

金丝草化学成分

尹志峰, 高大昕, 王宏伟, 赵桂琴*

(承德医学院中药研究所 河北省中药研究与开发重点实验室, 河北 承德 067000)

[摘要] **目的:**研究禾本科金发草属植物金丝草的抗乙型肝炎病毒(HBV)活性物质基础。**方法:**采用硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱并结合重结晶等方法进行分离纯化,根据理化性质和波谱数据鉴定单体化合物的结构。**结果:**从金丝草干燥全草的 60% 乙醇提取物中分离得到 6 个单体化合物,分别鉴定为木犀草素-6-C- β -D-鸡纳糖苷(1)、牡荆素鼠李糖苷(2)、异牡荆素-4'-O- α -L-鼠李糖苷(3)、金丝桃苷(4)、槲皮素-3-甲醚(5)、D-甘露醇(6)。**结论:**所有化合物均为首次从金发草属植物中分离得到。

[关键词] 禾本科; 金发草属; 金丝草; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)20-0104-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014200104

Chemical Constituents of *Pogonatherum crinitum*

YIN Zhi-feng, GAO Da-xin, WANG Hong-wei, ZHAO Gui-qin*

(Hebei Key Laboratory of Research and Development for Traditional Chinese Medicine, Institute of Chinese Mateia Medica of Chengde Medical College, Chengde 067000, China)

[Abstract] **Objective:** To study the anti-hepatitis B virus (HBV) constituents of *Pogonatherum crinitum*. **Method:** The compounds were isolated and purified by recrystallization and column chromatography over silica gel, polyamide and Sephadex LH-20. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. **Result:** Six compounds were identified as luteolin-6-C- β -D-chinovoside (1), vitexin rhamnoside (2), apigenin-6-C- β -D-glucopyrano-4'-O- α -L-rhamnoside (3), hyperin (4), quercetin-3-O-methyl ether (5), D-mannitol (6). **Conclusion:** All compounds were isolated from the genus of *Pogonatherum* for the first time.

[Key words] Gramineous; *Pogonatherum*; *Pogonatherum crinitum*; chemical constituents

金丝草又名黄毛草、笔仔草、猫尾草,为禾本科植物。文献[1]记载,本品性寒,无毒,生于河边、墙隙、山坡和潮湿田圩,具有清热、解暑、利尿等功效,主治感冒高热、中暑、尿路感染、肾炎水肿、黄疸型肝炎和糖尿病等。金丝草主要分布于我国浙江、江西、福建及台湾等地,资源十分丰富。

在前期研究工作中,作者通过体外抗 HBV 活性筛选实验研究,发现金丝草的 70% 乙醇提取物对乙型肝炎病毒(hepatitis B virus, HBV)表面抗原的分

泌具有剂量依赖性的抑制作用,半数抑制浓度(IC₅₀)为 108.5 mg·L⁻¹[2],对其活性部位的化学成分进行初步分离纯化,主要得到黄酮类化合物[3-4]。为获得具有良好抗 HBV 活性的系列单体化合物,作者对素馨花 70% 乙醇提取物中的抗 HBV 活性成分进行了深入系统地研究。本文主要介绍分离得到的 6 个化合物:木犀草素-6-C- β -D-鸡纳糖苷(1)、牡荆素鼠李糖苷(2)、异牡荆素-4'-O- α -L-鼠李糖苷(3)、金丝桃苷(4)、槲皮素-3-甲醚(5)、D-甘露醇(6)。

[收稿日期] 20131101(007)

[基金项目] 承德医学院博士基金项目(D200820)

[第一作者] 尹志峰,讲师,从事中草药有效成分提取分离研究, Tel:0314-2290640, E-mail:zhifly@sina.com

[通讯作者] * 赵桂琴,博士,副教授,从事天然产物研究与开发, Tel:0314-2291908, E-mail:zhaoguiqin1971@sina.com

化合物 **1**~**6** 均为首次从金发草属植物中分离得到。

1 材料

Shimadzu10AS 型高效液相色谱仪(日本岛津), CT ALPHA 1-4LD, RZ6 型冷冻干燥机(德国 Martin Christ), UV2501PC 紫外分光光度仪(日本岛津), JUM-ECA-400 超导核磁共振仪(日本电子株式会社, TMS 为内标), VG Zabspec 高分辨磁质谱仪(英国 Micromass 公司), X-4 显微熔点测定仪(河南豫华仪器有限公司); AB-8 大孔吸附树脂(南开大学化工厂), 柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20(美国 Pharmacia 公司), *D*-葡萄糖(中国食品药品检定研究院, 批号 110833-200302), *L*-鼠李糖、*D*-鸡纳糖对照品(北京鼎国生物技术有限公司进口分装, 批号 110833-200303), 试剂均为分析纯。

金丝草药材 2010 年 10 月购于安徽亳州药材交易中心, 经军事医学科学院放射与辐射医学研究所副研究员李彬鉴定为禾本科金发草属植物金丝草 *Pogonatherum crinitum* (Thunb.) Kunth 的干燥全草。

2 提取分离

金丝草干燥全草 20 kg, 用 10 倍量 70% 乙醇浸泡提取 3 次, 每次 72 h, 滤过, 合并滤液, 减压回收溶剂得金丝草 70% 乙醇提取物 450 g。将提取物以适量水分散, 依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯及水饱和正丁醇萃取。正丁醇部位 200 g 用大孔吸附树脂分离, 依次用水及 25%, 50%, 75%, 95% 乙醇洗脱。50% 乙醇水溶液洗脱物用硅胶柱分离, 分别以三氯甲烷-甲醇(9:1, 5:1)洗脱得 Fr. 1-5, Fr. 1 用聚酰胺柱分离, 50% 乙醇洗脱, 结合结晶法(甲醇)纯化, 得化合物 **5**(21 mg); Fr. 2 用结晶法(甲醇)纯化, 得化合物 **6**(13 mg); Fr. 5 用聚酰胺柱分离, 40% 乙醇洗脱, 结合结晶法(甲醇)纯化, 得化合物 **4**(19 mg)。25% 乙醇洗脱物用硅胶柱分离, 分别以三氯甲烷-甲醇-水(90:35:6, 60:35:10)洗脱得 Fr. 6-9, Fr. 7 用聚酰胺柱分离, 50% 乙醇洗脱, 结合 HPLC 纯化, 得化合物 **1**(14 mg); Fr. 9 用聚酰胺柱分离, 50% 乙醇洗脱, 结合 Sephadex LH-20 柱纯化, 70% 甲醇洗脱, 分别得化合物 **2**(18 mg), 化合物 **3**(15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 淡黄色粉末, mp 211~213 °C; 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 提示为黄酮苷类化合物。酸水解后与对照糖共薄层, 检出鸡纳糖。UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) 344(4.26), 252(4.61) nm; ESI-

MS m/z 433 [M + H]⁺ (62), 287 [M + H - 146]⁺ (41)。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 4.84 (1H, d, J = 9.2 Hz) 为鸡纳糖端基质子信号, δ : 6.53 (1H, s) 为黄酮母核 8 位质子信号, δ : 7.33 (1H, d, J = 2.4 Hz), 7.15 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz), 6.89 (1H, d, J = 8.4 Hz) 为 1,2,4-三取代苯的特征质子信号, δ : 12.02 (1H, br s), δ : 10.70~9.26 (3H, br s) 为 4 个活泼羟基质子信号, ¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) 谱中 δ : 80.7, 17.4 分别为鸡纳糖的端基碳信号及 6 位甲基碳信号, 其余碳信号可分别归属为 δ : 166.7 (C-2), 106.1 (C-3), 182.1 (C-4), 161.7 (C-5), 109.3 (C-6), 164.2 (C-7), 95.5 (C-8), 156.8 (C-9), 104.4 (C-10), 123.8 (C-1'), 114.8 (C-2'), 148.0 (C-3'), 152.3 (C-4'), 115.9 (C-5'), 120.6 (C-6'), 80.7 (C-1''), 77.5 (C-2''), 76.8 (C-3''), 74.9 (C-4''), 73.1 (C-5''), 17.4 (C-6'')。结合¹H-NMR 质子信号特征和¹³C-NMR 给出的 21 个碳信号特征, 推测该化合物分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀, 不饱和度为 12。波谱数据与文献[5]对照基本一致, 化合物 **1** 鉴定为木犀草素-6-C- β -D-鸡纳糖苷。

化合物 **2** 黄色粉末, mp 210~211 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 提示可能为黄酮苷类化合物。酸水解后与标准糖共薄层, 检出鼠李糖和葡萄糖。UV 326, 265 nm。ESI-MS m/z 579 [M + H]⁺, 433 [M + H - 146]⁺, 提示分子中可能存在 1 个甲基五碳糖。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 0.52 (3H, d, s) 为 1 组甲基质子信号, δ : 4.73 (1H, d, J = 9.6 Hz) 为葡萄糖端基质子信号, δ : 4.95 (1H, d, J = 3.4 Hz) 为鼠李糖端基质子信号, δ : 12.97 (1H, br s), 10.71 (1H, br s), 10.33 (1H, br s) 为活泼羟基质子信号, δ : 6.83 (1H, s), 6.31 (1H, s) 分别为黄酮母核 6 位、3 位质子信号, δ : 8.05 (2H, d, J = 9.0 Hz), 6.89 (2H, d, J = 9.0 Hz) 为苯环对位取代特征质子信号。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) 碳信号可分别归属为 δ : 181.9 (C-4), 162.4 (C-7), 161.0 (C-5), 161.4 (C-4'), 164.2 (C-2), 155.9 (C-9), 102.7 (C-3), 128.9 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 115.7 (C-3', 5'), 104.6 (C-10), 98.6 (C-6), 104.8 (C-8); Glc: 71.5 (C-1), 75.4 (C-2), 79.6 (C-3), 70.5 (C-4), 81.1 (C-5), 61.3 (C-6), Rha: 100.1 (C-1), 70.9 (C-2), 70.5 (C-3), 71.2 (C-4), 68.5 (C-5), 17.9 (C-6), 结合¹H-NMR 质子信号特征和¹³C-NMR 给出 27 个碳信号特征, 推测该化合物分子式为 C₂₇H₃₀O₁₄, 不饱和度为 13。综合上述数

据并与文献[5]对照,化合物**2**鉴定为5,7,4'-三羟基黄酮-8-*C*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷,即牡荆素鼠李糖苷。

化合物**3** 黄色粉末,mp 224~226℃;盐酸-镁粉反应阳性,Molish反应阳性,提示为黄酮苷类化合物。酸水解后与标准糖共薄层,检出葡萄糖和鼠李糖。UV 336,255 nm。FAB-MS m/z 579 [M + H]⁺, 433 [M + H - 146]⁺。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ :12.11 (1H, br s), 10.28 (1H, br s), 9.47 (1H, br s) 为活泼羟基质子信号, δ : 8.06 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.54 (2H, d, J = 8.8 Hz) 为对位取代苯特征质子信号, δ :6.97 (1H, s) 为黄酮母核 8 位质子信号, δ :6.37 (1H, s) 为 3 位质子信号, δ :4.54 (1H, d, J = 7.9 Hz), 4.42 (1H, d, J = 2.2 Hz) 分别为葡萄糖和鼠李糖的端基质子信号。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) 谱中 δ :100.4 为糖的端基碳信号,提示另一分子糖可能与苷元形成碳苷, δ :17.4 为鼠李糖的 6 位碳信号,相关碳信号可分别归属为 δ : 163.2 (C-2), 103.4 (C-3), 181.3 (C-4), 161.3 (C-5), 108.5 (C-6), 162.5 (C-7), 93.6 (C-8), 156.7 (C-9), 103.9 (C-10), 130.8 (C-1'), 130.1 (C-2', 6'), 126.0 (C-3', 5'), 161.0 (C-4'); Glc: 73.4 (C-1), 70.9 (C-2), 78.9 (C-3), 70.1 (C-4), 79.0 (C-5), 62.4 (C-6); Rha: 100.4 (C-1), 70.6 (C-2), 68.6 (C-3), 72.1 (C-4), 70.6 (C-5), 17.4 (C-6)。结合¹H-NMR 质子信号特征和¹³C-NMR 给出 27 个碳信号特征,推测该化合物分子式为 C₂₇H₃₀O₁₄, 不饱和度为 13。综合上述数据并与文献[6]对照,化合物**3**鉴定为异牡荆素-4'-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物**4** 黄色针晶(甲醇),mp 225~227℃;盐酸-镁粉反应阳性,Molish反应阳性,提示为黄酮苷类化合物。酸水解后得黄色针晶,其纸层析和薄层层析与槲皮素对照品 Rf 值基本一致,水解母液与标准糖共薄层,检出半乳糖。UV 359, 255 nm。FAB-MS m/z 465 [M + H]⁺, 303 [M + H - 162]⁺。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 9.45 ~ 12.26 出现 4 个活泼羟基质子信号, δ :7.52 (1H, d, J = 2.1 Hz), 7.34 (1H, dd, J = 8.4, 2.1 Hz), 6.58 (1H, d, J = 8.4 Hz) 为 1,3,4-三取代苯的特征质子信号, δ :6.24 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.48 (1H, d, J = 2.2 Hz) 为黄酮 A 环 6,8 位质子信号, δ :4.295 (1H, d, J = 8.0 Hz) 为半乳糖端基质子信号。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ :101.3 为半乳糖的端基碳信号,相关碳信号可分别归属为 δ :155.4 (C-2),

132.4 (C-3), 176.7 (C-4), 160.9 (C-5), 98.6 (C-6), 163.5 (C-7), 92.7 (C-8), 155.7 (C-9), 103.4 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.6 (C-2'), 144.0 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.0 (C-5'), 121.5 (C-6'); Gal: 101.3 (C-1), 70.9 (C-2), 72.9 (C-3), 68.1 (C-4), 75.0 (C-5), 60.1 (C-6)。综合上述数据并与文献[7]对照,化合物**4**鉴定为槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃半乳糖苷,即金丝桃苷。

化合物**5** 淡黄色针晶(CH₃OH),mp 252~254℃;盐酸-镁粉反应阳性,Molish反应阴性,提示为黄酮类化合物。UV 359, 254 nm。ESI-MS m/z 315 [M - H]⁺。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.69 (1H, br s), 10.71 (1H, br s), 9.88 (1H, br s), 9.41 (1H, br s) 为 4 个活泼羟基质子信号, δ : 7.51 (1H, d, J = 2.4 Hz), 7.43 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz), 6.89 (1H, d, J = 8.4 Hz) 为 1,2,4-三取代苯的特征质子信号, δ :6.16 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz) 为黄酮 A 环 6,8 位质子信号, δ :3.72 (3H, s) 为 1 组甲氧基质子信号;¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) 数据可归属为 δ : 155.7 (C-2), 137.5 (C-3), 177.7 (C-4), 161.6 (C-5), 98.6 (C-6), 164.5 (C-7), 93.7 (C-8), 156.1 (C-9), 104.4 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.5 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.6 (C-4'), 115.5 (C-5'), 121.0 (C-6'), 59.0 (C-OCH₃)。结合¹H-NMR 质子信号特征和¹³C-NMR 给出 16 个碳信号特征,推测该化合物分子式为 C₁₆H₁₂O₇, 不饱和度为 11。综合上述数据并与文献[8]对照,化合物**5**鉴定为槲皮素-3-甲醚。

化合物**6** 淡黄色针晶(甲醇),mp 165~167℃;盐酸-镁粉反应阴性,Molish反应阴性。ESI-MS m/z 183 [M - H]⁺。与甘露醇标准品共薄层,Rf 值及显色情况均一致,混合熔点不下降。¹H-NMR (D₂O- d_2 , 400 MHz) δ :3.65 (2H, dd, J = 12.4, 2.6 Hz), 3.40 (2H, dd, J = 12.4, 6.0 Hz) 为 1 位、6 位质子信号, δ :3.52 (2H, m) 为 2 位、5 位质子信号, δ :3.61 (2H, m) 为 3 位、4 位质子信号。¹³C-NMR (D₂O- d_2 , 100 MHz) 谱中出现 6 个连氧碳信号,分别归属为 δ :62.5 (C-1, 6), 68.7 (C-2, 5), 70.4 (C-3, 4)。综合上述数据并与文献[9]对照,化合物**6**鉴定为 *D*-甘露醇。

[参考文献]

[1] 黄泰康,丁志遵,赵守训,等. 现代本草纲目[M]. 北京:中国医药科技出版社,2001:1633.

苗族药花椒筋的化学成分

刘亮¹, 杜江², 邱明华^{3*}, 孙丽荣³

(1. 遵义医药高等专科学校, 贵州 遵义 563002; 2. 贵阳中医学院, 贵阳 550002;
3. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650201)

[摘要] 目的: 研究苗族药花椒筋 *Zanthoxylum scandens* Blume 的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱等对花椒筋乙醇提取物进行分离, 通过波谱数据分析进行结构鉴定。结果: 从苗族药花椒筋中分离了 6 个化合物, 分别鉴定为 6,7-二甲氧基-香豆素(1), eudesmin(2), 芝麻素(3), *N*-benzoyl-*L*-phenylalaninol(4), 3 β , 28-dihydroxylup-20(29) ene (betulin)(5), β -谷甾醇(6)。结论: 化合物 1~5 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 苗族药; 花椒筋; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)20-0107-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.2014200107

Chemical Constituents of *Zanthoxylum scandens*

LIU Liang¹, DU Jiang², QIU Ming-hua^{3*}, SUN Li-rong³

(1. Zunyi Medical and Pharmaceutical College, Zunyi 563002, China;
2. Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China;
3. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650201, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Zanthoxylum scandens*. **Method:** The compounds were isolated from the ethanol extract of *Z. scandens* by silica gel column chromatography etc. Their chemical structures were elucidated by spectral data. **Result:** Six compounds were isolated as 6, 7-dimethoxy-coumarin (1), eudesmin (2), sesamin (3), *N*-benzoyl-*L*-phenylalaninol (4), 3 β , 28-dihydroxylup-20(29) ene (betulin) (5), β -sitosterol (6). **Conclusion:** Compounds 1-5 were separated from this plant for the first time.

[Key words] miao medicine; *Zanthoxylum scandens*; chemical constituents

[收稿日期] 20131012(002)

[基金项目] 贵州省省长基金项目(黔省合专字[2011]82号)

[第一作者] 刘亮, 硕士, 副教授, 从事中药、民族药化学成分及质量研究, Tel:0852-8935039, E-mail:jikman1@163.com

[通讯作者] * 邱明华, 研究员, 博导, 从事天然药物化学研究, Tel:0871-5223327, E-mail:qiuminghua@mail.kib.ac.cn

[2] 赵桂琴. 素馨花化学成分及抗 HBV 活性的研究[D]. 北京: 军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 2008.

[3] 赵桂琴, 刘丽艳, 毛晓霞, 等. 金丝草黄酮醇苷类化学成分研究[J]. 中国新药杂志, 2011, 20(5): 467.

[4] 陈国伟, 李鑫, 史志龙, 等. 金丝草脂溶性化学成分研究[J]. 承德医学院学报, 2010, 27(2): 216.

[5] 孙敬勇, 杨书斌, 谢鸿霞, 等. 山楂化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 33(6): 483.

[6] 周玉娟, 李宏伟, 谈锋, 等. 黄果西番莲化学成分研究

[J]. 中药材, 2009, 32(11): 1686.

[7] 万近福, 袁琳, 谭宁华, 等. 虎尾草化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 966.

[8] Roitman J N, James L F. Chemistry of toxic range plants. Highly oxygenated flavonol methyl ethers from *Cutierrezia microcephala*[J]. Phytochemistry, 1984, 24(4): 835.

[9] 王风强, 娄红祥. 无纹紫背苔化学成分的研究[J]. 药学学报, 2000, 35(8): 587.

[责任编辑 邹晓翠]