

长尾粗叶木根中一个新蒽醌的分离

李 斌*, 赖学文, 徐向红, 余邦伟, 朱 英

(江西中医学院, 江西 南昌 330006)

摘要: 采用各种色谱方法对长尾粗叶木根氯仿部分中的化学成分进行分离纯化, 运用现代波谱技术 (1D, 2D NMR和 HRMS等) 鉴定化合物的结构, 结果分离鉴定了 1 个新蒽醌化合物: 3, 8-二羟基-1-甲氧基-2-甲氧基甲基-9, 10-蒽醌 (I), 该化合物命名为长尾粗叶木素。

关键词: 长尾粗叶木; 长尾粗叶木素; 蒽醌

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513 - 4870(2007)05 - 0502 - 03

A new anthraquinone from the root of *Lasianthus acuminatissimus*

LI Bin*, LAI Xue-wen, XU Xiang-hong, YU Bang-wei, ZHU Ying

(Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China)

Abstract: To study the constituents from the chloroform extract of the roots of *Lasianthus acuminatissimus* Merr., various chromatographic techniques were used to separate and purify the constituents. The structure was established on the basis of 1D, 2D NMR and HRMS spectroscopic analysis. A new compound was isolated and identified, which was 3, 8-dihydroxy-1-methoxy-2-methoxymethyl-9, 10-anthraquinone (I). Compound I is a new anthraquinone, namely lasianthurin.

Key words: *Lasianthus acuminatissimus*; lasianthurin; anthraquinone

长尾粗叶木是茜草科 Rubiaceae 植物 *Lasianthus acuminatissimus* Merr., 分布于我国南方各省。其根俗称“铁骨人参”, 民间用于治疗风湿性关节炎, 腰肌劳损, 跌打损伤等。《全国中草药汇编》记载其功效为“行气活血, 祛湿强筋, 止痛。主治跌打损伤、风湿关节炎和腰肌劳损”^[1]。作者^[2-4]曾从长尾粗叶木根乙酸酯部分和丙酮部分分离鉴定了 26 个化合物, 本文又报道从长尾粗叶木根的氯仿部分分离得到 1 个新蒽醌成分, 经化学方法和波谱技术鉴定为: 3, 8-二羟基-1-甲氧基-2-甲氧基甲基-9, 10-蒽醌, 命名为长尾粗叶木素 (I) (图 1)。

化合物 I 黄色针晶 (甲醇), mp 203 ~ 206 °C。高分辨质谱 (HREI-MS) 得到分子离子 m/z 314.077 0 $[M]^+$, 计算值 314.079 0, 给出化合物分子式是

$C_{17}H_{14}O_6$ 。紫外光谱中最大吸收波长在 203.2, 267.4 和 358.0 nm, 红外在 3 510, 1 670 和 1 577 cm^{-1} 处有吸收峰显示化合物是羟基蒽醌类成分。¹H NMR 中 δ 3.91 (3H, s) 和 3.56 (3H, s) 是 2 个 OCH_3 质子; δ 4.96 (2H, s) 是 CH_2O 质子; δ 7.58 处 1 个孤立芳氢质子, 说明蒽醌母核的一侧苯环有 1 个质子未取代, 该质子在 HMBC 谱中与 δ 122.5, 163.3, 116.8 和 182.1 的碳都有相关, 这 4 个碳原子分别是 C-2, C-3, C-9a, C-10, 表明该孤立质子是 H-4, 即苯环的 C-4 位未取代, 而 C-1, C-2 和 C-3 位被取代; δ 7.74 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 7.61 (1H, t, $J=8.0$ Hz) 和 7.28 (1H, d, $J=8.8$ Hz) 是另一侧苯环上 3 个相邻的芳氢质子, 说明另一侧苯环只有 1 个取代基, 该取代基位于蒽醌的 α 位 (C-5 或 C-8)。¹³C NMR 中有 3 个被氧取代的芳香碳 (δ 163.3, 162.5 和 160.4), 1 个 CH_2O 碳原子 (δ 69.2) 和 2 个 OCH_3 碳原子 (δ 62.1 和 59.3), 结合分子式推测该化合物有 4 个取代基: 1 个 OCH_3 , 2 个 OH, 1 个 CH_2-OCH_3 , 其中 3 个取代

收稿日期: 2006-09-05.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20262003, 20662006)。

* 通讯作者 Tel: 86 - 791 - 7118992, Fax: ,

E-mail: lily7077@tom.com

Table 1 NMR data for compound **I** and damnacanthal 11-methyl ether (in CDCl_3)

Position	I			Damnacanthal 11-methyl ether
	δ_{H} (J, Hz)	δ_{C}	HMBC (^1H to ^{13}C)	δ_{C}
1		160.4 (s)		160.2
2		122.5 (s)		136.8
3		163.3 (s)		163.0
4	7.58 (1H, s)	112.8 (d)	2, 3, 10, 9a	112.4
4a		132.8 (s)		127.7
5	7.74 (1H, d, $J=8.8$ Hz)	124.7 (d)	7, 10	127.4
6	7.61 (1H, t, $J=8.0$ Hz)	135.7 (d)	8, 10a	133.0
7	7.28 (1H, d, $J=8.8$ Hz)	118.9 (d)	5, 8a	134.6
8		162.5 (s)		128.1
8a		136.5 (s)		135.1
9		187.4 (s)		182.2
9a		116.8 (s)		122.5
10		182.1 (s)		183.5
10a		133.2 (s)		132.5
11	4.96 (2H, s)	69.2 (t)	1, 2, 3, OMe-11	69.5
OMe-1	3.91 (3H, s)	62.1 (q)	1	62.1
OMe-11	3.56 (3H, s)	59.3 (q)	11	59.3

基位于苯环的同侧, 1个取代基在苯环的另一侧。

对比化合物 **I**与已知化合物 3-羟基-1-甲氧基-2-甲氧基甲基-9, 10-蒽醌 (damnacanthal 11-methyl ether)^[5]的 ^1H NMR, ^{13}C NMR, 可知该化合物比后者多1个OH。 ^{13}C NMR中2个羰基碳信号在 δ 187.4和182.1处, 说明1个羰基碳与OH整合, 另1个羰基碳未与OH整合, 因此, 1个OH取代在一侧苯环的 β 位, 即C-3位; 另1个OH取代在另一侧苯环的 α 位, 即C-5或C-8位上。HMBC谱中7.58(H-4)的质子与182.1的碳原子相关, 该碳原子是C-10, 即C-10未与OH整合, 则与OH整合的是9位羰基, 因此, OH取代在苯环的C-8上。

HMBC谱中还可见: δ 3.91的OMe质子与 δ 160.4的碳相关, 这个碳原子是C-1, 该OMe的 δ 62.1高于正常值60, 也说明它取代在蒽醌的 α 位, 即C-1上; δ 3.56的OMe质子与 δ 69.2的碳相关, 该碳原子是 CH_2O ; δ 4.96的 CH_2O 质子与 δ 160.4, 122.5, 163.3, 59.3的碳都有相关, 这4个碳原子分别是C-1, C-2, C-3, OMe, 表明连有OMe的 CH_2O 接在苯环C-2上。

因此, 化合物 **I**是 3, 8-二羟基-1-甲氧基-2-甲氧基甲基-9, 10-蒽醌 (3, 8-dihydroxy-1-methoxy-2-methoxymethyl-9, 10-anthraquinone), 经系统查阅文献, 该化合物是新化合物, 命名为长尾粗叶木素 (lasianthurin)。

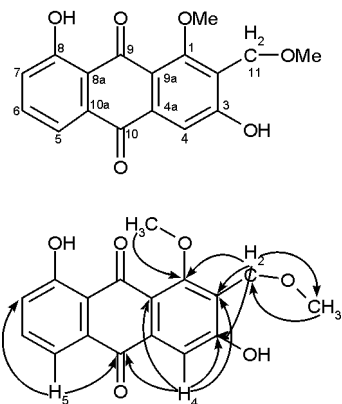


Figure 1 Structure and key HMBC correlations for compound **I**

实验部分

熔点用 XT4-100X熔点测定仪测定 (温度未校正); ^1H NMR和 ^{13}C NMR谱用 Inova-500型核磁共振仪测定, EI-MS谱用 Autospec-Ultima ETOF型质谱仪测定, ESI-MS谱用 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap质谱仪测定, 柱色谱用硅胶 (100 ~ 200目, 200 ~ 300目)和薄层色谱用硅胶 (GF_{254})均为青岛海洋化工厂产品。长尾粗叶木 *L. acuminatissimus*, 2003年12月采于江西省玉山县, 并经江西中医学院赖学文教授鉴定。标本存放于江西中医学院中药系。

1 提取分离

长尾粗叶根 15 kg, 用 95%乙醇回流提取 3 次 (1 h/次), 浓缩得总浸膏 728 g, 取其中 500 g 样品通过硅胶柱色谱 (60~100 目) 分离, 分为氯仿、醋酸乙酯、丙酮、乙醇和甲醇部分。氯仿部分 (10 g) 浸膏经硅胶柱色谱 (200~300 目), 以氯仿-甲醇 (100:1, 9:1) 梯度洗脱, 薄层色谱检查合并相同部分。再经一次硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (20:1, 5:1) 梯度洗脱, 第 2~3 流份合并析出黄色针晶, 甲醇重结晶, 得化合物 I (35 mg)。

2 结构鉴定

化合物 I 黄色针晶 (甲醇), mp 203~206 °C。HR-ESI-MS: m/z 314.077 0 (分子式 $C_{17}H_{14}O_6 [M]^+$, 计算值 314.079 0)。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 203.2 (3.95), 267.4 (4.12), 358.0 (3.02); IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 510 (OH, br), 1 670 (C=O), 1 577, 1 558 (Ar), 1 330, 1 285, 1 080 (C-O), 789, 667。 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.74 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 7.61 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-6), 7.58 (1H, s, H-4), 7.28

(1H, d, J = 8.8 Hz, H-7), 4.96 (2H, s, H-11), 3.91 (3H, s, OMe), 3.56 (3H, s, OMe)。 ^{13}C NMR 和 HMBC 数据见表 1 和表 2。

References

- [1] Chinese Materia Medica: Vol 6. (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999: 446.
- [2] Li B, Zhang DM, Luo YM, et al. Three new and anti-tumor anthraquinone glycosides from *Lasianthus acuminatissimus* Merr. [J]. Chem Pharm Bull, 2006, 54: 297 - 300.
- [3] Li B, Zhang DM, Luo YM. Chemical constituents from root of *Lasianthus acuminatissimus* I [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2006, 31: 133 - 135.
- [4] Li B, Zhang DM, Luo YM. A new sesquiterpene lactone from the roots of *Lasianthus acuminatissimus* Merr [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2006, 41: 426 - 430.
- [5] Lu Y, Xu PJ, Chen ZN, et al. Anthraquinone glycosides from *Rhynchochotum Vestitum* [J]. Phytochemistry, 1998, 49: 1135 - 1137.