

文章编号:1674-2869(2013)02-0028-04

荩草的化学成分

肖艳华¹,李彦超¹,帅 维¹,曹 辉²,高 婷¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074;2. 凯里学院化学系,贵州 凯里 55600)

摘 要:荩草资源丰富且有悠久的民间用药历史,为了寻找其活性成分,丰富荩草中化合物的类型,对荩草地上部分的化学成分进行系统的研究.用 80%乙醇提取荩草地上部分,所得浸膏加水稀释后,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取,对氯仿和乙酸乙酯部分浸膏采用各种硅胶柱色谱和重结晶方法进行分离纯化,利用熔点、溶解性、颜色反应等理化性质和紫外光谱、红外光谱、质谱以及氢(1)与碳(13)核磁共振以及二维核磁共振技术无畸变极化转移增强-135,杂核多键相关和杂核单键相关等波谱数据确定了分离所得物质的结构.从荩草中分离并鉴定了 10 个化合物,分别为:3,5,7-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮(1)、去氢紫堇碱(2)、△5,22 甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷(3)、正十四烷(4)、正十五烷(5)、正十八烷(6)、正十九烷(7)、正二十二烷(8)、正二十四烷(9)、二十五烷(10).这 10 个化合物中化合物 1~3 为首次从该植物中分离得到.

关键词:荩草;化学成分;分离纯化;3,5,7-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮;去氢紫堇碱

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.02.006

0 引 言

荩草[*Arthraxon hispidus* (Thunb) Makino]属于禾本科(Gramineae),味苦,性平,无毒.始载于《神农本草经》,属下品,历代本草均有记载.荩草资源丰富且有悠久的民间用药历史,其汁液可做黄色染料,茎叶入药可治疗久咳,外用洗疮等.

荩草也是一种广泛分布的农田杂草,喜潮湿,在田边沟边和低湿庄稼地常常密集生长,生物量大^[1-2].由于目前尚无关于荩草化学成分系统研究的报道,为了寻找其用药基础,对荩草的乙醇提取物进行柱色谱分离纯化,共分离并鉴定 10 个化合物,其中化合物 1~3 为首次从该植物中分离得到.

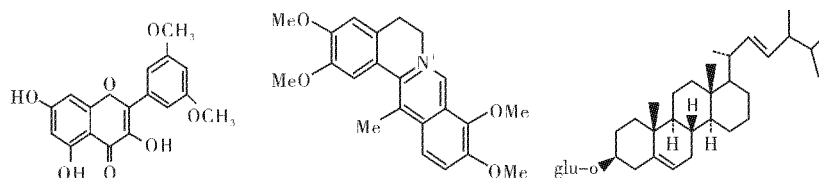


图 1 化合物 1,2 和 3 的结构

Fig. 1 Structure of compounds 1-3

1 仪器和材料

Perkin Elmer Spectrum One FT-IR 光谱仪(溴化钾压片);Bruker Avance 400 核磁共振仪,以化学位移值(δ)表示,以 TMS 作为内标,偶合常数(J)用 Hz 表示;Finnigan LCQ DECA 质谱仪;国产 X-4 熔点仪测定(上海精科物理光学仪器厂);Shimadzu UV 2550 型紫外光谱仪;柱色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产;所用试

剂均为分析纯;常规显色剂为质量分数 10%的磷钼酸无水乙醇溶液和质量分数 5%的硫酸乙醇溶液.

所用药材荩草样品采自云南景东斗阁镇(海拔约 2 000 m).由西南师范大学化学系唐天君教授提供并鉴定,样品保存在武汉工程大学化工与制药学院 704 室.

收稿日期:2012-12-05

基金项目:湖北省教育厅优秀中青年人才科研项目(Q20091509);武汉工程大学研究生创新基金(CX201105)

作者简介:肖艳华(1971-),女,湖北武汉人,副教授,博士.研究方向:药物合成、天然药物提取分离和活性研究以及精细化学品研发.

2 提取分离

将苧草地上部分粉碎,水提并且喷雾干燥得到苧草粗提物 7.5 kg,用质量分数 80%乙醇浸提 3 次,每次 2 h,浓缩后得到浸膏 2.6 kg.在浸膏中加入适量水稀释使浸膏悬浮,分别用石油醚、氯仿和乙酸乙酯萃取,经减压浓缩得氯仿部分 54.8 g,乙酸乙酯部分 64 g.氯仿部位经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(50:1~2:1)梯度洗脱,共收集 107 流份(每流份 500 mL),Fr 1~4(流份 1~4)氯仿重结晶,得到化合物 **10** (16 mg);Fr 9~13 氯仿重结晶,得到黄色针晶化合物 **1** (14 mg).Fr 22~24 合并后 10.8 g 经硅胶柱色谱(柱子规格 5 cm×45 cm, 50~75 μ m 硅胶 220 g),和重结晶得到化合物 **4** (25 mg).Fr 25~33 合并后经硅胶柱色谱和重结晶得到化合物 **7** (22 mg).Fr 34~40 合并后经硅胶柱色谱和重结晶得到化合物 **9** (12 mg).Fr 52~63 合并后经硅胶柱色谱和重结晶得到化合物 **6** (15 mg)和化合物 **2** (23 mg).乙酸乙酯部位经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(30:1~2:1)梯度洗脱,共收集 88 部分(500 mL/每部分),Fr 1~7 合并,并用氯仿重结晶得到白色固体化合物 **5** (15 mg).Fr 8~32 合并浓缩后,硅胶柱色谱分离得到三个部分,第一部分重结晶得到化合物 **3** (11 mg).第二个部分再经过硅胶柱层析得到化合物 **8** (16 mg).

3 结构鉴定

化合物 **1**:黄色针晶(丙酮);m. p.:273~275 $^{\circ}$ C;易溶于丙酮,甲醇,难溶于氯仿. HCl-Mg 反应显红色,磷钼酸-乙醇液喷后薄层板在紫外灯下显亮黄色荧光. UV λ_{\max} (MeOH): 220, 350. IR $_{\max}$ (KBr): 1 605, 1 658, 3 328. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.36 (1H, s, 3-OH), 12.98 (1H, s, 5-OH), 6.21 (1H, d, J = 2.0 Hz, 4-H), 10.83 (1H, s, 7-OH), 6.56 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 7.001 (1H, s, H-4'), 7.336 (2H, s, H-2', 6'), 3.893 (6H, s, -OCH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 148.63 (C-2), 140.28 (C-3), 182.28 (C-4), 164.12 (C-5), 99.28 (C-6), 164.58 (C-7), 94.66 (C-8), 157.80 (C-9), 104.79 (C-10), 120.84 (C-1'), 104.19 (C-2', 6'), 161.86 (C-3', 5'), 104.05 (C-4'), 56.81 (-OCH₃). 对照文献数据^[3-4], 鉴定其为 3,5,7-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮.

化合物 **2**:黄色针晶(丙酮),易溶于丙酮. 碘化

铋钾显红色,显示为生物碱类化合物. ESI-MS m/z : 366.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 推测该化合物的分子式为 C₂₂H₂₄O₄N. UV λ_{\max} (MeOH): 289, 338, 420.1. IR $_{\max}$ (KBr): 3 411, 1 599, 1 567, 1 505, 1 456, 1 372, 1 277, 1 216, 1 113, 1 022, 957, 817. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.89 (1H, s, H-8), 4.84 (3H, s, H-2), 4.83 (3H, s, H-3), 4.11 (3H, s, H-9), 3.89 (3H, s, H-10), 3.16 (2H, t, H-5), 2.98 (3H, s, H-13). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 61.97 (C-6), 56.88 (C-10), 56.72 (C-9), 56.02 (C-2), 55.72 (C-3), 26.71 (C-5), 17.58 (C-13). HMBC δ : 26.71 (C-5), 61.97 (C-6). 该化合物的物理性质与文献报道^[5-9]一致,故确定为去氢紫堇碱.

化合物 **3**:白色针晶(丙酮),溶于丙酮,硫酸-乙醇喷雾显红色,在紫外(254 nm)灯下无荧光. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.65 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-19), δ 0.80 (3H, s, H-21), 0.89 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-29), 3.66 (1H, m, H-3), 5.32 (1H, H-6), 4.88 (2H, m, H-22, 23), 4.20 (1H, d, J = 6.9). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 38.7 (C-1), 31.8 (C-2), 77.3 (C-3), 42.2 (C-4), 140.9 (C-5), 121.7 (C-6), 31.8 (C-7), 50.0 (C-8), 51.05 (C-9), 36.7 (C-10), 21.0 (C-11), 39.8 (C-12), 45.6 (C-13), 56.6 (C-14), 24.3 (C-15), 28.9 (C-16), 55.9 (C-17), 12.2 (C-18), 19.9 (C-19), 40.2 (C-20), 21.4 (C-21), 138.5 (C-22), 129.3 (C-23), 56.6 (C-24), 29.7 (C-25), 18.5 (C-26), 19.5 (C-27), 25.3 (C-28), 11.5 (C-29), 101.26 (Glu-1), 77.22 (Glu-2), 73.94 (Glu-3), 70.59 (Glu-4), 61.57 (Glu-5), 60.83 (Glu-6). 综合上述信息推测该化合物为 Δ^5 , 22 豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷. NMR 数据与文献^[10-11]对照一致,确定化合物为 Δ^5 , 22 豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷.

化合物 **4**:白色固体(氯仿),在紫外(254 nm)灯下无荧光,硫酸-乙醇,磷钼酸-乙醇条件下均不显色. ESI-MS m/z : 198.2 $[\text{M}]^+$, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.856 (6H, t), 1.255 [H-(2~13), m]. 以上理化性质和波谱数据与文献^[12]报道一致,鉴定该化合物为正十四烷.

化合物 **5**:白色固体(氯仿),在紫外(254 nm)灯下无荧光,硫酸-乙醇溶液和磷钼酸乙醇条件下均不显色. ESI-MS m/z : 212.2 $[\text{M}]^+$, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.90 (6H, t), 1.253 [H-(2~14), m]. 确定该化合物为正十五烷.

化合物 **6**: 白色固体(氯仿), 在紫外(254 nm)灯下无荧光, 硫酸乙醇, 磷钼酸乙醇条件下均不显色. ESI-MS m/z : 250. 3 $[M]^+$, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0. 86 (6H, t), 1. 26 [H-(2~17), m]. 确定为正十八烷.

化合物 **7**: 白色固体(氯仿), 在紫外(254 nm)灯下无荧光, 硫酸-乙醇, 磷钼酸-乙醇条件下均不显色. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1. 034 (6H, t), 1. 152 [H-(2~18), m]. ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 14. 189 (C-1), 14. 125 (C-25), 22. 706-37. 407 [C-(2~18)]. 鉴定该化合物为正十九烷.

化合物 **8**: 白色固体(氯仿), 在紫外(254 nm)灯下无荧光, 硫酸乙醇, 磷钼酸乙醇条件下均不显色. ESI-MS m/z : 310. 4 $[M]^+$, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0. 85 (6H, t), 1. 25 [H-(2~21), m]. 鉴定该化合物为正二十二烷.

化合物 **9**: 白色固体(氯仿), 在紫外(254 nm)灯下无荧光, 硫酸, 磷钼酸条件下均不显色. ESI-MS m/z : 338. 4 $[M]^+$, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0. 857 (6H, t), 1. 25 [H-(2~23), m]. 鉴定该化合物为正二十四烷.

化合物 **10**: 白色蜡状固体(氯仿), 在紫外灯下不显色, 磷钼酸和硫酸烘烤后均不显色. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0. 88 (6H, t, H-1, 25), 0. 84 [46H, m, H-(2~24)]. ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 14. 12 (C-1, 25), 22. 7~38. 15 [C-(2~24)]. 参照文献[13], 鉴定该化合物为正二十五烷.

4 讨 论

从葶草中分离得到 10 个化合物, 其中化合物 **1~3** 为首次从该种植物中分离得到. 其中 **1** 为黄酮, **2** 为生物碱, **3** 为三萜苷类化合物, 都具有一定的生理活性. 现代药理研究表明: **1** 具有广泛的生理作用, 如抗炎症、抗过敏、抑制细菌、抑制病毒、预防肝病、防止血栓形成、并具有护肝抗癌、有效活化细胞、增强人体免疫力、抗氧化、延缓衰老、对心脑血管疾病有防止和改善微循环等作用, 能被人体迅速吸收, 能通过血脑屏障, 能深入脂肪组织^[14]. **2** 是延胡索治疗心血管疾病的有效成分, 具有扩张冠状血管、提高冠脉血流量、改善冠脉血流量、改善心肌耐缺氧能力等作用, 对心肌缺血、坏死亦有保护作用^[15]. **3** 可以抑制人肝癌耐药细胞 HepG2/ADM 增殖并诱导其凋亡, 作用机制可能与线粒体功能障碍及抑制 c-Raf/MEK/ERK 通路的活化有关^[16]. 实验结果丰富了葶草中化合物的

类型, 为进一步研究葶草的药理活性成分奠定了一定的基础.

致谢

感谢湖北省教育厅优秀中青年人才科研项目组织的资助.

参考文献:

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 218-220.
- [2] Nobru S, Makotog K. Extracting Yellow Dye from *Arthraxon hispidus* Makino, JP, 7300164 [P] 2004-08-26.
- [3] 王斌, 李慧梁, 汤建. 藜芦的黄酮类化学成分研究[J]. 药学服务与研究, 2007, 7(5): 347-349.
- [4] Yang Xiao Dong, Mei Shuang Xi, Yang Rong. Study on the chemical constituents of *lagotis yunnanensis* [J]. Natural product research and development, 2002, 14(6): 1-3.
- [5] 王文蜀, 肖巍, 喻蓉. 中药延胡索化学成分研究[J]. 中央民族大学学报, 2007, 16(1): 80-85.
- [6] 陈屏, 杨峻山. 蒲葵籽化学成分研究[J]. 中草药, 2007, 38(5): 665-667.
- [7] 许翔鸿, 王峥涛, 余国奠. 延胡索中生物碱成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(6): 483-486.
- [8] 张晓丽, 曲杨, 侯家鸣. 延胡索的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(7): 537-539.
- [9] 肖艳华, 帅维, 高婷, 等. 去氢紫堇碱的结构[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 8(34): 26-30.
- [10] 王延年, 艾路, 乔延江. 沙漠嘎种子化学成分的分离与鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2004, 10(3): 345-347.
- [11] 刘桂艳, 郑健, 余振喜. 五叶木通茎甾体和三萜成分研究[J]. 中药材, 2005, 28(12): 1060-1062.
- [12] 秦枫. 川佛手化学成分的研究[D]. 四川: 西南交通大学, 2008, 30-34.
- [13] 张前军, 杨小生, 朱海燕. 假木豆脂溶性成分研究[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2006, 23(3): 270-271.
- [14] 赵声兰, 陈朝银, 葛峰, 等. 核桃油功效成分研究进展[J]. 云南中医学院学报, 2010, 33(6): 71-74.
- [15] 蒋燮荣, 吴庆仙, 施化莲, 等. 脱氢紫堇碱对心血管系统的药理作用[J]. 药学报, 1982, 17(1): 61.
- [16] 石俊敏, 张冬梅, 姚楠, 等. 三萜皂苷 *Saxifragifolin D* 抑制人肝癌耐药细胞 HepG2/ADM 生长并诱导细胞凋亡作用研究[J]. 中国药理学通报, 2012, 28(1): 34-38.

Chemical constituents of *Arthraxon hispidus* (Thunb) Makino

XIAO Yan-hua¹, LI Yan-chao¹, SHUAI Wei¹, CAO Hui², GAO Ting¹

(1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of novel reactor & green Chemical Technology, Wuhan 430074, China; 2. Chemistry Department, Kaili University, Kaili 556000, China)

Abstract: *Arthraxon hispidus* is rich in resources and has a long medication history. In order to find the active ingredient and enrich the types of compounds, the system study on its chemical constituents was carried out. The chemical constituents of *A. hispidus* were extracted by 80% ethanol. The residue was suspended in water and then extracted successively with Petroleum ether, chloroform, ethyl acetate and n-butanol. Chloroform part and ethyl acetate part were isolated and purified by silica gel column chromatography and recrystallization. Their structures were characterized by chromogenic reaction, ultraviolet, infrared, mass spectrometry, ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance and 2D nuclear magnetic resonance experiments such as Distortionless Enhanced by Polarization Transfer, Heteronuclear Multiple Bond Correlation and Heteronuclear Single Bond Correlation. Ten compounds including 3,5,7-trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavone (**1**), dehydrocorydaline (**2**), Stigmasterol-3-O-β-D-glucoside (**3**), n-Tetradecane (**4**), n-Pentadecane (**5**), n-Octadecane (**6**), n-Nonadecane (**7**), n-Docosane (**8**), n-Tetracosane (**9**), n-Pentacosane (**10**) were isolated and identified. Among these ten compounds, compounds **1**–**3** are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Arthraxon hispidus* (Thunb) Makino; chemical constituents; separation and purification; 3,5,7-trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavone; dehydrocorydaline

本文编辑:张 瑞



(上接第 27 页)

Properties of high-viscosity modified asphalt based on quadratic regression orthogonal design

CHENG Jian^{1,2}, ZHANG Pan-pan^{1,2}

(1. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To optimize the preparation technology of high-viscosity modified asphalt, quadratic regression orthogonal design was applied to investigate the relation between content of modifiers (modifier styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS), additive A and B) and viscosities of modified asphalt at 60 and 135 °C. The results show that the viscosity of modified asphalt at 60 °C is markedly increased by SBS and additive B, while the viscosity at 135 °C can be effectively controlled by additive A. Mathematical models on the content of modifiers and the viscosities of modified asphalt at 60 and 135 °C were obtained and the regression equations were fitted. The fitting degrees are 11.007 and 75.853 respectively, and they are both larger than $F_{0.01}(9,8)$, the value of which is 3.39. It indicates that the regression equations have high fitting degrees at $\alpha=0.01$ and play a guiding role for the preparation technology of high-viscosity modified asphalt.

Key words: high-viscosity modified asphalt; quadratic regression orthogonal design; properties

本文编辑:张 瑞