

尼泊尔酸模的化学成分

汪念¹, 朱斌², 绳慧峰³, 陈艳², 杨阳^{2*}

(1. 解放军第 123 医院药剂科, 安徽 蚌埠 233015; 2. 解放军第九七医院药剂科, 江苏 徐州 221004;
3. 解放军 73821 部队卫生处, 江苏 淮安 223001)

[摘要] 目的: 研究尼泊尔酸模的化学成分。方法: 采用反复硅胶、葡聚糖凝胶、ODS C₁₈反相硅胶柱色谱多种色谱方法分离纯化尼泊尔酸模的化学成分, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果: 从尼泊尔酸模 80% 乙醇提取物的石油醚和乙酸乙酯萃取部位分离鉴定了 16 个化合物, 分别为 β -谷甾醇(1), 胡萝卜苷(2), 十六烷酸(3), 十六烷酸-2,3-二羟基丙酯(4), 没食子酸(5), 没食子酸乙酯(6), 大黄素甲醚(7), 大黄素甲醚-8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(8), 大黄酚(9), 大黄酚-8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(10), 大黄素(11), 大黄素-8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(12), 山柰酚(13), 山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷(14), 槲皮素(15) 和槲皮苷(16)。结论: 化合物 2, 4, 5, 6, 8, 13, 14 和 16 为从尼泊尔酸模中首次分离得到。

[关键词] 尼泊尔酸模; 化学成分; 提取分离; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)19-0132-05

[DOI] CNKI:11-3495/R.20110809.1705.012 **[网络出版时间]** 2011-08-09 17:05

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110809.1705.012.html>

Studies on Chemical Constituents of *Rumex nepalensis*

WANG Nian¹, ZHU Bin², SHENG Hui-feng³, CHEN Yan², YANG Yang^{2*}

(1. Department of Pharmacy, The 123th Hospital of PLA, Bengbu 233015, China;
2. Department of Pharmacy, The 97th Hospital of PLA, Xuzhou 221004, China;
3. Section of Health, Unit 73821 of PLA, Huaian 223001, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Rumex nepalensis*. **Method:** Isolation and purification were carried out repeatedly by silica gel, sephadex gel and ODS C₁₈ column chromatography. And structure identification of compounds was carried out by physical, chemical methods and spectral data. **Result:** Sixteen compounds were obtained from the petroleum ether and ethyl acetate extraction parts of 80% ethanol extract of *R. nepalensis*, and identified as β -sitosterol(1), daucosterol(2), hexadecanoic acid(3), hexadecanoic-2,3-dihydroxypropyleste(4), gallic acid(5), ethyl gallate(6), physcion(7), physcion-8-*O*- β -D-glucopyranoside(8), chrysophanol(9), chrysophanol-8-*O*- β -D-glucopyranoside(10), emodin(11), emodin-8-*O*- β -D-glucopyranoside(12), kaempferol(13), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside(14), quercetin(15) and quercitroside(16).

Conclusion: Compounds 2, 4, 5, 6, 8, 13, 14 and 16 were obtained from *R. nepalensis* for the first time.

[Key words] *Rumex nepalensis*; chemical constituent; extraction and isolation; structure identification

尼泊尔酸模 *Rumex nepalensis* Spreng. 为蓼科酸

模属多年生草本植物, 又名土大黄, 主产陕西南部、甘肃南部、青海西南部等地区, 根或叶入药, 具有止血、止痛的功效^[1]。民间常将尼泊尔酸模当作羊蹄 *R. japonicus* Houtt. 使用, 主要用于清热利水、通便杀虫、止血和治疗疥癣^[2]。尼泊尔酸模的化学成分文献报道较少, 主要为槲皮素^[3]、蒽醌类^[4-5]以及凝集

[收稿日期] 20110315(021)

[第一作者] 汪念, 本科, 主管药师, E-mail: maning123yiyuan@163.com

[通讯作者] * 杨阳, 硕士, 主管药师, 从事植物化学研究, E-mail: newyyang@163.com

素等活性蛋白^[6]。为全面考察尼泊尔酸模的化学成分,笔者对其进行了较为深入的研究,采用反复硅胶、葡聚糖凝胶、ODS C₁₈反相硅胶柱色谱多种色谱方法从尼泊尔酸模 80% 乙醇提取物的石油醚和乙酸乙酯萃取部位分离鉴定了 16 个化合物。

1 仪器和试剂

Yanaco 显微熔点测定仪(温度计未校正), Varian MAT-212 型质谱仪, Bruker-speckospin AC-600P 型核磁共振仪。薄层色谱硅胶板与柱色谱硅胶(100~200, 200~300 目)均为山东烟台江友硅胶开发公司生产, Sephadex LH-20 (20~80 μm) 为 Pharmacia 公司生产, ODS C₁₈ 反相硅胶为 Merck 公司生产, 提取用乙醇为药用级, 水为蒸馏水, 其余试剂均为分析纯。实验用对照品均为自制, 经 HPLC 检查, 纯度均大于 99%。

尼泊尔酸模药材 2009 年 9 月采自陕西省洋县, 由解放军第八二医院药剂科周宇副主任药师鉴定为蓼科酸模属植物尼泊尔酸模 *R. nepalensis* 的干燥根, 标本存于第八二医院中药标本室。

2 提取与分离

尼泊尔酸模干燥根 16 kg, 粉碎, 经 80% 乙醇溶液浸泡 24 h 后 20 倍体积渗漉, 渗漉液减压浓缩后得流浸膏 1.8 kg, 流浸膏加水混悬, 依次分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇(水饱和)进行萃取, 回收溶剂得各萃取部位。石油醚萃取部位 164 g, 经硅胶(100~200 目)柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯(50:1~1:1)进行梯度洗脱得到粗分流分, 其中, 石油醚-乙酸乙酯 15:1, 10:1 洗脱流分经硅胶(200~300 目)、葡聚糖凝胶柱色谱反复进行分离和纯化, 得到化合物 1(80 mg), 3(35 mg), 4(42 mg)。乙酸乙酯萃取部位 308 g, 经硅胶(100~200 目)柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇(20:1~1:1)进行梯度洗脱得粗分流份, 其中, 三氯甲烷-甲醇 15:1, 10:1 洗脱流分经硅胶(200~300 目)、葡聚糖凝胶柱色谱反复进行分离和纯化, 得到化合物 2(80 mg), 7(200 mg), 9(1 800 mg), 11(480 mg), 6(210 mg), 13(130 mg), 15(160 mg); 三氯甲烷-甲醇 5:1, 3:1 洗脱流分经 ODS C₁₈ 反相硅胶、葡聚糖凝胶柱色谱反复进行分离和纯化, 得到化合物 5(200 mg), 8(60 mg), 10(90 mg), 12(100 mg), 14(60 mg), 16(70 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色针状结晶, mp 136~138 °C。

Liebermann-Burchard 反应为蓝紫色, 推测为三萜或甾体类化合物。ESI-MS m/z : 415.2 [M + H]⁺, 437.2 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 5.36 (1H, dd, $J = 1.8, 3.6$ Hz, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 2.29~1.03 (29H, m), 0.94~0.68 (3H × 6, H-18, H-19, H-21, H-26, H-27, H-29)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 140.7 (C-5), 121.2 (C-6), 71.2 (C-3), 56.8 (C-14), 56.2 (C-17), 50.2 (C-9), 45.5 (C-4), 42.1 (C-13), 40.5 (C-12), 38.4 (C-1), 36.6 (C-10), 36.3 (C-20), 33.8 (C-7), 33.2 (C-8), 32.0 (C-24), 31.8 (C-22), 31.6 (C-2), 29.2 (C-25), 26.2 (C-28), 24.6 (C-15), 21.0 (C-11), 19.6 (C-26), 19.3 (C-19), 19.1 (C-27), 18.9 (C-21), 11.9 (C-29), 11.5 (C-18)。在高效薄层色谱硅胶板上展开, 其显色过程、 R_f 与 β-谷甾醇对照品均一致, 混合后测定熔点不下降。以上数据与文献[7]报道一致, 确定化合物 1 为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 2 白色粉末, mp 291~293 °C。Liebermann-Burchard 反应为蓝紫色, Molish 反应为阳性, 推测为三萜或甾体苷类化合物。ESI-MS m/z : 577.4 [M + H]⁺, 599.4 [M + Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.34 (1H, dd, $J = 1.8, 3.6$ Hz, H-6), 4.24 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.63 (1H, m, H-3), 2.37~0.98 (29H, m), 0.97~0.64 (3H × 6, H-18, H-19, H-21, H-26, H-27, H-29)。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 101.4 (C-1'), 77.6 (C-3), 77.4 (C-5'), 77.2 (C-3'), 74.0 (C-2'), 70.4 (C-4'), 61.8 (C-6'), 56.5 (C-14), 55.8 (C-7), 50.4 (C-9), 45.8 (C-24), 42.2 (C-13), 40.5 (C-4), 38.9 (C-12), 37.4 (C-10), 36.7 (C-1), 36.2 (C-20), 33.7 (C-22), 32.0 (C-8), 31.9 (C-7), 29.9 (C-2), 29.4 (C-25), 28.5 (C-15), 25.8 (C-23), 24.4 (C-16), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 20.2 (C-26), 19.7 (C-27), 19.3 (C-21), 19.2 (C-19), 12.3 (C-29), 12.2 (C-18)。以上数据与文献[8]报道一致, 确定化合物 2 为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 3 白色蜡状粉末, mp 62~64 °C。ESI-MS m/z : 257.2 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 2.38 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 1.66 (2H, m, $J = 7.2$ Hz, H-3), 1.25 (2H × 12, br s, H-4~H-15), 0.89 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-16)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 179.2 (C-1), 34.3 (C-2), 31.7 (C-14),

29.5 ~ 29.1 (C-4 ~ C-13), 24.8 (C-3), 22.4 (C-15), 14.3 (C-16)。以上数据与文献[9]报道一致,确定化合物 3 为十六烷酸(hexadecanoic acid)。

化合物 4 白色蜡状粉末, mp 72 ~ 74 °C。ESI-MS m/z : 331.1 [M + H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.23 (1H, dd, $J = 4.8, 11.8$ Hz, H-1), 4.18 (1H, dd, $J = 6.0, 11.8$ Hz, H-1), 3.95 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, dd, $J = 4.8, 11.8$ Hz, H-3), 3.66 (1H, dd, $J = 6.0, 11.8$ Hz, H-3), 2.39 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 1.67 (2H, m, $J = 7.2$ Hz, H-3'), 1.24 (2H × 20, br s, H-4' ~ H-15'), 0.89 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-16')。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 174.6 (C-1'), 70.4 (C-2), 65.6 (C-1), 63.4 (C-3), 34.4 (C-2'), 31.8 (C-14'), 29.7 ~ 29.2 (C-4' ~ C-13'), 25.0 (C-3'), 22.4 (C-15'), 14.2 (C-16')。以上数据与文献[10]报道一致,确定化合物 4 为十六烷酸-2,3-二羟基丙酯(hexadecanoic-2,3-dihydroxypropyleste)。

化合物 5 无色针状结晶, mp 238 ~ 240 °C。FeCl₃ 试剂反应为蓝黑色,推测含有酚羟基。ESI-MS m/z : 171.1 [M-H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 9.16 (2H, br s, 3-OH, 5-OH), 8.79 (1H, br s, 4-OH), 7.03 (2H, s, H-2, H-6)。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 170.0 (C-7), 144.8 (C-3, C-5), 138.4 (C-4), 120.2 (C-1), 108.5 (C-2, C-6)。在高效薄层色谱硅胶板上展开,其显色过程、比移值与没食子酸对照品均一致,混合后测定熔点不下降。以上数据与文献[11]报道一致,确定为没食子酸(gallic acid)。

化合物 6 无色针状结晶, mp 153 ~ 155 °C。FeCl₃ 试剂反应为蓝黑色,推测含有酚羟基。ESI-MS m/z : 199.1 [M + H]⁺, 221.1 [M + Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.24 (2H, br s, 3-OH, 5-OH), 8.98 (1H, br s, 4-OH), 6.96 (2H, s, H-2, H-6), 4.19 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 1.26 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2')。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 166.5 (C-7), 146.1 (C-3, C-5), 139.1 (C-4), 120.5 (C-1), 109.2 (C-2, C-6), 60.4 (C-1'), 14.9 (C-2')。以上数据与文献[12]一致,确定为没食子酸乙酯(ethyl gallate)。

化合物 7 桔黄色粉末, mp 206 ~ 208 °C。Bornträger's 反应为阳性,醋酸镁反应为阳性,推测为蒽醌类化合物。ESI-MS m/z : 283.1 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.57 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-

4), 7.18 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 7.12 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.82 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 3.84 (3H, s, 6-OCH₃), 2.49 (3H, s, 3-CH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 189.7 (C-9), 181.5 (C-10), 165.6 (C-6), 164.5 (C-8), 161.5 (C-1), 148.4 (C-3), 135.0 (C-5a), 133.0 (C-4a), 124.3 (C-2), 120.4 (C-4), 113.4 (C-1a), 109.4 (C-8a), 108.0 (C-5), 106.7 (C-7), 56.0 (6-OCH₃), 21.6 (3-CH₃)。以上数据与文献[13]一致,确定为大黄素甲醚(phycion)。

化合物 8 黄色粉末, mp 234 ~ 246 °C。Molish 反应为阳性, Bornträger's 反应为阳性,推测为蒽醌苷类化合物。ESI-MS m/z : 445.1 [M - H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.54 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-4), 7.24 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 7.14 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.09 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 5.13 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.70, 3.31, 3.26, 3.25 (1H × 4, m, H-2', H-3', H-4', H-5'), 3.92 (3H, s, 6-OCH₃), 2.35 (3H, s, 3-CH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 187.6 (C-9), 182.0 (C-10), 164.9 (C-6), 162.1 (C-8), 160.8 (C-1), 147.6 (C-3), 135.4 (C-5a), 132.7 (C-4a), 124.6 (C-2), 119.9 (C-4), 114.6 (C-1a), 113.4 (C-8a), 107.6 (C-5), 106.8 (C-7), 101.7 (C-1'), 77.7 (C-5'), 76.2 (C-3'), 74.3 (C-2'), 71.2 (C-4'), 60.6 (C-6'), 56.8 (6-OCH₃), 21.5 (3-CH₃)。以上数据与文献[14]报道一致,确定化合物 8 为大黄素甲醚-8-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(phycion-8-*O*-β-*D*-glucopyranoside)。

化合物 9 黄色针状结晶, mp 196 ~ 198 °C。Bornträger's 反应为阳性,醋酸镁反应为阳性,推测为蒽醌类化合物。ESI-MS m/z : 253.1 [M - H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.82 (1H, dd, $J = 1.2, 7.8$ Hz, H-5), 7.66 (1H, br s, H-6), 7.61 (1H, s, H-4), 7.35 (1H, d, $J = 1.2, 7.80$ MHz, CDCl₃) δ: 7.82 (1H, dd, $J = 1.2, 7.8$ Hz, H-5), 7.66 (1H, br s, H-6), 7.61 (1H, s, H-4), 7.35 (1H, d, $J = 1.2, 7.8$ Hz, H-7), 7.11 (1H, s, H-2), 2.45 (3H, s, 3-CH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 189.6 (C-9), 181.6 (C-10), 162.6 (C-8), 162.4 (C-1), 150.0 (C-3), 137.1 (C-6), 133.5 (C-5a), 132.5 (C-4a), 124.5 (C-2), 124.6 (C-7), 121.5 (C-5), 120.2 (C-4), 113.5 (C-1a), 115.6 (C-8a), 22.0 (3-CH₃)。以上数据与文献[15]报道一致,确定化合物 9 为大黄酚

(chrysophanol)。

化合物 10 桔黄色粉末, mp 241 ~ 243 °C。Molish 反应为阳性, Bornträger's 反应为阳性, 推测为蒽醌苷类化合物。ESI-MS m/z : 415.1 [M - H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.88(1H, dd, $J = 1.8, 7.8$ Hz, H-5), 7.81(1H, br s, H-6), 7.74(1H, d, $J = 1.8, 7.8$ Hz, H-7), 7.45(1H, s, H-4), 7.16(1H, s, H-2), 5.18(1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.65, 3.36, 3.20, 3.21(1H \times 4, m, H-2', H-3', H-4', H-5'), 3.15(2H, m, H-6''), 2.52(3H, s, 3-CH₃)。 ¹³C-NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 188.9(C-9), 181.4(C-10), 158.2(C-8), 162.0(C-1), 148.1(C-3), 135.2(C-6), 132.5(C-5a), 132.1(C-4a), 124.0(C-2), 122.7(C-7), 120.4(C-4), 119.3(C-5), 119.4(C-1a), 114.7(C-8a), 100.2(C-1'), 77.0(C-5'), 76.9(C-3'), 74.3(C-2'), 69.1(C-4'), 61.6(C-6'), 21.4(3-CH₃)。以上数据与文献[16]报道一致, 确定化合物 10 为大黄酚-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(chrysophanol-8-*O*- β -*D*-glucopyranoside)。

化合物 11 桔红色粉末, mp 255 ~ 257 °C。Bornträger's 反应为阳性, 醋酸镁反应为阳性, 推测为蒽醌类化合物。ESI-MS m/z 269.1 [M - H]⁻。 ¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.55(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 7.19(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 7.09(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 6.57(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 2.48(3H, s, 3-CH₃)。 ¹³C-NMR(CD₃OD, 150 MHz) δ : 190.0(C-9), 181.4(C-10), 165.1(C-6), 164.4(C-8), 161.1(C-1), 148.3(C-3), 135.4(C-5a), 132.8(C-4a), 124.5(C-2), 120.5(C-4), 113.5(C-1a), 108.9(C-5), 108.4(C-8a), 107.9(C-7), 21.9(3-CH₃)。在高效薄层色谱硅胶板上展开, 其显色过程、 R_f 值与大黄素对照品均一致, 混合后测定熔点不下降。以上数据与文献[17]报道一致, 确定化合物 11 为大黄素(emodin)。

化合物 12 淡黄色粉末, mp 188 ~ 190 °C。Molish 反应为阳性, Bornträger's 反应为阳性, 推测为蒽醌苷类化合物。ESI-MS m/z : 431.1 [M - H]⁻。 ¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.52(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 7.41(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 7.15(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 6.85(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 5.09(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1'), 3.66, 3.31, 3.20, 3.26(1H \times 4, m, H-2', H-3', H-4', H-5'), 3.15(2H,

m, H-6''), 2.46(3H, s, 3-CH₃)。 ¹³C-NMR(CD₃OD, 150 MHz) δ : 183.0(C-9), 183.2(C-10), 164.5(C-6), 161.8(C-8), 162.0(C-1), 147.5(C-3), 136.0(C-5a), 132.6(C-4a), 124.0(C-2), 120.6(C-4), 114.3(C-1a), 113.0(C-8a), 108.4(C-5), 108.4(C-7), 101.4(C-1'), 77.5(C-5'), 77.0(C-3'), 73.9(C-2'), 70.1(C-4'), 61.0(C-6'), 21.4(3-CH₃)。以上数据与文献[18]报道一致, 确定化合物 12 为大黄素-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(emodin-8-*O*- β -*D*-glucopyranoside)。

化合物 13 黄色针状结晶, mp 276 ~ 278 °C。盐酸-镁粉反应为红色, 推测为黄酮类化合物。ESI-MS m/z : 287.1 [M + H]⁺, 309.1 [M + Na]⁺。 ¹H-NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 8.12(2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2', H-6'), 6.88(2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-3', H-5'), 6.35(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.16(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6)。 ¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 177.5(C-4), 165.5(C-7), 162.0(C-9), 160.8(C-4'), 157.6(C-5), 147.6(C-2), 136.6(C-3), 130.7(C-2'), C-6'), 123.6(C-1'), 116.6(C-3', C-5'), 105.2(C-10), 98.8(C-6), 94.4(C-8)。以上数据与文献[19]报道一致, 确定化合物 13 为山柰酚(kaempferol)。

化合物 14 黄色粉末, mp 252 ~ 254 °C。Molish 反应为阳性, 盐酸-镁粉反应为红色, 推测为黄酮苷类化合物; 锆盐-枸橼酸反应黄色减弱, 稀释后退为无色, 推测含有 5-OH、无 3-OH 或 3-OH 被苷化。ESI-MS m/z : 433.1 [M + H]⁺, 455.1 [M + Na]⁺。 ¹H-NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.66(2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2', H-6'), 6.88(2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3', H-5'), 6.43(1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.25(1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.41(1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1''), 3.95, 3.46, 3.13, 3.07(1H \times 4, m, H-2'', H-3'', H-4'', H-5''), 0.83(3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'')。 ¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 178.2(C-4), 164.7(C-7), 161.3(C-5), 160.6(C-4'), 158.2(C-9), 157.2(C-2), 134.5(C-3), 131.1(C-2', C-6'), 121.0(C-1'), 116.0(C-3', C-5'), 105.6(C-10), 101.8(C-1''), 100.1(C-6), 94.4(C-8), 71.7(C-4''), 71.4(C-3''), 70.9(C-2''), 70.6(C-5''), 18.3(C-6'')。以上数据与文献[20]报道一致, 确定化合物 14 为山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷(kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside)。

化合物 15 黄色针状结晶, mp 310 ~ 312 °C。盐酸-镁粉反应为红色, 推测为黄酮类化合物。ESI-MS m/z : 303.1 [M + H]⁺, 325.1 [M + Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.68 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.49 (1H, dd, *J* = 2.4, 8.4 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.36 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6)。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 176.8 (C-4), 164.2 (C-7), 160.9 (C-9), 156.9 (C-5), 148.7 (C-4'), 147.1 (C-2), 146.4 (C-3'), 136.6 (C-3), 122.3 (C-1'), 121.1 (C-6'), 116.8 (C-5'), 115.6 (C-2'), 104.3 (C-10), 98.9 (C-6), 93.8 (C-8)。在高效薄层色谱硅胶板上展开, 其显色过程、R_f 值与槲皮素标准品均一致, 混合后测定熔点不下降。以上数据与文献[21]报道一致, 确定化合物 15 为槲皮素(querceetin)。

化合物 16 淡黄色粉末, mp 182 ~ 184 °C。Molish 反应为阳性, 盐酸-镁粉反应为红色, 推测为黄酮苷类化合物; 锆盐-枸橼酸反应黄色减弱, 稀释后退为无色, 推测含有 5-OH、无 3-OH 或 3-OH 被苷化。ESI-MS m/z : 449.1 [M + H]⁺, 471.1 [M + Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.44 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 7.24 (1H, dd, *J* = 1.8, 7.2 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.22 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 5.28 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-1''), 4.02, 3.52, 3.16, 3.10 (1H × 4, m, H-2'', H-3'', H-4'', H-5''), 0.84 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6'')。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 178.5 (C-4), 164.6 (C-7), 161.9 (C-5), 158.0 (C-2), 157.3 (C-9), 149.2 (C-4'), 145.6 (C-3'), 134.6 (C-3), 121.6 (C-6'), 121.3 (C-1'), 116.5 (C-2'), 116.5 (C-5'), 104.2 (C-10), 101.8 (C-1''), 99.4 (C-6), 94.4 (C-8), 71.8 (C-4''), 71.2 (C-3''), 70.8 (C-2''), 70.4 (C-5''), 17.6 (C-6'')。在高效薄层色谱硅胶板上展开, 其显色过程、R_f 与槲皮苷对照品均一致, 混合后测定熔点不下降。以上数据与文献[21]报道一致, 确定化合物 16 为槲皮苷(querцитroside)。

4 结论

尼泊尔酸模的蒽醌类化学成分与文献报道^[17,22]羊蹄 *R. japonicus* 的较为相似, 民间将尼泊尔酸模当作羊蹄使用具有一定的科学性。

[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:

第 25 卷. 第 1 分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1998:160.

- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986:964.
- [3] 李小洪, 吕居娴, 李廷, 等. 5 种酸模叶的显微和理化鉴定 [J]. 西北药学杂志, 1996, 11 (增刊):9.
- [4] 王世清, 麻秀萍, 万明香, 等. 贵州土大黄的品种鉴定与含量测定 [J]. 中药材, 2004, 27 (10):725.
- [5] Liang H X, Dai H Q, Fu H A, et al. Bioactive compounds from *Rumex* plants [J]. *Phytochem Lett*, 2010, 3 (4):181.
- [6] 王莉, 旺姆, 桑姆. 尼泊尔酸模根中活性蛋白——凝集素特性初探 [J]. 中国野生植物资源, 2004, 23 (4):48.
- [7] 朴惠顺, 金光洙. 小叶锦鸡儿石油醚提取物化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18 (1):111.
- [8] 郑国栋, 杜方麓, 龙丽娜, 等. 血水草地上部分亲脂性成分研究 (II) [J]. 中药材, 2007, 20 (12):1530.
- [9] 任凤霞, 张爱军, 赵毅民. 鹿蹄草化学成分研究 II [J]. 解放军药学报, 2008, 24 (4):301.
- [10] 杨阳, 蔡飞, 杨琦, 等. 头花蓼化学成分的研究 (I) [J]. 第二军医大学学报, 2009, 30 (8):937.
- [11] 雷海民, 李强, 柏冬, 等. 粗根老鹳草化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32 (4):348.
- [12] 邓安, 秦海林. 土蜜树果实化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33 (2):158.
- [13] 李萍, 张国刚, 左甜甜, 等. 半枝莲的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25 (7):549.
- [14] 原源, 陈万生, 杨银金, 等. 洋铁酸模中的蒽醌类成分 [J]. 中草药, 2000, 31 (5):330.
- [15] 赵军, 常军民, 堵年生. 枝穗大黄化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27 (4):281.
- [16] 王军宪, 罗定强, 赵翔宇. 小丛红景天化学成分的研究 (II) [J]. 中药材, 2006, 29 (4):335.
- [17] 郑水庆, 陈万生, 陶朝阳, 等. 中药羊蹄化学成分的研究 (I) [J]. 第二军医大学学报, 2000, 21 (10):910.
- [18] 范积平, 张贞良. 皱叶酸模的化学成分研究 (II) [J]. 广东药学院学报, 2009, 25 (6):585.
- [19] 许婧, 李铤, 张鹏, 等. 金刚藤的黄酮类化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21 (6):244.
- [20] 李建北, 丁怡. 云南肉豆蔻化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26 (7):479.
- [21] 苏永庆, 沈云亨, 张卫东. 大花鸡肉参的化学成分研究 [J]. 药学实践杂志, 2008, 26 (3):166.
- [22] 周雄, 宣利江, 张书伟. 中药羊蹄的化学成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28 (2):104.

[责任编辑 邹晓翠]