

铁刀木的蒽醌类成分

吕泰省*, 易杨华, 毛士龙, 周大铮, 许强芝, 汤海峰, 张淑瑜

(第二军医大学药学院海洋药物研究中心, 上海 200433)

关键词: 铁刀木; 蒽醌; 大黄酚; 葡萄糖苷

中图分类号: R284.1; R284.2

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870(2001)07-0547-02

铁刀木(*Cassia siamea* Lam.)为豆科决明属木本植物,常用做行道树。我国云南、广西、广东、海南及台湾等地广有分布。民间主要用于消肿、抗风湿、泻下以及痞满胀痛等^[1]。国外学者^[2]近年发现铁刀木有抗狂躁和抗肿瘤作用。为了合理开发铁刀木的药用资源,我们对采自云南西双版纳的铁刀木树干粗提物的蒽醌类成分进行了化学研究。从铁刀木树干乙醇提取物中分离得到了3个化合物,根据理化常数和波谱数据,分别鉴定为大黄酚(I)、大黄酚-1- β -D-吡喃葡萄糖苷(II)、大黄酚-1- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(III)。据报道^[3]II有抗HeLa肿瘤细胞活性,其IC₅₀为1.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,并有抑制人乳腺癌细胞BT-20生长的作用。

化合物III FAB-MS给出分子离子峰 m/z 578, 结合¹H, ¹³CNMR和DEPT谱,可推断III的分子式为C₂₇H₃₀O₁₄;薄层酸水解只检出大黄酚及D-葡萄糖的斑点,结合¹H, ¹³CNMR谱,给出2个葡萄糖端基氢的化学位移 δ 5.15(d, J=7.8), 5.16(d, J=6.2), 以及2个端基碳的化学位移100.3和103.7,可推测该化合物为含2个D-葡萄糖的大黄酚苷。

从DEPT谱可见,该化合物有2个羰基(182.1, 187.7), 1个甲基(21.8), 在116.8-187.8化学位移内共有14个碳的信号;¹HNMR显示有3个相邻的氢[7.35(d, 1H, J=7.8, 7-H), 7.66(d, 1H, J=6.9, 5-H), 7.75(dd, 1H, J=6.9, 7.8, 6-H)];另有2个间位氢[7.60(br s), 7.70(br s)]。提示该化合物可能为蒽醌类结构,而且为三取代蒽醌。将III低场区的¹H, ¹³CNMR谱信号与大黄酚比较,确定III的母核为大黄酚。

DEPT谱中103.7-61.0之间的12个碳信号提

示有2个葡萄糖,根据葡萄糖1位氢的化学位移和偶合常数 δ 5.15(d, J=7.8)和5.16(d, J=6.2)可知:这2个葡萄糖都是 β -D-葡萄糖;比较III与II的¹³CNMR,证明III的2个葡萄糖都连在1位,其中1个葡萄糖6位碳的化学位移为 δ 69,向低场位移8,结合文献^[4],可知2个葡萄糖之间为1-6连接,故将III的结构定为1-[(β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyl)oxy]-8-hydroxy-3-methyl-9, 10-anthraquinone(图1)。

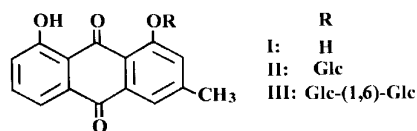


Figure 1 Structures of compounds I, II and III

实验部分

熔点由天津市分析仪器厂RY-2熔点仪(未校正)测定;质谱用JMS-D300型质谱仪测定;核磁共振-维谱用Bruker AC-300型核磁共振仪测定;红外光谱用Hitachi 275-50红外分析仪测定;中压柱(RP-18)为Merk公司产品;柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品;所用试剂均为分析纯(上海化学试剂公司)。

1 提取与分离

铁刀木树干10 kg阴干粉碎,用90% EtOH热提,将提取液浓缩,得浸膏920 g。将浸膏混悬于水中,分别用CH₂Cl₂、EtOAc及n-BuOH萃取,分别得到浸膏,CH₂Cl₂部分53 g, EtOAc部分38 g, n-BuOH部分62 g。从CH₂Cl₂部分,经硅胶柱色谱分离,石油醚-EtOAc梯度洗脱,用Me₂CO重结晶,得桔黄色粒晶为化合物I(105 mg);从EtOAc部分,经硅胶柱色谱,CHCl₃-MeOH梯度洗脱,得到淡黄色针晶,经MeOH重结晶得到化合物II(80 mg);从n-BuOH部

收稿日期: 2001-01-10。

作者简介: 吕泰省(1965-),男,主管药剂师,硕士研究生。

* Tel: (021) 65384988, 25070357; Fax: (021) 65384988;

E-mail: lts-88@163.net

分,经硅胶柱色谱,CHCl₃-MeOH-H₂O不同比例洗脱,再经反相硅胶中压柱色谱,MeOH-H₂O梯度洗脱,得黄色粉末,为化合物 III(15 mg)。

2 鉴定

化合物 I 桔黄色粒晶(Me₂CO), mp 197 - 198 °C; 分子式 C₁₅H₁₀O₄。IR, EF-MS, ¹HNMR 和 ¹³CNMR数据与大黄酚的光谱数据^[21]基本一致,并且与大黄酚标准品的 R_f 值及显色行为完全一致。故鉴定化合物 I 为大黄酚。

化合物 II 淡黄色针晶(MeOH), mp 232 - 234 °C; 分子式 C₂₁H₂₀O₉。UVλ_{max} nm: 223.2, 258.3; IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3380, 1660, 1630; FAB-MS m/z: 416 [M⁺]; ¹HNMR(DMSO) δ: 7.35(1H, dd, J = 1, 8.1 Hz, 7-H), 7.54(1H, br s, 2-H), 7.65(1H, J = 1, 7.5 Hz, 5-H), 7.69(1H, br s, 4-H), 7.73(1H, dd, J = 7.5, 8.1 Hz, 6-H), 3.2 - 5.2(Glc), 2.48(s, 3H, 3-CH₃); ¹³CNMR数据见表 1。薄层酸水解检出大黄酚和葡萄糖。结合文献^[4]报道,鉴定 II 为大黄酚-1-吡喃葡萄糖苷(chrysophanol-1-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物 III 黄色粉末, mp 246 - 248 °C; UVλ_{max} nm: 206, 220, 258, 408; IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3415, 2926, 1668, 1632, 1601, 1454, 1059; FAB-MS: 578 [M⁺]; 分子式 C₂₇H₃₀O₁₄; ¹HNMR(DMSO) δ: 7.35(d, 1H, J = 7.8, 7-H), 7.6(br s, 1H, 2-H), 7.66(d, 1H, J = 6.9, 5-H), 7.70(br s, 1H, 4-H), 7.75(dd, 1H, J = 6.9, 7.8, 6-H), 12.96(s, 1H, 8-OH), 2.9 - 5.2(Glc), 2.51(s, 3H, 3-CH₃)。 ¹³CNMR数据见表 1; 综上所述数据,结合文献^[5]报道,鉴定 III 为大黄酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(1-[β-D-glucopyranosyl-(1→6)-O-

β-D-glucopyranosyl)oxy]-8-hydroxy-3-methyl-9,10-anthraquinone)。

Table 1 ¹³CNMR data of compounds I (CDCl₃), II (C₅D₅N) and III (DMSO-d₆)

	C	I	II	III	C	I	II	III
1	162.4	158.4	158.3	3-CH ₃	22.2	21.8	21.8	
1a	113.6	116.7	116.8	1'		100.5	103.7	
2	124.5	122.7	122.8	2'		73.3	73.6	
3	149.3	147.3	147.6	3'		76.6	76.6	
4	119.9	121.3	121.3	4'		69.6	69.7	
4a	133.2	132.4	132.4	5'		77.3	75.9	
5	121.3	118.3	118.2	6'		60.6	69.0	
5a	133.6	134.4	134.4	1''				100.3
6	136.9	136.2	136.1	2''				73.3
7	124.3	124.3	124.2	3''				76.4
8	162.6	161.4	161.4	4''				70.1
8a	115.8	118.3	118.2	5''				76.9
9	192.4	187.7	187.7	6''				61.0
10	181.8	182.1	182.1					

REFERENCES:

- [1] Hu XM, Zhang WK, Zhu QS, et al. *Zhong Hua Beng Cao* [M]. Vol 4. Shanghai: Shanghai Scientific Technological Publishers, 1999. 436 - 436.
- [2] Yuan Y, Chen WS, Yang GJ, et al. Studies on the anthraquinones of patience dock (*Rumex patientia*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (in Chinese), 2000, 31(5): 330 - 332.
- [3] Malterud KE, Farbrod TL, Huse AE, et al. Antioxidant and radical scavenging effects of anthraquinones and anthrones [J]. *Pharmacology*, 1993, 47(Suppl 1): 77 - 85.
- [4] Kubo I, Murai Y, Soediro I, et al. Cytotoxic anthraquinones from *Rheum pulmatum* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 1063 - 1065.
- [5] Weng SM, Mary MW, Otto S, et al. Anthraquinone glycosides from the seed of *Cassia tora* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(1): 211 - 214.

STUDIES ON THE ANTHRAQUINONES OF CASSIA SIAMEA

LÜ Tai-sheng, YI Yang-hua, MAO Shi-long, ZHOU Da-zheng,
XU Qiang-zhi, TONG Hai-feng, ZHANG Shu-yu

(Center of Marine Drug Research, School of Pharmacy,
Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

ABSTRACT: AIM To study the anthraquinone constituents of the stem of *Cassia siamea*. **METHODS** The compounds were isolated by chromatography on silica gel, MHPLC, and identified on the basis of spectral analysis including IR, EF-MS, FAB-MS, ¹HNMR, ¹³CNMR and DEPT. **RESULTS** Three compounds were isolated and identified as: chrysophanol (I), chrysophanol-1-O-β-D-glucopyranoside (II) and 1-[β-D-glucopyranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranosyl]oxy]-8-hydroxy-3-methyl-9,10-anthraquinone (III). **CONCLUSION** III is a new compound, II was obtained from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Cassia siamea*; anthraquinones; chrysophanol; glucoside