

巴戟天的化学成分研究

陈红*, 陈敏, 黄泽豪, 林月贞
(福建中医药大学药学院, 福州 350122)

[摘要] 目的:研究巴戟天的化学成分。方法:采用柱色谱方法分离纯化,通过理化常数测定和光谱分析鉴定其结构。结果:分离鉴定了 9 个化合物,分别为 β -谷甾醇(1)、甲基异茜草素-1-甲醚(2)、甲基异茜草素(3)、2-羟基-3-甲基蒽醌(4)、1-羟基-2-羟甲基蒽醌(5)、2-羟基-1-甲氧基蒽醌(6)、邻苯二甲酸二乙基己酯(7)、3 β ,19 α -二羟基-12-烯-28-乌苏酸(8)、水晶兰苷(9)。结论:化合物 7,8 首次从该植物中分离得到。

[关键词] 巴戟天; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)21-0069-03

[doi] 10.11653/syjf2013210069

Chemical Constituents of *Morinda officinalis*

CHEN Hong*, CHEN Min, HUANG Ze-hao, LIN Yue-zhen

(College of Pharmacy, Fujian University of T Chinese Medicine, Fujian 350122, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Morinda officinalis*. **Method:** The compounds were isolated and purified by recrystallization and column chromatography with silica gel. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. **Result:** Nine compounds were identified as β -quebrachol (1), rubiadin -1- methyl ether (2) rubiadin (3), 2-hydroxy-3-methylanthraquinon (4), 1-hydroxy-2-hydroxymethylanthraquinone (5), 2-hydroxy-1-methoxyanthraquinone (6), dimethylhexyl phthalate (7), 3 β , 19 α -dihydroxyl-12-en-28-oic acid (8), monotropein (9) respectively. **Conclusion:** Compound 7, 8 were isolated from *M. officinalis* for the first time.

[Key words] *Morinda officinalis*; chemical constituents; structure identification

巴戟天为茜草科植物巴戟天的干燥根,味甘、辛,性微温,有补肾阳、强筋骨、祛风湿之功效^[1]。主要分布在广东、福建、广西等省热带和亚热带地区,是我国著名的“四大南药”之一,也是出口创汇的名贵药材。主要含有蒽醌、环烯醚萜、多糖等类成分^[2]。巴戟天生品祛风湿力胜,盐制后化学成分发生了明显的变化,补肾助阳之功增强^[3-4]。本研究为后期药效及其作用机制研究打下基础,从巴戟天

中的乙酸乙酯部位和正丁醇部位分离得到了 9 个化合物,其中化合物 7,8 为首次从该植物中分离得到。

1 材料

X-4 型显微熔点仪(上海精密科学仪器有限公司,温度计未校正),Bruker AV-600 型核磁共振波谱仪(TMS 为内标),WATERS UPLC-MICRO MS 质谱仪,岛津半制备高效液相色谱仪,柱色谱硅胶和薄层硅胶(青岛海洋化工厂),实验所用试剂均为分析纯。

巴戟天药材 2011 年 7 月购自福州市瑞来春堂有限公司,经福建中医药大学范世明高级实验师鉴定为茜草科植物巴戟天 *Morinda officinalis* How. 的干燥根。

2 提取分离

取巴戟肉 10 kg,粉碎,过 20 目筛,用 80% 乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,合并滤液,减压浓缩提取液

[收稿日期] 20130703(011)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81001636);福建省教育厅杰青项目(JA11128);校管 B 类项目(XB2011010)

[通讯作者] *陈红,博士,副教授,硕士生导师,从事中药质量标准及炮制原理研究, E-mail: chenhong2911@163.com

得浸膏。浸膏用水混悬,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,分别得到石油醚部位浸膏 62 g、乙酸乙酯部位浸膏 75 g、正丁醇部位浸膏 134 g。将乙酸乙酯部位浸膏经硅胶柱色谱分离,以石油醚-乙酸乙酯(50:1~0:1)梯度洗脱,相同部分合并,得 48 个流份(Fr. 1~Fr. 48),Fr. 12~Fr. 38 经过反复硅胶柱层析、反复重结晶和高压制备对单体成分分离纯化,得到化合物 **1**(180 mg)、**2**(256 mg)、**3**(20 mg)、**4**(15 mg)、**5**(42 mg)、**6**(23 mg)、**7**(16 mg)、**8**(35 mg)。将正丁醇部位浸膏经硅胶柱色谱分离,以用氯仿-甲醇(50:1~0:1)梯度洗脱,相同部分合并,得 28 个流份(Fr. 6~Fr. 20),Fr. 6~Fr. 20 经反复硅胶柱层析和重结晶对单体成分进行分离纯化,得到化合物 **9**(157 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色针状结晶,mp 138~1390 °C。Liebmann-Burchard 反应阳性。与 β -谷甾醇对照品 Rf 值一致。¹H-NMR(DMSO,400 MHz) δ :3.53~3.58(1H,m,H-3),5.37(1H,d, J =3.6 Hz,H-6),0.70(3H,s,18-CH₃),1.05(3H,s,19-CH₃),0.95(3H,d, J =6.3 Hz,21-CH₃),0.83(3H,d, J =6.0 Hz,26-CH₃),0.81(3H,d, J =7.0 Hz,27-CH₃),0.87(3H,t, J =5.5 Hz,29-CH₃)。以上数据与文献[6]报道的 β -谷甾醇数据基本一致,故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 **2** 黄色针状结晶,溶于丙酮,紫外灯(254 nm)下显黄色荧光,氨熏显樱红色,提示该化合物可能为蒽醌类化合物。mp291~2930 °C。¹H-NMR(DMSO,400 MHz) δ :2.16(3H,s,2-CH₃),3.79(3H,s,1-OCH₃),7.51(1H,s,H-4),7.81~7.91(2H,m,H-6,H-7),8.09~8.26(2H,m,H-5,H-8),11.12(1H,brs,3-OH);¹³C-NMR(DMSO,100 MHz) δ :161.2(C-1),132.92(C-2),162.2(C-3),109.6(C-4),127.2(C-4a),118.5(C-5),132.7(C-6),134.3(C-7),126.6(C-8),135.0(C-8a),183.2(C-9),109.6(C-9a),180.7(C-10),126.7(C-10a),9.6(-CH₃),61.2(-OCH₃)。H 和¹³C-NMR 数据与文献[6-7]报道甲基异茜草素-1-甲醚基本一致,故鉴定此化合物为甲基异茜草素-1-甲醚。

化合物 **3** 黄色针状结晶,溶于氯仿,紫外灯(254 nm)下显亮黄色荧光,氨熏显樱红色,提示该化合物可能为蒽醌类化合物。mp 289~2900 °C。ESI-MS:253[M-H]⁻,C₁₅H₁₀O₄。¹H-NMR(Acetone-d₆,400 MHz) δ :2.09(3H,s,2-CH₃),7.35(1H,s,H-

4),7.91(2H,m, J =7.3,1.3,H-6,H-7),8.21(2H,m, J =7.3,1.3,H-5,H-8),13.21(1H,s,1-OH),11.26(1H,s,3-OH);¹³C-NMR(Acetone-d₆,100 MHz) δ :162.8(C-1),163.28(C-2),133.5(C-3),107.3(C-4),126.5(C-5),134.3(C-6),134.2(C-7),126.6(C-8),186.9(C-9),181.9(C-10),132.2(C-11),132.3(C-12),118.0(C-13),109.6(C-14),8.3(-CH₃)。以上光谱数据和文献[8-9]报道基本一致,故该化合物鉴定为甲基异茜草素。

化合物 **4** 黄色粉末,氨熏显红色,提示该化合物为蒽醌类化合物。¹H-NMR(Acetone-d₆,400 MHz) δ :2.24(3H,s,3-CH₃),7.50(1H,s,H-1),7.84~7.88(2H,m,H-6,H-7),7.93(1H,s,H-4),8.10~8.17(2H,m,H-5,H-8),11.08(1H,brs,2-OH);¹³C-NMR(Acetone-d₆,100 MHz) δ :111.4(C-1),161.4(C-2),130.0(C-3),125.5(C-4),126.5(C-5),133.7(C-6),134.1(C-7),126.7(C-8),182.6(C-9),181.3(C-10),133.5(C-11),133.6(C-12),132.0(C-13),133.5(C-14),16.5(3-CH₃)。H 和¹³C-NMR 数据基本和文献[10]报道基本一致,故该化合物鉴定为 2-羟基-3-甲基蒽醌。

化合物 **5** 黄色粉末,氨熏显红色,提示该化合物为蒽醌类化合物。ESI-MS:277[M+Na]⁺,分子式为 C₁₅H₁₀O₄,相对分子质量为 254。¹H-NMR(Acetone-d₆,400 MHz) δ :4.83(2H,s,2-CH₂OH),7.78(1H,d, J =7.8 Hz,H-3),7.88(1H,d, J =7.8 Hz,H-4),7.85~7.87(2H,m,H-6,H-7),8.26~8.33(2H,m,H-5,H-8),12.95(1H,s,1-OH);¹³C-NMR(Acetone-d₆,100 MHz) δ :160.3(C-1),136.3(C-2),133.8(C-3),119.3(C-4),127.0(C-5),134.5(C-6),134.3(C-7),126.7(C-8),189.3(C-9),181.8(C-10),133.6(C-11),133.3(C-12),113.4(C-13),131.8(C-14),58.1(2-CH₂OH)。上述数据和文献[10]报道的 1-羟基-2-羟甲基蒽醌的谱学数据基本一致,故鉴定该化合物为 1-羟基-2-羟甲基蒽醌。

化合物 **6** 橘红色针晶,易溶于氯仿,氨熏显红色,提示该化合物为蒽醌类化合物。¹H-NMR(Acetone-d₆,400 MHz) δ :3.95(3H,s,1-OCH₃),7.36(1H,d, J =8.4 Hz,H-3),7.80(2H,m,H-6,H-7),8.00(1H,d, J =8.4 Hz,H-4),8.20(2H,m,H-5,H-8),9.29(2-OH);¹³C-NMR(Acetone-d₆,100 MHz) δ :148.5(C-1),158.1(C-2),121.8(C-3),126.1(C-4),127.5(C-5),134.5(C-6,C-7),127.1(C-8),

183.0(C-9),182.4(C-10),133.8(C-11),134.7(C-12),125.9(C-13),127.8(C-14),61.8(1-CH₃)。¹H和¹³C-NMR数据和文献[6]一致,鉴定该化合物为2-羟基-1-甲氧基蒽醌。

化合物7 无色油状物。EI-MS m/z :391[M + H]⁺。¹H-NMR(Acetone-*d*₆,400 MHz) δ :7.75(2H,m),7.65(2H,m),4.22(4H,m),1.69(2H,m),1.29~1.48(8H,m),0.94(6H,m);¹³C-NMR(Acetone-*d*₆,100 MHz) δ :167.1(-COO),132.6(C-1,C-2),131.1(C-3,C-6),128.7(C-4,C-5),67.5(C-1',C-1''),38.8(C-2',C-2''),30.3(C-3',C-3''),23.6(C-4',C-4''),22.7(C-5',C-5''),13.4(C-6',C-6''),28.4(C-7',C-7''),10.4(C-8',C-8'')。¹H和¹³C-NMR数据和文献[11]一致,鉴定该化合物为邻苯二甲酸二乙基己酯。

化合物8 白色粉末,紫外灯(254 nm)下观察无颜色,10%硫酸乙醇溶液显红色。ESI-MS m/z :495[M + Na]⁺,相对分子质量为472。¹H-NMR(DMSO,400 MHz) δ :0.682,0.703,0.856,0.876,0.938,1.120(3H each,s,tert,-CH₃ × 6),1.286(1H,s,30-CH₃),2.504(1H,brs,H-18),3.727(1H,brs,H-3),5.162(1H,brt,H-12);¹³C-NMR(DMSO,100 MHz) δ :40.2(C-1),27.4(C-2),77.4(C-3),40.6(C-4),53.7(C-5),18.6(C-6),33.2(C-7),40.4(C-8),47.2(C-9),37.0(C-10),23.6(C-11),127.3(C-12),139.1(C-13),41.6(C-14),28.6(C-15),25.7(C-16),47.4(C-17),55.3(C-18),72.1(C-19),41.9(C-20),26.4(C-21),37.7(C-22),28.7(C-23),17.1(C-24),15.6(C-25),16.5(C-26),24.4(C-27),179.4(C-28),26.9(C-29),16.8(C-30)。以上波谱数据与文献[12]一致,确定该化合物为3 β ,19 α -二羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物9 白色针晶,易溶于水,甲醇,三氯化锑显色呈翠蓝色,浓HCl显色呈蓝色,mp160~1620℃。ESI-MS [M + Na]⁺ m/z :413,相对分子质量为390。¹H-NMR(MeOD,400 MHz) δ :7.20(1H,s,H-3),6.22(1H,dd, J = 5.5 Hz,3.0 Hz,H-6),5.59(1H,d,H = 5.5 Hz,1.5 Hz,H-7),5.48(1H,d, J = 1.5 Hz,H-1),4.67(1H,d, J = 8.0 Hz,H-1'),2.66

(1H,dd, J = 2.0,8.5 Hz,H-9),糖氢质子化学位移在 δ :3.20~3.90之间。¹³C-NMR(CDCl₃,100 MHz),96.3(C-1),153.5(C-3),111.2(C-4),39.8(C-5),138.2(C-6),134.3(C-7),86.7(C-8),46.3(C-9),69.4(C-10),171.6(C-11),100.2(C-1'),75.6(C-2'),78.2(C-3'),71.5(C-4'),78.6(C-5'),63.7(C-6')。其¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献[13]报道的水晶兰苷数据基本一致,故此推断该化合物为水晶兰苷。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:75.
- [2] 陈美燕. 巴戟天化学成分研究进展[J]. 云南中医中药杂志,2009,30(11):63.
- [3] 郑素玉,陈健. 巴戟天有效成分及其药理作用实验研究进展[J]. 世界中西医结合杂志. 2012,7(9):823.
- [4] 林美珍,郑松,田惠桥. 巴戟天研究现状与展望(综述)[J]. 亚热带植物科学,2010,39(4):74.
- [5] 吴克红,唐力英,王祝举. 附子的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(8):91.
- [6] 李远彬,王羚郦,赖小平,等. 巴戟天抗衰老活性成分研究[J]. 中南药学,2011,9(2):101.
- [7] Wu Y B, Zheng C J, Qin L P, et al. Antiosteoporotic activity of anthraquinones from *Mofinda officinalis* on osteoblasts and osteoclasts [J]. *Molecules*, 2009, 14(1):573.
- [8] 袁珊琴,赵毅民. 红芽大戟的化学成分[J]. 药学学报,2006,41(8):735.
- [9] 吴岩斌. 巴戟天抗骨质疏松活性成分及品质评价[D]. 福州:福建中医学院,2009:21.
- [10] 王羚郦,李远彬,赖小平,等. 巴戟天抗衰老活性成分研究II[J]. 中南药学,2011,9(7):495.
- [11] 张尧,黄波,赵致,等. 山慈菇乙酸乙酯部位化学成分研究[J]. 中药材,2011,34(12):1882.
- [12] 杨维力,陈封政,田军,等. 峨眉蔷薇果实化学成分的研究[J]. 中国药学杂志,2000,35(7):445.
- [13] Chantal B, Andrew M, Sandor A, et al. Flavonoids from *pyrola elliptica* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(1):233.

[责任编辑 邹晓翠]