

# Study on the Chemical Composition of the Quinine in Chinese Medicine Filipendula\*

Chunhui Shi<sup>1</sup>, Shuxia Miao<sup>1</sup>, Yuguang Lv<sup>2#</sup>, Hongzhi Miao<sup>3</sup>, Yuanxu Wang<sup>3</sup>, Hong Cui<sup>1</sup>, Xin'an Wang<sup>1</sup>, Ye Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Clinical Medical College of Jiamusi University, Jiamusi

<sup>2</sup>College of Pharmacy, Jiamusi University, Jiamusi

<sup>3</sup>Jiamusi Infectious Diseases Hospital, Jiamusi

Email: #yuguanglv@163.com

Received: Jul. 16th, 2012; revised: Jul. 30th, 2012; accepted: Aug. 8th, 2012

**Abstract:** We studied the chemical constituents of Filipendula, extracted the active ingredient from Filipendula by the way of solvent extraction. The components were identified and analyzed by using infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectrometry, and the structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data. Filipendula contains anthraquinone, the structure of the anthraquinone has been verified, and anthraquinone are obtained from Filipendula genus for the first time.

**Keywords:** Filipendula; Quinone; Chemical Composition; Spectral Properties; Structural Identification

## 中药蚊子草中醌类化学成分的研究\*

石春卉<sup>1</sup>, 缪淑霞<sup>1</sup>, 吕玉光<sup>2#</sup>, 苗洪志<sup>3</sup>, 王元旭<sup>3</sup>, 崔红<sup>1</sup>, 王新安<sup>1</sup>, 李焯<sup>2</sup>

<sup>1</sup>佳木斯大学临床医学院, 佳木斯

<sup>2</sup>佳木斯大学药学院, 佳木斯

<sup>3</sup>佳木斯市传染病医院, 佳木斯

Email: #yuguanglv@163.com

收稿日期: 2012年7月16日; 修回日期: 2012年7月30日; 录用日期: 2012年8月8日

**摘要:** 本文研究了蚊子草的化学成分, 采用溶剂提取法从蚊子草中提取出有效成分, 利用红外光谱法、核磁共振法以及质谱法进行分析, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定有效成分结构。首次从该属植物中分离得到蒽醌, 证明了蚊子草中含有蒽醌。

**关键词:** 蚊子草; 醌类; 化学成分; 光谱性质; 结构鉴定

### 1. 引言

蚊子草 [*Filipendula palmate*(Pall)Maxim] 为蔷薇科, 属多年生草本植物, 主要成分分布于我国的黑龙江, 吉林等北方省份<sup>[1]</sup>。该植物在我国及东欧国家被作为传统药材使用, 具有退热和消炎的功效, 在防治

心血管疾病以及抗肿瘤方面具有潜在的疗效。蚊子草也可用于发汗, 治疗痛风、风湿、癫痫、冻伤、烧伤等症, 在妇科止血方面也有良好的疗效<sup>[2]</sup>。随着人们对蚊子草植物的研究不断深入, 已经从该植物中发现了多种成分, 主要包括黄酮化合物, 鞣质类化合物, 挥发油类成分, 脂类化合物, 蚊子草中还含有肝素, 叶中含有维生素 C, 果实中含有生物碱, 此外, 蚊子草中还发现了水晶蓝素等化学成分<sup>[3-10]</sup>。

醌类化合物是天然产物中一类比较重要的活性

\*资助信息: 黑龙江省科技厅科研项目(B201015), 黑龙江省中医药管理局科研项目(ZHY12-Z195), 黑龙江省教育厅科研项目(11551482), 2012年佳木斯大学研究生创新科研项目专项资金, 佳木斯大学重大培育及面上科研项目(LZP2011-003, L2010-144)。

#通讯作者。

成分,是指分子内具有不饱和环二酮结构(醌式结构)或容易转变成这样结构的天然有机化合物。天然醌类化合物主要分为苯醌类、萘醌类、菲醌类、蒽醌类。目前对蚊子草中醌类化学成分和药理作用研究较少,为了更好的对其进行研究,本文对蚊子草中醌类成分进行提取分离及结构鉴定,并测定蚊子草中醌类成分的含量,从蚊子草植物中分离得到 1,2-二羟基蒽醌。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器与材料

所用仪器为 Perkin-Elmer240C 元素分析仪,美国 PERKIN-ELMER 公司; VERIEX70 傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津光谱仪器公司; Yanaco 显微熔点测定仪, Varian300 型及 BrukerAV-400 型核磁共振仪(TMS 为内标); API4000 型三重四级杆质谱仪; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; AB-8 大孔树脂为天津化工厂产品; 薄层色谱用硅胶和柱色谱硅胶均为沈阳化工厂产品; 其他试剂均为分析纯。蚊子草采于黑龙江省佳木斯和牡丹江地区,经佳木斯大学药学院宗希明高级实验师鉴定为蚊子草。

### 2.2. 提取分离

取新鲜蚊子草 150 g,在 110℃ 温度下烘干至恒重,用植物样品粉碎机粉碎,60 目过筛。精密称取蚊子草三份,每份 50 g,标号分别为 1、2、3,分别用 30% 甲醇、50% 丙酮、蒸馏水冷浸 2 h,用三种溶剂在 35℃ 的水浴锅内提取 2 h。在减压下抽滤,将过滤液放进棕色试剂瓶中保存。

### 2.3. 化学鉴定

由于各羟基蒽醌结构上的不同所表现的酸性不同,用 pH 梯度萃取法分离他们;酸性相近的醌类利用其极性的差异,用柱色谱分离之。化学鉴定方法如下:

首先对提取液作颜色反应,取提取液 1 mL,滴加氨水至碱性,发现提取液颜色变深,显红紫色。另取提取液取 1 mL,滴加氨水至碱性,加入两滴乙酰醋酸脂的乙醇溶液,溶液颜色改变。提取液,在碱性条件下颜色加深,在碱性条件下与乙酰醋酸酯的甲醇溶液反应成阳性,说明提取液中含有醌类物质。色谱鉴识,

吸附剂为硅胶,展开剂为石油醚-正己烷-苯-甲酸乙酯-甲醇-水(25:75:5:35:6:25),紫外灯下观察,斑点为黄色。

提取液经硅胶柱色谱分离,再经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得到化合物 A。由紫外定性为醌类,红外光谱图表明有苯的骨架存在,元素分析、质谱和核磁共振分析进一步证明提取物为蒽醌。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 元素分析

由质谱仪测得化合物 A 分子量为 240.2,外观为深橙色粉末,熔点:190℃~193℃。通过元素分析,可以测出如表 1 所示的元素种类及含量,从而可计算出个元素的个数,最终计算得其分子式为  $C_{14}H_8O_4$ 。

### 3.2. 红外光谱分析

使用红外光度计测试化合物 A,化合物 A(1,4-二羟基蒽醌)的 IR 光谱如图 1 所示。1667  $cm^{-1}$  为芳酮的特征吸收峰,1594,1557  $cm^{-1}$  为苯环的特征吸收峰,722  $cm^{-1}$  为苯环对位取代吸收峰。红外光谱证明化合物 A 为蒽醌类物质。

Table 1. The results of elemental analysis  
表 1. 元素分析结果

| 化合物   | C (%) | H (%) | O (%) |
|-------|-------|-------|-------|
| 含量(%) | 69.91 | 3.35  | 26.71 |

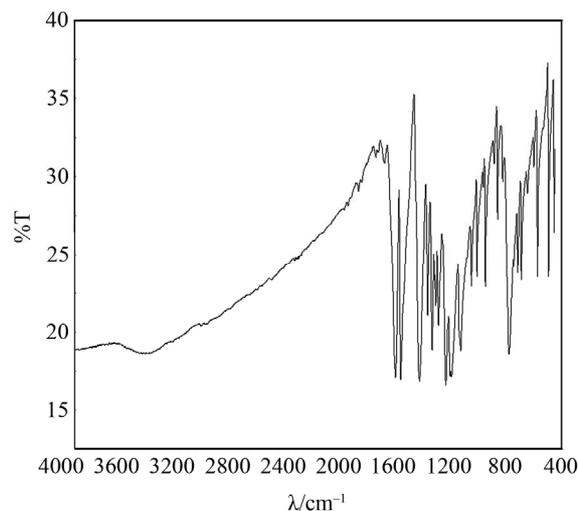


Figure 1. Infrared spectrum (1,4-Dihydroxy anthraquinone)  
图 1. 红外光谱图 (1,4-羟基蒽醌)

### 3.3. 核磁共振分析

通过 BrukerAV-400 型核磁共振仪测试化合物 A, 测得 1,4-二羟基蒽醌的 H-NMR 光谱氢谱如图 2 所示: 核磁共振仪(CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 为内标)。从图 2 中可以看出, 7.43(s, 2H, H<sub>b</sub>), 8.01~8.12(m, 2H, H<sub>c</sub>), 8.238~8.36(m, 2H, H<sub>d</sub>), 13.15(s, 2H)。

1,4-二羟基蒽醌的 C-NMR 碳谱如图 3 所示: 核磁共振仪(CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 为内标)。从图中可以看出, 50~100 ppm 处出现苯环上多碳形成的单峰, 100~150 ppm 处出现羰基单峰, 150~175 ppm 处出现两个羰基单峰, 175~200 ppm 处出现一苯环单峰。结合元素分析、红外分析、质谱分析和核磁共振分析, 测得 1,4-二羟基蒽醌的 H-NMR 光谱图。根据以上的谱图进行解析, 最后可判断出 1,4-二羟基蒽醌的结构(图 4)。

由红外光谱分析法可测出 667 cm<sup>-1</sup> 为芳酮的特征吸收峰, 1594, 1557 cm<sup>-1</sup> 为苯环的特征吸收峰, 722 cm<sup>-1</sup> 为苯环对位取代吸收峰; 由元素分析和质谱分析, 分析出蚊子草提取物活性成分的分子式; 由核磁共振分析法中的 H-NMR 可测得 1,4-二羟基蒽醌的 NMR 光谱: 7.43(s, 2H, H<sub>b</sub>), 8.01~8.12(m, 2H, H<sub>c</sub>), 8.238~8.36(m, 2H, H<sub>d</sub>), 13.15(s, 2H, H<sub>a</sub>); 由核磁共振法中的 C-NMR 可测得: 50~100 ppm 处出现一苯环上多碳重叠形成的单峰, 100~150 ppm 处出现羰基单峰, 150~175 ppm 处出现两个羰基单峰, 175~200 ppm 处出现一苯环单峰; 通过以上实验可以验证蚊子草中含有 1,2-二羟基蒽醌。

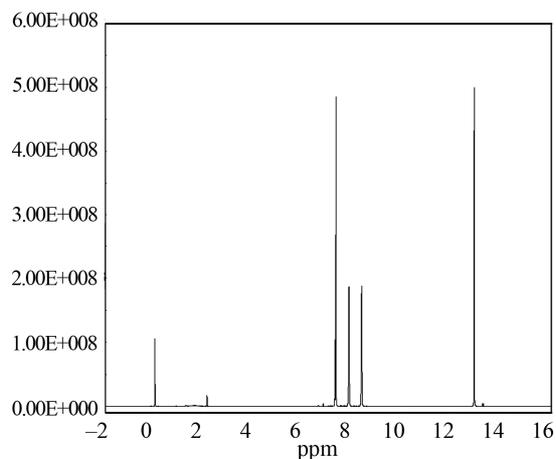


Figure 2. Anthraquinones hydrogen spectrum  
图 2. 羟基蒽醌氢谱

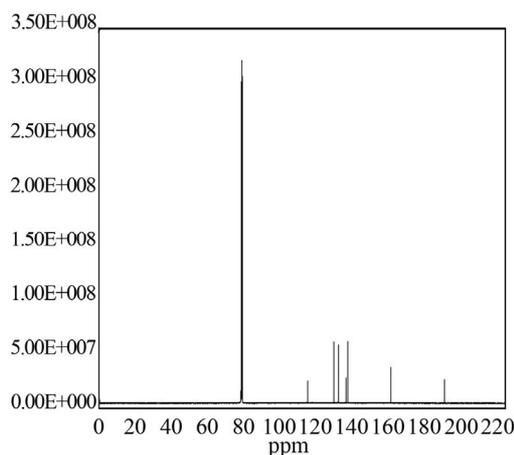


Figure 3. Anthraquinones carbon spectrum  
图 3. 羟基蒽醌碳谱

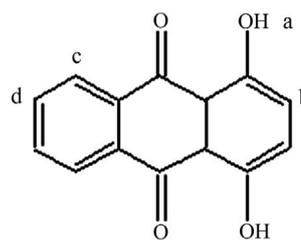


Figure 4. Anthraquinones structure  
图 4. 羟基蒽醌结构

## 4. 结论

通过化学方法对蚊子草中醌类成分进行提取分离及结构鉴定, 确定有醌类物质的存在, 通过颜色反应确定为醌类。由紫外定性为醌类, 红外光谱图表明有苯的骨架存在, 元素分析、质谱和核磁共振分析进一步证明提取物为蒽醌。结果表明蚊子草中含有羟基蒽醌, 首次从该属植物中分离得到蒽醌。

## 5. 致谢

在此感谢黑龙江省科技厅科研项目(B201015), 黑龙江省中医药管理局科研项目(ZHY12-Z195), 黑龙江省教育厅科研项目(11551482), 2012 年佳木斯大学研究生创新科研项目专项资金, 佳木斯大学重大培育及面上科研项目(LZP2011-003, L2010-144)对本文研究工作的大力支持。

## 参考文献 (References)

- [1] 吉林省中医中药研究所. 长白山植物药志[M]. 长春: 吉林人

## 中药蚊子草中醌类化学成分的研究

- 民出版社, 1982: 539.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海人民出版社, 1997: 1092.
- [3] 金哲雄, 杨戈, 朴英爱. 蚊子草鞣质类成分研究[J]. 中国中药杂志, 1994, 19(1): 32-33.
- [4] 孙允秀, 毛坤元, 姜文普. 蚊子草挥发油的结构鉴定和定量分析[J]. 吉林大学自然科学学报, 1992, 1: 119-121.
- [5] 王玲玲, 刘斌, 石任兵. 荷叶黄酮类化学成分研究[J]. 北京中医药大学学报, 2008, 31(2): 116-118.
- [6] 周娟, 胡英杰, 肖敏勋. 贯叶金丝桃的黄酮类成分研究[J]. 广州中医药大学学报, 2006, 23(5): 416-418.
- [7] 董建勇, 贾忠建. 赶山鞭中黄酮类化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(12): 897-899.
- [8] 殷志琦, 叶文才, 赵守训. 贯叶连翘的化学成分研究[J]. 中草药, 2001, 32(6): 487-488.
- [9] 杨念云, 段金殿, 李萍. 金钱草中黄酮类化合物的分离与结构鉴定[J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(21): 1261-1261.
- [10] 杨锦竹, 曲晓宇, 李东飞, 刘银燕, 杨晓虹. 蚊子草化学成分的研究[J]. 中国药物化学杂志, 2010, 20: 307-309.