

342427

傣族染料植物狭叶巴戟的色素成分

郑惠兰 陶国达 罗明贤

姚永昌

2 卷

(中国科学院西双版纳热带植物园, 勐腊 666303)

冰为人时

gr 量舞曲

李朝明

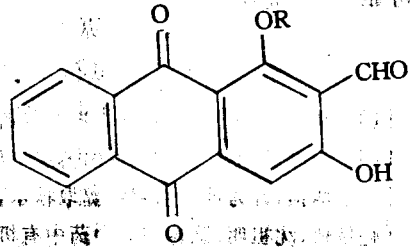
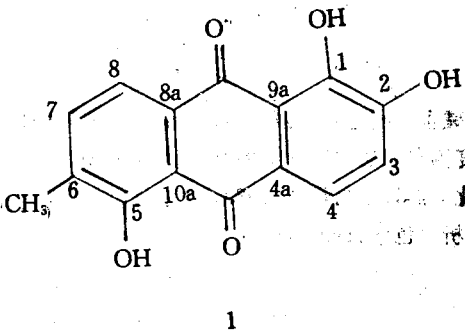
(中国科学院昆明植物所植物开放实验室, 昆明 650204)

an008

摘要 从狭叶巴戟(*Morinda angustifolia* Roxb.)根中分到5个蒽醌化合物,巴戟醌(*morindone*)(1),虎刺醛(*damnacanthal*)(2),去甲基虎刺醛(*nordamnacanthal*)(3),大黄酚(*chrysophanol*)(4)和洋地黄蒽醌(*digitolutein*)(5).

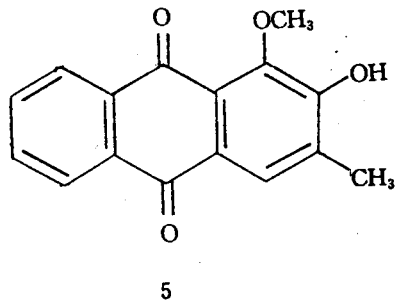
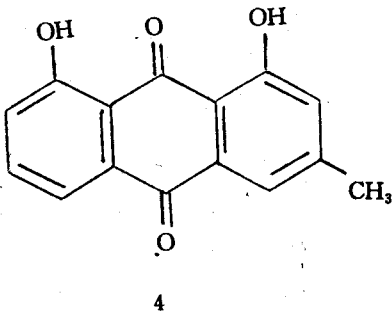
关键词 狭叶巴戟,蒽醌化合物,色素成分

狭叶巴戟(*Morinda angustifolia* Roxb.)系茜草科植物。是云南省西双版纳地区傣族的传统染料,用以染制袈裟。1978年 Rao, R. V. Krishna 等从狭叶巴戟心材中分到大黄酸(*rhein*), 大黄素(*emodin*) 和巴戟醌(*morindone*)等3个蒽醌化合物。为了深入发掘民族天然色素,我们对西双版纳地区产的狭叶巴戟根的色素成分进行研究。从中分离,鉴定了5个蒽醌化合物,巴戟醌(*morindone*)(1),虎刺醛(*damnacanthal*)(2),去甲基虎刺醛(*nordamnacanthal*)(3),大黄酚(*chrysophanol*)(4)和洋地黄蒽醌(*digitolutein*)(5)。



R=CH₃

R=H



5

表1 化合物1,2,3,4,和5的¹³CNMR 化学位移值

二-8,11-基团	166.8s	167.2s	164.1s	160.6s	
2	155.5s	141.7s	134.6s	121.7d	161.5s
3	121.7d	166.7s	166.7s	134.5s	133.4s
4	119.0d	112.9d	107.9d	112.8d	108.9d
4a	127.2s	133.1s	133.6s	134.5s	133.4s
5	155.2d	127.1d	126.5d	119.1d	125.9d
6	135.9s	133.9d	134.9d	130.1d	133.2d
7	136.8d	135.0d	135.0d	137.1d	134.4d
8-基团	122.3d	127.6d	127.0d	160.3s	126.5d
8a	117.0s	118.4s	113.1s	131.4s	117.9s
9	187.6s	182.5s	186.3s	187.9s	182.5s
9a	116.3s	119.9s	109.2s	124.8s	126.1s
10	185.2s	180.3s	181.2s	182.0s	180.1s
10a	131.7s	133.1s	134.6s	135.9s	132.0s
C ₅ -CH ₃	16.0q				
C ₉ -OCH ₃		64.3q			60.5q
C ₂ -CHO		195.0d	190.8d		
C ₁₀ -CH ₃				18.9q	

MA-1. 橙红色结晶, mp272℃, C₁₅H₁₀O₅ (M⁺270), 红外光谱看到 3460, 3080, 1660, 1640, 1600, 1590cm⁻¹; UVλ_{max}^{EtOH} nm (logε): 203 (4.24), 219 (4.29), 232 (4.34), 259.5 (4.46), 286 (4.07), 300 (4.07), 342 (3.71), 451 (3.85), 556 (3.5); 质谱具有 m/e196, 168, 139 等特征裂片, 提示为蒽醌化合物, 并根据¹³CNMR (表1) 和¹HNMR 推定, 对照文献^[1] 鉴定为巴戟醌(morindene) (1) 其结构为: 1,2,5-三羟基-6-甲基蒽醌(1,2,5-trihydroxy-6-methylantraquinone)。

MA-2. 黄色针晶, mp210℃, C₁₆H₁₀O₅ (M⁺282); 红外光谱看到 1670, 1640, 1590cm⁻¹; UVλ_{max}^{EtOH} nm (logε): 201 (4.33), 248 (4.43), 262 (4.32), 313 (4.23), 379 (3.77), 461.5 (3.64). 质谱具有 208, 196, 180, 168, 152, 139 等特征裂片, 提示为蒽醌化合物¹³CNMR 谱(表1) 和¹HNMR 谱显示有 1 个甲氧基和 1 个醛基, 根据光谱推定, 对照文献^[2] 鉴定为虎刺醛(damnacanthal) (2)。

二维核磁共振谱, ¹H-¹³CCOSY, ¹H-¹H-COSY 使 2 的碳谱及有关质子得到指定, 从¹H-¹H-COSY 谱中观察到 6-H 与 5-H 和 7-H 与 8-H 有偶合相关关系。说明 C-5, C-6, C-7 和 C-8 位上没有取代基, 证明上述鉴定是正确的。其结构为: 2-醛基-3-羟基-4-甲氧基蒽醌(2-formyl-3-hydroxy-4-methoxyantraquinone)。

MA-3. 桔黄色结晶, mp203℃, C₁₅H₈O₅ (FABMS, MH⁺269); 红外光谱看到 3400,

3060, 1670, 1640, 1620, 1580 cm^{-1} ; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 203(4.39), 248(4.37), 263(4.28), 300(4.08), 316(3.77), 提示为蒽醌化合物, 并根据 $^{13}\text{CNMR}$ 谱(表1)和 $^1\text{HNMR}$ 谱推定和对照文献^[3], 鉴定为: 去甲基虎刺醛(nordamnacanthal)(3). 其结构为: 2-醛基-1,3-二羟基蒽醌(2-formyl-1,3-dihydroxyanthraquinone).

MA-11. 橙色针晶, mp240 $^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (FABMS, MH^+ 255), 红外光谱呈现, 3480, 1660, 1630, 1590 cm^{-1} ; 提示为蒽醌化合物. 根据核磁共振谱分析, 对照文献^[4]鉴定的: 大黄酚(chrysophanol)(4), 其结构为: 1,8-二羟基-3-甲基蒽醌(1,8-dihydroxy-3-methylantraquinone).

MA-12. 黄色针晶, mp220 $^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (FABMS, MH^+ 269), 红外光谱呈现 3300, 1670, 1640, 1580 cm^{-1} , $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 204(4.45), 241(4.34), 244.5(4.33), 281(4.47), 314(4.10), 482(3.30), 提示为蒽醌化合物, 根据 $^{13}\text{CNMR}$ (表1)和 $^1\text{HNMR}$ 分析, 对照6文献^[5], 鉴定为洋地黄蒽醌(digitolutein)(5), 其结构为: 2-羟基-1-甲氧基-3-甲基蒽醌(2-hydroxy-1-methoxy-3-methylantraquinone).

实验部分

熔点用 kofler 显微熔点测定仪测定, 温度未经校正; 紫外光谱用 UV-210 型仪; 红外光谱用 PE-577 型分光光度计; 质谱用 Finnigan-4510 型质谱仪, IE-70eV 和 VG 公司 Autospec 300FABMS 测定. 核磁共振谱用 AM-400 (Bruker) 型波谱仪, 以 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, CD_3SOCD_3 为溶剂, TMS 为内标, 碳谱用宽带去偶及 DEPT 技术, 层析用硅胶, 硅胶 G 均系海洋化工厂出品, 植物材料采自西双版纳.

提取和分离: 风干粉碎的狭叶巴戟根样品 2kg, 用氯仿在室温下提取, 回收氯仿至小体积, 析出沉淀, 滤出沉淀物为 A 部分; 氯仿溶液于分液漏斗中用 5% 碳酸氢钠溶液洗多次, 合并黄色碳酸氢钠液, 加盐酸酸化, 析出沉淀, 滤出物为 B 部分, 黑色氯仿层继续用 5% 碳酸钠溶液洗多次, 合并碳酸钠提取液, 加盐酸酸化析出沉淀, 滤出沉淀物为 C 部分:

A 部分经乙醇重结晶得 MA-1 即巴戟醌, 5.4g, C 部分(15g), 进行硅胶柱层析, 用 $\text{Me}_2\text{CO}-\text{CHCl}_3$ (1.5:8.5), 洗脱, 收集流分, 第一流分, 经几次硅胶柱层析, 先后用 $\text{Me}_2\text{CO}-\text{CHCl}_3$ (1.5:8.5) 和 CH_2Cl_2 洗脱, 得 MA-3 (去甲基虎刺醛) 90mg; 第二流份经硅胶柱层析, 用 CHCl_3 洗脱, 得 NO. 8, 再经以 CHCl_3 为展开剂的硅胶制备性薄层层析, 得 MA-11 (大黄酚) 11mg; NO. 29 得 MA-12 (洋地黄蒽醌) 90mg, 第三流份经硅胶柱层析, 用 CH_2Cl_2 洗脱, 得 MA-2 (虎刺醛) 700mg.

MA-1. 巴戟醌(morindone)(1), 橙红色结晶, mp272 $^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (M^+ 270); $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3460, 3080, 2920, 1660, 1640, 1600, 1590, 1450, 1235, 1290, 1250, 810; $^1\text{HNMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): δ 2.26(3H, s, 6- CH_3), 7.36(1H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.39(1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, Ar-H), 7.76(1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, Ar-H), 7.91(1H, d, $J=8\text{Hz}$, Ar-H), 13.61(1H, s, 1-OH), 13.66(1H, s, 5-OH); MS m/z : 270(M^+), 254, 242, 224, 213, 196, 185, 168, 152, 139, 135, 128, 108.

MA-2, 虎刺醛(damnacanthal)(2); 黄色针晶, mp210 $^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (M^+ 282); $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2920, 2840, 1670, 1640, 1590, 1560, 1440, 1380, 1340, 1260, 1030, 980, 770,

720, $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{SOCD}_3)$: δ 4.16(3H, s, OCH_3), 7.67(1H, t, $J=7.2\text{Hz}$, 6-H), 7.73(1H, t, $J=7.6\text{Hz}$, 7-H), 7.80(1H, s, 4-H), 8.26(1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, 5-H), 8.35(1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, 8-H), 10.58(1H, s, 2-CHO), MS m/z : 282(M^+), 267, 264, 254(基峰), 237, 225, 208, 196, 180, 168, 152, 139.

A-3. 去甲基虎刺醛(nordamnacanthal)(3). 桔黄色晶, mp203 $^\circ\text{C}$, $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_5$ (FABMSMH $^+$ 269); $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 3400, 3060, 2890, 1670, 1640, 1620, 1580, 1570, 1370, 1280, 980, 710; $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{SOCD}_3)$: δ 7.39(1H, s, Ar-H), 7.91(2H, t, $J=5.6\text{Hz}$, Ar-H), 8.16(1H, d, $J=7.2\text{Hz}$, Ar-H), 8.22(1H, d, $J=7.2\text{Hz}$, Ar-H), 10.37(1H, s, CHO), 13.82(1H, s, 1-OH).

MA-11, 大黄酚(chrysophanol)(4), 橙色结晶, mp240 $^\circ\text{C}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (FABMS, MH $^+$ 255); $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 3480, 2920, 1660, 1630, 1590, 1570, 1470, 1430, 1360, 1280, 1260, 1030, 750; $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{SOCD}_3)$: δ 2.24(3H, s, CH_3), 7.19(1H, dd, $J=8.8\text{Hz}$, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.41(1H, d, $J=2.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.57, 7.51(各 1H, ABd, $J=7.6\text{Hz}$, Ar-H), 8.04(1H, d, $J=8.8\text{Hz}$, Ar-H), 11.21(1H, s, OH), 13.03(1H, s, OH).

MA-12. 洋地黄蕙醌(digitoluein)(5), 黄色针晶, mp220 $^\circ\text{C}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (FABMS MH $^+$ 269); $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 3300, 2940, 2840, 1670, 1640, 1580, 1560, 1230, 1120, 980, 710; $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{SOCD}_3)$: δ 2.15(3H, s, CH_3), 3.78(3H, s, OCH_3), 7.49(1H, s, Ar-H), 7.82(1H, t, $J=7.2\text{Hz}$, Ar-H), 7.87(1H, t, $J=7.6\text{Hz}$, Ar-H), 8.08(1H, d, $J=6.4\text{Hz}$, Ar-H), 8.13(1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, Ar-H).

参考文献

- [1] Rao. R. V. krishma, Rao. J. V. L. N. Seshagiri, Sudhakar C. V. Chemical examination of Morinda angustifolia(heartwood and leaves). India J. pharm. Sci. 1978;40(5):169-70(Eng).
- [2] E. J. C. Brew, R. H. Thomson. Naturally occurring quinones part XIX anthraquinones in Hymenodictyon, excelsum and Damnacanthus major. J. Chem. soc. (C)1971;10:2001-2007.
- [3] J. H. Bowi and R. G. Cooke. colouring matters of Australia plants. Australia J. Chemistry 1962; 15(2):332-335.
- [4] Ross Kelly, Nizal S. Chandrakumar, Nancy Walters et al: practical procedure for the isolation of emodin and chrysophanol. J. org. Chem. 1983;48:3573-3574.
- [5] E. J. C. Brew, R. H. Tomson. naturally occuring quinones part XX anthraquinones in Digitalis purpurea. 1971;10:2007-2010.