

ANTRAQUINON TỪ LÁ CÂY MUỒNG TRÂU *CASSIA ALATA* L.; *CAESALPINIACEAE*

Đến Tòa soạn 18-12-2000

NGUYỄN NGỌC SƯƠNG¹, THÁI VĂN NAM¹, HOÀNG ĐÌNH BÌNH²

¹Trường Đại học KHTN Tp. Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Y dược Tp. Hồ Chí Minh

SUMMARY

We reported the isolation and identification of the anthraquinones, aloe-emodin and rhein from the leaves of *Cassia alata* L., Caesalpiniaceae growing in Daoai, Lamdong. In the previous work, we reported that flavonoid kaempferol had been isolated from the leaves of this tree [1]. Now, we continue to report two anthraquinones: aloe-emodin and rhein which were separated by two methods: classical column chromatography and preparative thin layer chromatography. Their structures were identified by spectra such as: IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS and mp.

Key words: aloe-emodin; rhein; IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and MS spectra.

I - THỰC NGHIỆM

Cao benzen (16,16 g) thu được ở bảng 1 [1] được hòa tan trong etylete (800 ml) và được trích ly với dung dịch NaHCO₃ 1%. Thu hồi dung môi cho cao etylete (14,62 g) và dịch NaHCO₃. Sắc ký cột cao Et₂O và axit hóa dung dịch NaHCO₃ với HCl 1% (pH = 2 - 3). Sau đó được trích ly với EtOAc cho phân đoạn axit S (bột màu vàng). Việc tinh chế S rất khó khăn bởi sự có mặt của những lượng nhỏ dẫn xuất anthraquinon khác. Phân đoạn S tan rất ít trong metanol, ngay cả trong metanol nóng. Trong môi trường pyridin, hợp chất S từ màu vàng chuyển sang màu đỏ, cho biết S là một axit khá mạnh. Tuy nhiên, S tan trong DMSO (60°C). Bằng phương pháp sắc ký bản dày (SKBD) tách được rhein (R) và aloe-emodin (A).

- Cột sắc ký được ổn định trong 12 giờ với ete dầu hỏa. Dung môi giải ly là ete dầu hỏa và hỗn hợp ete dầu hỏa-toluen (95 : 5, 9 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3, 1 : 9, 5 : 95); toluen và metanol. Aloe-emodin được tách trong phân đoạn toluen.

II - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Aloe-emodin: tinh thể hình kim, màu vàng cam, tnc: 223 - 224°C, R_f = 0,61 (C₆H₆ - EtOAc 3 : 7). Phản ứng màu đỏ (KOH 5%/MeOH), vàng lá (H₂SO₄ 50%).

Phổ IR/ γ_{\max} (KBr), cm⁻¹: -OH (3388,4); -CH₂- no (2925,5); >C=O (1675,1; 1627,6); vòng benzen (1573,6; 1457,8; 1421,4). UV/MeOH: 229 (4,72), 259 (4,42), 291 (4,15), 433 (4,11).

Bảng 1: So sánh phổ ¹H-NMR của A với phổ ¹H-NMR của aloe-emodin [2]

Hợp chất	Aloe-emodin
4,62 (2H, CH ₂ OH)	4,63 (2H, CH ₂ OH)
5,60 (1H, CH ₂ OH)	5,61 (1H, CH ₂ OH)
7,26 - 7,78 (5H, ArH)	7,20 - 7,86 (5H, ArH)

¹³C-NMR (CDCl₃): C-1 (161,20), C-2 (120,12), C-3 (153,98), C-4 (117,33), C-5

(119,33), C-6 (137,23), C-8 (161,62), C-9 (191,78), C-10 (182,03), C-11 (114,02), C-12 (132,51), C-13 (115,39), C-14 (133,11), C-15 (62,23).

Phổ MS (CHCl₃): 271, 270, 241 (100%), 252, 224, 213, 196, 185, 168, 155, 139, 121, 92, 83, 63, 55, 51,....

Rhein: Tinh thể dạng bột, màu vàng lá, t_{nc}: 320 - 321°C (321 - 322°C [3]), R_f = 0,44 (CHCl₃-MeOH = 8 : 2). IR/ γ_{\max} (KBr), cm⁻¹: -OH(COOH) (3059,7); >C=O (1694,5; 1628,4; 1607,6); vòng benzen (1569,8; 1452,4). UV/MeOH: 227(4,50, 257 (4,30); 4,31 (4,00) (230, 260, 432 [4]).

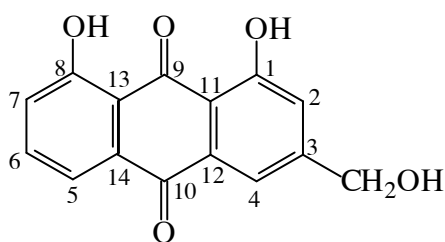
So sánh phổ ¹H-NMR của R với phổ ¹H-NMR của rhein [5]

Phổ ¹ H-NMR của R (δ , ppm)	Phổ ¹ H-NMR của rhein (δ , ppm)	Vị trí proton trên cơ cấu của rhein
7,38 (<u>d</u>)	7,35 (<u>d</u>)	H-5
7,42 (<u>d</u>)	7,40 (<u>d</u>)	H-6
7,70 (<u>d</u>)	7,70 (<u>d</u>)	H-7
7,79 (<u>s</u>)	7,75 (<u>s</u>)	H-2
7,83 (<u>s</u>)	7,80 (<u>s</u>)	H-4

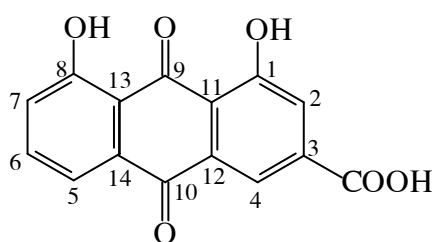
¹³C-NMR (DMSO-d₆): C-1 (161,53), C-2 (124,24), C-3 (165,53), C-4 (118,89), C-5 (119,58), C-6 (137,79), C-7 (4,77), C-8 (161,19), C-9 (191,43), C-10 (181,09), C-11 (116,28), C-12 (133,33), C-13 (116,28), C-14 (133,29), C-15 (195,0).

MS (CHCl₃): 286, 284 (M⁺) (100%), 256, 239, 212, 183, 155, 129, 69, 57,....

Nhận xét: Kết quả phổ ¹³C-NMR của hai chất khá phù hợp, tại các vị trí độ hấp thụ (δ , ppm) gần giống nhau, chỉ khác ở vị trí C-3 và C-15.



aloe-emodin



rhein

III - KẾT LUẬN

Từ lá cây Muồng Trấu, đã cô lập thêm được hai anthraquinon (trong phần nghiên cứu trước đã cô lập được kaempferol). Bằng các phương pháp hóa lý như đo điểm nóng chảy, phản ứng màu và các dữ liệu phổ IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS được aloe-emodin và rhein. Chúng tôi đã sử dụng nhiều phương pháp của các tác giả nghiên cứu trước để tinh chế rhein như kết

tinh trong hỗn hợp MeOH/H₂O; MeOH/Pyridin... nhưng không thu được rhein tinh khiết, luôn bị lẫn một lượng nhỏ aloe-emodin. Tiến hành thử nhiều loại dung môi để hòa tan: S: MeOH, MeOH nóng, pyridin nóng, DMSO, DMSO nóng, đã chọn được dung môi DMSO ở 60°C để hòa tan S, chạy SKBD thu được rhein và aloe-emodin tinh khiết. Đây cũng là phương pháp để so sánh với các kết quả nghiên cứu trước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Ngọc Sương, Hoàng Đình Bình, Thái Văn Nam, tên tạp chí, tập số năm ????
2. Sedat Imre und Nadir Buyuktimkin. *Phytochemistry*, Vol. 14, P. 2310 - 2311 (1975).
3. M. L. Villaroya, E. Bernal Santos. *Asian Journal of Pharmacy*, Vol. 3, No. 1, P. 10 - 24 (1976).
4. Nguyễn Văn Đản, Nguyễn Viết Tụ. *Phương pháp nghiên cứu cây thuốc*, Nhà xuất bản Y học, Tr. 242 (1985).
5. T. Yoshida, L. Chen, T. Shingu, T. Okuda. *Chem. and Pharm, Bull.*, Vol. 36, No. 8 (1998).