合物**5**为6'-乙酰基-大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷[emodin-8-β-D-(6'-O-acetyl)glucoside]。

化合物**6** 黄色针晶,ESI-MS  $m/z$  489 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub>: 7.46 (1H, br s, H-4), 7.36 (1H, br s, H-5), 7.16 (1H, br s, H-2), 7.11 (1H, br s, H-7), 5.25 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1'), 3.98 (3H, s, H-OCH<sub>3</sub>), 2.40 (3H, s, H-CH<sub>3</sub>), 2.00 (3H, s, H-COCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub>: 186.4 (C-9), 181.8 (C-10), 170.2 (C-CO), 164.6 (C-1), 161.6 (C-8), 160.2 (C-6), 147.1 (C-3), 136.4 (C-10a), 131.9 (C-4a), 124.2 (C-4), 119.2 (C-2), 114.6 (C-9a), 114.4 (C-8a), 107.6 (C-7), 105.9 (C-5), 100.1 (C-1'), 76.2 (C-5'), 73.8 (C-3'), 73.1 (C-2'), 69.7 (C-4'), 63.5 (C-6'), 21.4 (C-CH<sub>3</sub>), 20.5 (C-COCH<sub>3</sub>), 56.1 (C-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[7]对照基本一致,故鉴定化合物**6**为6'-乙酰基-大黄素甲醚-8-O-β-D-葡萄糖苷[physcion-8-β-D-(6'-O-acetyl)glucoside]。

化合物**7** 淡黄色针晶,ESI-MS  $m/z$  277 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub>: 7.52 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-2', H-6'), 7.41 (3H, m, H-3', H-4', H-5'), 5.89 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 5.86 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 5.16 (1H, d,  $J = 11.5$  Hz, H-2), 4.60 (1H, d,  $J = 11.3$  Hz, H-3)。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub>: 197.0 (C-4), 167.8 (C-7), 163.2 (C-5), 162.2 (C-9), 137.2 (C-1'), 128.4 (C-4'), 128.0 (C-3', C-5'), 127.9 (C-2', C-6'), 99.9 (C-10), 96.2 (C-6), 95.1 (C-8), 82.7 (C-2), 71.3 (C-3)。以上数据与文献[8]对照基本一致,故鉴定化合物**7**为二氢高良姜醇(pinobaksin)。

化合物**8** 淡黄色粉末,ESI-MS  $m/z$  449 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub>: 7.08 (1H, s, H-4), 6.93 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-5, H-7), 5.11 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1'), 4.38 (1H, dd,  $J = 11.8, 1.8$  Hz, H-6'), 4.13 (1H, dd,  $J = 11.8, 1.8$  Hz, H-

6'), 3.84 (3H, s, H-OCH<sub>3</sub>), 2.51 (3H, s, H-COCH<sub>3</sub>-12), 2.24 (3H, s, H-CH<sub>3</sub>), 2.07 (3H, s, H-COCH<sub>3</sub>-2'')。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub>: 204.3 (C-11), 170.1 (C-1''), 158.1 (C-6, C-8), 155.1 (C-1), 136.8 (C-10), 133.7 (C-3), 118.5 (C-4), 123.2 (C-2), 108.8 (C-9), 103.4 (C-7), 102.3 (C-1'), 100.9 (C-5), 75.9 (C-5'), 74.2 (C-2'), 73.1 (C-3'), 70.0 (C-4'), 63.3 (C-6'), 55.3 (C-OCH<sub>3</sub>), 32.1 (C-12), 20.4 (C-2''), 19.4 (C-13)。以上数据与文献[9]对照基本一致,故鉴定化合物**8**为rumexneposides B。

化合物**9** 黄色针晶,ESI-MS  $m/z$  301 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub>: 13.40 (1H, s, H-OH), 7.55 (1H, br s, H-4), 7.18 (1H, br s, H-2), 7.16 (1H, br s, H-5), 6.78 (1H, br s, H-7), 4.57 (2H, s, H-CH<sub>2</sub>OH), 3.88 (3H, s, H-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub>: 186.5 (C-9), 182.9 (C-10), 166.4 (C-8), 164.0 (C-1), 162.2 (C-6), 151.5 (C-3), 137.2 (C-10a), 132.6 (C-4a), 121.3 (C-4), 116.2 (C-2), 115.6 (C-9a), 112.3 (C-8a), 108.2 (C-5), 105.5 (C-7), 62.5 (C-CH<sub>2</sub>OH), 56.6 (C-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[10]对照基本一致,故鉴定化合物**9**为迷人醇(fallacinol)。

化合物**10** 淡黄色粉末,ESI-MS  $m/z$  465 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub>: 7.59 (1H, br s, H-6'), 7.57 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-2'), 6.85 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.46 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub>: 177.3 (C-4), 164.5 (C-7), 161.1 (C-5), 156.2 (C-9), 156.0 (C-2), 148.4 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.1 (C-3), 121.5 (C-6'), 121.0 (C-1'), 116.0 (C-2'), 115.1 (C-5'), 103.7 (C-10), 100.7 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.4 (C-8), 77.5 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.0 (C-2''), 69.8 (C-4''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献[11]对照基本一致,故鉴定化合物**10**为槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(queretin-3-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物**11** 淡黄色粉末,ESI-MS  $m/z$  481 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub>: 7.20 (2H, s, H-2', H-6'), 6.36 (1H, br s, H-8), 6.17 (1H, br s, H-6), 5.46 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub>: 177.1 (C-4), 164.9 (C-7), 161.1 (C-5), 156.2 (C-2), 155.9 (C-9), 145.4 (C-3', C-5'), 136.8 (C-4'), 133.3 (C-

3), 119.8 (C-1'), 108.4 (C-2', C-6'), 103.5 (C-10), 100.8 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.3 (C-8), 77.5 (C-5''), 76.5 (C-3''), 73.8 (C-2''), 69.8 (C-4''), 61.0 (C-6''). 以上数据与文献[12]对照基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为杨梅素-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (myricetin-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

化合物 **12** 黄色无定形粉末, ESI-MS  $m/z$  585 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{H}}$ : 8.10 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', H-6'), 6.94 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-3', H-5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.73 (2H, s, H-2'', H-6''), 6.13 (1H, s, H-6), 5.48 (1H, t,  $J = 9.5$  Hz, H-2''), 4.99 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-1''), 3.83 (1H, m, H-6''a), 3.58 (1H, m, H-6''b), 3.60 (1H, m, H-3''), 3.53 (1H, m, H-4''), 3.37 (1H, m, H-5'')。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$ : 181.7 (C-4), 174.9 (C-7'''), 163.8 (C-2), 163.0 (C-7), 161.3 (C-4'), 160.4 (C-5), 156.2 (C-9), 145.3 (C-3''', C-5'''), 138.2 (C-4'''), 128.9 (C-2', C-6'), 121.4 (C-1'), 119.4 (C-1'''), 115.8 (C-3', C-5'), 108.5 (H-2'', H-6''), 103.3 (C-10), 102.4 (C-8), 102.2 (C-3), 97.9 (C-6), 82.0 (C-5''), 76.0 (C-3''), 72.2 (C-2''), 71.0 (C-1''), 70.5 (C-4''), 60.9 (C-6'')。以上数据与文献[13]对照基本一致, 故鉴定化合物 **12** 为 2''-*O*-galloyl vitexin。

化合物 **13** 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  633 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{H}}$ : 12.59 (1H, s, 5-OH), 7.65 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-6'), 7.53 (1H, s, H-2'), 6.82 (1H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-5'), 6.38 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6), 5.32 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1''), 4.42 (1H, br s, H-1'''), 1.07 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, H-6''')。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$ : 177.3 (C-4), 165.0 (C-7), 161.1 (C-5), 156.4 (C-9), 156.3 (C-2), 148.7 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.4 (C-3), 121.8 (C-6'), 121.0 (C-1'), 116.0 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.6 (C-10), 102.1 (C-1''), 100.0 (C-1'''), 98.9 (C-6), 93.7 (C-8), 73.5 (C-5''), 73.1 (C-3''), 72.0 (C-4''), 71.1 (C-2''), 70.6 (C-3'''), 70.4 (C-2'''), 68.3 (C-4''), 68.0 (C-5'''), 65.1 (C-6''), 17.9 (C-6''')。以上数据与文献[14]对照基本一致, 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3-*O*-刺槐双糖 (quercetin-3-*O*-robinobioside)。

化合物 **14** 黄色无定形粉末, ESI-MS  $m/z$  593 [M - H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_{\text{H}}$ : 8.07 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2', H-6'), 6.89 (2H, d,  $J =$

8.6 Hz, H-3', H-5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 5.13 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 4.52 (1H, s, H-1'''), 1.13 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-6''')。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_{\text{C}}$ : 179.7 (C-4), 167.0 (C-7), 163.4 (C-5), 161.9 (C-4'), 159.7 (C-9), 159.0 (C-2), 135.8 (C-3), 132.7 (C-2', C-6'), 123.1 (C-1'), 116.5 (C-3', C-5'), 105.9 (C-10), 105.0 (C-1''), 102.8 (C-1'''), 100.5 (C-6), 95.4 (C-8), 78.5 (C-3''), 77.6 (C-5''), 76.1 (C-2''), 74.2 (C-4''), 72.6 (C-3'''), 72.4 (C-2'''), 71.8 (C-4''), 70.1 (C-5'''), 68.9 (C-6''), 18.3 (C-6''')。以上数据与文献[15]对照基本一致, 故鉴定化合物 **14** 为山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 [kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside]。

化合物 **15** 无色针状结晶, ESI-MS  $m/z$  231 [M + H]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.66 (1H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-5), 7.51 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-8), 7.30 (1H, t,  $J = 6.4$  Hz, H-7), 7.21 (1H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-6), 4.10 (1H, m, H-1), 3.68 (1H, dd,  $J = 12.9, 6.2$  Hz, H-3), 3.09 (1H, m, H-4), 1.80 (3H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_{\text{C}}$ : 172.0 (C-11), 138.3 (C-8a), 131.8 (C-9a), 127.2 (C-4b), 124.0 (C-7), 121.2 (C-6), 119.8 (C-5), 113.0 (C-8), 107.6 (C-4a), 59.6 (C-3), 51.3 (C-1), 24.2 (C-4), 17.8 (C-10)。以上数据与文献[16]对照基本一致, 故鉴定化合物 **15** 为 1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro- $\beta$ -carboline-3-carboxylic acid。

化合物 **16** 黄色无定形粉末, ESI-MS  $m/z$  593 [M + H]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{H}}$ : 8.04 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', H-6'), 6.91 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', H-5'), 6.43 (1H, d,  $J = 1.4$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-6), 5.32 (1H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-1''), 4.02 (1H, m, H-6''), 3.99 (1H, m, H-6''), 2.24 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz, H-2''' or 4'''), 2.10 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz, H-4''' or 2'''), 1.08 (3H, s, H-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$ : 177.5 (C-4), 175.0 (C-5'''), 170.6 (C-1'''), 164.7 (C-7), 161.3 (C-5), 161.2 (C-4'), 157.2 (C-9), 156.5 (C-2), 131.0 (C-2', C-6'), 120.1 (C-1'), 115.6 (C-3', C-5'), 113.0 (C-3), 103.9 (C-10), 102.0 (C-1''), 99.0 (C-6), 94.0 (C-8), 76.2 (C-3''), 74.3 (C-2''), 73.9 (C-5''), 69.2 (C-3'''), 69.0 (C-4''), 62.4 (C-6''), 46.8 (C-4'''), 45.6 (C-2'''), 27.6 (C-

6"”。以上数据与文献[17]对照基本一致,故鉴定化合物 **16** 为 kaempferol-3-*O*-[6"-*O*-(3-hydroxy-3-methylglutaroyl)glucoside]。

#### 4 讨论

本文对药用大黄地上部分茎和叶的提取物进行了化学成分研究,从中分离并鉴定了16个化合物,包括6个蒽醌类化合物,7个黄酮类化合物,1个吡啶类化合物及2个酚类化合物,均为首次从该属中分离得到。此外,实验中还分离得到了大黄素、大黄酚、大黄素甲醚、芦荟大黄素、大黄素-8-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷等大黄传统药用部位中存在的特征性成分。文献研究表明,大黄地上部分有着多种与药用部位相似的药理活性<sup>[3]</sup>,如抗炎、抗氧化、泻下、抗菌、止血等,还有文献报道大黄叶柄有较强的清除羟基自由基功能<sup>[18]</sup>。此外,本文分离得到的一些化合物也具有与总体相一致的药理活性,如化合物 **7** 具有一定的抗白色念珠菌作用<sup>[19]</sup>;化合物 **10** 具有一定的抗氧化活性<sup>[20]</sup>;化合物 **11** 为杨梅叶降血糖有效部位的成分之一<sup>[21]</sup>。这些研究结果显示,大黄地上部分的化学成分及药理活性与传统药用部位很相似,这为大黄地上部分药用资源的开发利用提供了一定的科学依据。其地上部分发挥药效的物质基础是否与传统药用部位一致还有待于进一步研究。

#### [参考文献]

[1] 高亮亮. 唐古特大黄、药用大黄和掌叶大黄的化学成分和生物活性研究[D]. 北京:北京协和医学院,2012.

[2] 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.

[3] 谭玉柱. 中药大黄地上部位开发利用研究[D]. 成都:成都中医药大学,2012.

[4] WANG H M, SHI W, XU Y K, et al. Isolation and spectral study of 4-methyl-6,8-dihydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one[J]. Magn Reson Chem,2003,41(4):301-303.

[5] 梁妍,田维熙,马晓丰. 首乌藤的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2009,26(7):536-538,546.

[6] Mai L P, Gueritte F, Dumontet V, et al. Cytotoxicity of Rhamnosylanthraquinones and Rhamnosylanthrones from *Rhamnus nepalensis* [J]. J Nat Prod, 2001, 64(9):

1162-1168.

[7] QI H Y, ZHANG C F, ZHANG M, et al. Three new anthraquinones from *Polygonum cillinerve* [J]. Chin Chem Lett,2005,16(8):1050-1052.

[8] 安宁,杨世林,邹志梅,等. 高良姜黄酮类化学成分的研究[J]. 中草药,2006,37(5):663-664.

[9] LIANG H X, DAI H Q, FU H A, et al. Bioactive compounds from *Rumex* plants [J]. Phytochem Lett, 2010,3(4):181-184.

[10] 沈路路,卢燕,程志红,等. 虎杖的抗补体活性蒽醌类成分及其作用靶点[J]. 中草药,2013,44(18):2502-2507.

[11] 王希,张焜,陈优生. 仙鹤草降糖活性成分的提取分离[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(6):85-87.

[12] 徐双双,孙瑜,井凤,等. 硅胶柱色谱结合高速逆流色谱法分离纯化荷花中黄酮类化合物[J]. 色谱,2011,29(12):1244-1248.

[13] LIU M, Katerere D R, Gray A I, et al. Phytochemical and antifungal studies on *Terminalia mollis* and *Terminalia brachystemma* [J]. Fitoterapia,2009,80(6):369-373.

[14] 赵青,李创军,杨敬芝,等. 黄皮叶的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2010,35(8):997-1000.

[15] 张勇,郭夫江,曾鹏,等. 毛裂蜂斗菜中酚类成分研究[J]. 中国中药杂志,2012,37(12):1782-1787.

[16] 魏伟,范春林,王贵阳,等. 广王不留行的化学成分研究[J]. 中草药,2014,45(5):615-621.

[17] Jung K Y, Do J C, Son K H. Kaempferol 3-*O*-[6"-*O*-(3-hydroxy-3-methylglutaroyl)glucoside] from leaves of *Polygala japonica* [J]. Phytochemistry, 1993, 34(4):1196-1197.

[18] 熊辉岩,张晓风,谭大风,等. 大黄属三种不同植物提取物清楚羟基自由基的体外实验研究[J]. 食品科学,2003,24(1):128-130.

[19] 吕玮. 高良姜抗白色念珠菌化学成分分离鉴定[D]. 天津:天津大学,2006.

[20] 史天星,李宇光,姜勇,等. 远志地上部分10个黄酮类成分的分离及抗氧化活性研究[J]. 中国药学:英文版,2013,22(1):36-39.

[21] 李国成,陈楚雄,罗嘉玲,等. 杨梅叶降血糖有效部位的化学成分研究[J]. 中草药,2011,42(5):863-865.

[责任编辑 顾雪竹]