

# 降龙草的蒽醌类化学成分

邱保林<sup>1,2</sup>, 徐良雄<sup>1</sup>, 魏孝义<sup>1</sup>, 康明<sup>1</sup>, 林立东<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院华南植物园, 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室, 广州 510650; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 为了解降龙草(*Hemiboea subcapitata* Clarke)的化学成分,从降龙草全草的乙醇提取物的石油醚和乙酸乙酯萃取部位分离得到了5个蒽醌类化合物。经波谱学分析鉴定为 digiferruginol (1)、1,4-二羟基-2-羟甲基-9,10-蒽醌 (2)、1,7-二羟基-2-羟甲基-9,10-蒽醌 (3)、1-羟基-7-甲氧基-2-羟甲基-9,10-蒽醌 (4) 和 1,4,7-三羟基-2-甲基-9,10-蒽醌 (5)。其中化合物 4 和 5 为新化合物,其它3个化合物为首次从降龙草中分离得到。

**关键词:** 降龙草; 蒽醌; 化学成分

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.05.013

## Anthraquinones from *Hemiboea subcapitata*

QIU Bao-lin<sup>1,2</sup>, XU Liang-xiong<sup>1</sup>, WEI Xiao-yi<sup>1</sup>, KANG Ming<sup>1</sup>, LIN Li-dong<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In order to understand the chemical constituents of *Hemiboea subcapitata* Clarke, five anthraquinones from ethanol extract of *H. subcapitata*. On the basis of spectral data, their structures were identified as digiferruginol (1), 1,4-dihydroxy-2-hydroxymethyl-9,10-anthraquinone (2), 1,7-dihydroxy-2-hydroxymethyl-9,10-anthraquinone (3), 1-hydroxy-7-methoxy-2-hydroxymethyl-9,10-anthraquinone (4), and 1,4,7-trihydroxy-2-methyl-9,10-anthraquinone (5). Among them, compounds 4 and 5 are reported for the first time, and other three anthraquinones were also obtained from this plant for the first time.

**Key words:** *Hemiboea subcapitata*; Anthraquinone; Chemical constituents

降龙草(*Hemiboea subcapitata* Clarke)别名虎山叶、四台花、秤砣蛇药等,为苦苣苔科(Gesneriaceae)半蒴苣苔属草本植物,分布于广东、广西和湖南等省份,生长在海拔500~1500 m的山坡沟边岩石山或林荫下。降龙草为民间传统中草药,全草药用,能解毒,主治蛇咬伤、疮疖等<sup>[1]</sup>。由于降龙草具有药用价值,为此我们对它的化学成分进行了研究,以明确其药用物质基础。本文报道降龙草全草中5个蒽醌类化学成分的提取、分离与结构鉴定。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

降龙草(*Hemiboea subcapitata* Clarke)全草于2012年9月采自湖南省永州市宁远县,由中国科学院华南植物园康明研究员鉴定。

正相柱层析用硅胶(100~200, 200~300目)为青岛海洋化工有限公司产品;葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Bioscience 公司产品;薄

收稿日期: 2014-03-06 接受日期: 2014-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(31270427)资助

作者简介: 邱保林,男,2011级硕士研究生。E-mail: qiubaolin@126.com

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: linld@scbg.ac.cn

层色谱(TLC)用硅胶板(HFGF<sub>254</sub>)为烟台江友硅胶开发有限公司产品;柱层析反相硅胶 Develosil ODS (粒径 75 μm)为日本富士化学公司产品。柱层析用 MCI 为德国 Merck 公司产品。显色方法为紫外(254 nm)吸收、喷洒 10% 硫酸-乙醇溶液并烘烤。

## 1.2 仪器

ESIMS 用 API 2000 LC/MS/MS (美国 Applied Biosystems 公司生产),甲醇为溶剂,直接进样测定;<sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 用 Bruker DRX-500 型超导核磁共振仪测定(瑞士 Bruker 公司生产),以溶剂残留峰为参照。HPLC 用 Shimadzu LC-6AD 泵/RID-10A 示差检测器(日本 Shimadzu 公司生产)。

## 1.3 提取和分离

降龙草的晒干全草(3 kg)粉碎后经 95% 乙醇常温提取 5 次,每次 48 h,得粗提物(310 g)。减压浓缩至无醇味后溶于适量水中,依次经石油醚(7500 mL)、乙酸乙酯(7500 mL)和正丁醇(7500 mL)萃取,减压浓缩后得到相应的萃取部位。

经薄层板层析对比,石油醚部位和乙酸乙酯部位的点有一部分重合,因此将乙酸乙酯部位和石油醚部位合并(73 g)并进行正相硅胶色谱柱进行分离,以氯仿-甲醇(10:0~6:4, V/V)洗脱,每个极性的洗脱剂冲洗的体积为 4 个柱体积,粗分为 13 个组分。其中的 5、7、13 号组分分别经过 MCI 柱(甲醇洗脱),将甲醇洗脱液减压浓缩得甲醇洗脱物,再经过反相中压柱层析色谱,以甲醇/水(6:4, 7:3, 8:2, 9:1, V/V)梯度洗脱,每个极性的洗脱剂冲洗的体积为 4 个柱体积。再将目标组分经凝胶柱(甲醇洗脱)后,从第 13 号组分中得到化合物 **1** (6.0 mg)、**2** (6.2 mg)和 **5** (3.4 mg),从第 5 号组分中得到化合物 **4** (2.8 mg),从第 7 号组分中得到化合物 **3** (3.1 mg)。

## 1.4 结构鉴定

**Digiferruginol (1)** 黄色结晶(甲醇);熔点 216 °C;分子式 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>;UV (甲醇) λ<sub>max</sub> (log ε): 229 (0.37), 273 (0.56) nm; IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 3392, 2924, 2858, 1666, 1632, 1587, 1468, 1429, 1385, 1354, 1284, 1261, 1236, 1205, 1151, 1070, 1012, 893, 852, 779, 708 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS *m/z*: 277 [M + Na]<sup>+</sup>, 253 [M - H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 谱数据见表 1 和表 2。该化合物的

波谱数据与文献[3-4]报道一致。

**1,4-二羟基-2-羟甲基-9,10-蒽醌 (2)** 红色结晶(甲醇);熔点 216 °C;分子式 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>;UV (甲醇) λ<sub>max</sub> (log ε): 228 (0.43), 271 (0.85) nm; IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 3427, 2924, 2862, 1628, 1583, 1431, 1385, 1350, 1290, 1254, 1207, 1174, 1070, 1032, 958, 901, 806, 775, 725 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS *m/z*: 579 [2M + K]<sup>+</sup>, 269 [M - H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 谱数据见表 1 和表 2。该化合物的波谱数据与文献[5]报道一致。

**1,7-二羟基-2-羟甲基-9,10-蒽醌 (3)** 黄色粉末;分子式 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>;UV (甲醇) λ<sub>max</sub> (log ε): 232 (0.26), 253 (0.44) nm; IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 3433, 2960, 2926, 2858, 1720, 1645, 1583, 1462, 1425, 1387, 1342, 1306, 1265, 1217, 1157, 1047, 1030, 1005, 916, 860, 756, 683 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS *m/z*: 563.1 [2M + Na]<sup>+</sup>, 579.3 [2M + K]<sup>+</sup>, 269.1 [M - H]<sup>-</sup>, 305.4 [M + Cl]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 谱数据见表 1 和表 2。该化合物的波谱数据与文献[6]报道一致。

**1-羟基-7-甲氧基-2-羟甲基-9,10-蒽醌 (4)** 黄色结晶(甲醇);熔点 204 °C;分子式 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>;UV (甲醇) λ<sub>max</sub> (log ε): 234 (0.37), 274 (0.45) nm; IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 3481, 3082, 2991, 2922, 2845, 1651, 1448, 1425, 1342, 1292, 1236, 1070, 1014, 985, 906, 860, 789, 754 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS *m/z*: 307 [M + Na]<sup>+</sup>, 283 [M - H]<sup>-</sup>; HR-ESI-MS *m/z*: 283.0611 [M - H]<sup>-</sup> (计算值: 283.0685)。 <sup>13</sup>C NMR 谱在 δ 180.7 和 188.5 处提示有两个羰基,再结合文献[2]可判断该化合物母核为 9,10-蒽醌。从其 <sup>1</sup>H 和 DEPT 谱可以看出,该蒽醌母核上有 3 个取代基,包括 1 个酚羟基、1 个羟甲基和 1 个甲氧基,并且有两对邻位耦合质子 δ 7.89 (d, *J* = 7.7 Hz, H-3)和 7.74 (d, *J* = 7.7 Hz, H-4), δ 7.46 (dd, *J* = 8.6, 2.6 Hz, H-6)和 8.15 (d, *J* = 8.6 Hz, H-5); 一对间位耦合质子 δ 7.46 (dd, *J* = 8.6, 2.6 Hz, H-6)和 7.63 (d, *J* = 2.7 Hz, H-8)。在其 HMBC 谱上, H-3 与 C-1 和 C-1' 相关, H-4 与 C-10 相关, H-8 与 C-9 相关。因此化合物 **4** 的结构应为 1-羟基-7-甲氧基-2-羟甲基-9,10-蒽醌。 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 谱数据见表 1 和表 2。

**1,4,7-三羟基-2-甲基-9,10-蒽醌 (5)** 红色粉末;分子式 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>;UV (甲醇) λ<sub>max</sub> (log ε): 250 (0.49), 286 (0.12); IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 3375, 2924, 2858, 1624, 1570, 1448, 1387, 1356, 1263, 1203, 1117, 1049, 957, 937, 795 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS *m/z*: [2M + K]<sup>+</sup>,

表1 化合物 1-5 的  $^1\text{H}$  NMR 数据(500 MHz;  $\text{DMSO}-d_6$ )Table 1  $^1\text{H}$  NMR data of compounds 1-5 (500 MHz;  $\text{DMSO}-d_6$ )

位置 Position	1	2	3	4	5
3	7.89 d (7.7)	7.37 s	7.88 d (7.7)	7.89 d (7.7)	7.32 s
4	7.75 d (7.7)		7.72 d (7.7)	7.74 d (7.7)	
5	8.20~8.16 m	8.22 dd (5.1, 3.9)	8.06 d (8.6)	8.15 d (8.6)	8.13 d (8.6)
6	7.96~7.92 m	7.99~7.91 m	7.21 dd (8.6, 2.3)	7.46 dd (8.6, 2.7)	7.26 dd (8.6, 2.4)
7	7.96~7.92 m	7.99~7.91 m			
8	8.24~8.21 m	8.22 dd (5.1, 3.9)	7.49 d (2.3)	7.63 d (2.7)	7.54 d (2.4)
1-OH		13.03 s		12.7 s	13.15 s
1'	4.65	4.61 d (5)	4.64 s	4.65 s	2.29 s
1'-OH	5.57	5.59 t (5)		5.47 s	
4-OH		12.76 s			13.05 s
$\text{OCH}_3$				3.97 s	

括号内为耦合常数(Hz)。

Data in brackets are coupling constant (Hz).

表2 化合物 1-5 的  $^{13}\text{C}$  NMR 数据(125 MHz;  $\text{DMSO}-d_6$ )Table 2  $^{13}\text{C}$  NMR data of compounds 1-5 (125 MHz;  $\text{DMSO}-d_6$ )

位置 Position	1	2	3	4	5
1	158.4	154.3	158.4	158.5	156.5
2	138.3	144.7	137.5	137.9	112.1
3	133.6	124.7	133.7	133.8	129.0
4	118.9	157.1	118.2	118.8	156.2
4a	131.3	111.0	131.7	131.4	110.6
5	126.6	126.7	130.0	129.7	129.8
6	135.2	135.0	122.4	121.3	122.3
7	134.6	135.2	164.2	164.0	164.4
8	126.9	126.7	112.4	110.2	112.4
8a	132.8	133.0	135.0	134.9	135.3
9	188.7	186.2	189.0	188.5	187.2
9a	114.9	111.7	115.1	115.1	139.6
10	181.8	187.0	180.5	180.7	185.3
10a	133.2	132.9	124.8	126.7	124.7
$\text{CH}_2\text{OH}$	57.5	57.6	57.4	57.5	
$\text{OCH}_3$				56.2	
$\text{CH}_3$					16.0

269 [M - H]<sup>-</sup>; HR-ESI-MS  $m/z$ : 269.0454 [M - H]<sup>-</sup> (计算值: 269.0528)。 $^{13}\text{C}$  NMR 的  $\delta$  180.7 和 188.5 信号提示有两个羰基,再结合文献[2]可判断该化合物母核为 9,10-蒽醌。从其  $^1\text{H}$  和 DEPT 谱可以看出,该蒽醌母核上有 4 个取代基,包括 3 个酚羟基和 1

个甲基,并且有一对邻位耦合质子  $\delta$  7.26 (dd,  $J = 8.6, 2.4$  Hz, H-6)和 8.13 (d,  $J = 8.6$  Hz, H-5),一对间位耦合质子  $\delta$  7.26 (dd,  $J = 8.6, 2.4$  Hz, H-6)和 7.54 (d,  $J = 2.4$  Hz, H-8),以及 1 个单峰芳香质子 7.32 (s)。在其 HMBC 谱上, H-8 与 C-9 相关, H-5 与 C-10

