

芦根的化学成分研究

尹 伟*, 张国升

安徽新华学院 药学院, 合肥 230088

摘要: 采用硅胶、Sephadex LH-20 等多种柱色谱进行分离纯化, 通过理化方法和波谱分析进行结构鉴定, 从芦根的醇提液乙酸乙酯萃取部分中分离鉴定了 10 个化合物, 分别为: 苯甲酸(1)、D-阿洛醇(2)、乙酰氧基齐墩果酸(3)、borrerriagenin(4)、3',7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮(5)、齐墩果酸(6)、(-)-囊五脂素(7)、 $3\beta, 5\alpha, 9\alpha$ -三羟基-麦角甾-7,22-二烯-6-酮(8)、桦木酸(9)、7-羟基香豆素(10)。所有化合物均为首次从芦根中分离得到。

关键词: 芦根; 提取; 分离; 结构鉴定

中图分类号: O629.9

文献标识码: A

Study on Chemical Constituents of Rhizoma Phragmitis

YIN Wei*, ZHANG Guo-sheng

Department of Pharmacology, Xinhua College of Anhui, Hefei 230038, China

Abstract: Ten compounds were separated and purified from the ethyl acetate fraction of the alcohol extract of Rhizoma Phragmitis by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were identified as benzoic acid (1), D-allitol (2), acetyloleanolic acid (3), borrerriagenin (4), 3',7-dihydroxy-4'-methoxyisoflavon (5), oleanolic acid (6), (-)-chicanine (7), $3\beta, 5\alpha, 9\alpha$ -trihydroxyergosta-7-22-dien-6-one (8), betulinic acid (9) and umbelliferone (10). All the compounds were isolated from this species for the first time.

Key words: Rhizoma Phragmitis; extraction; isolation; structural identification

芦根(Rhizoma Phragmitis)为禾本科植物芦苇(*Phragmites communis* Trin.)的新鲜或者干燥根茎, 在我国的分布较广^[1]。传统医学研究表明^[2], 芦根中主要含有多糖、黄酮类等化学成分, 有较强的抗菌、抗癌作用。亦有研究表明^[3], 芦根具有清热生津、利尿等功效。目前, 对芦根的化学成分的系統研究尚未见报道。为寻找具有生理活性的化学成分, 完善禾本科植物的药用价值, 同时为综合利用芦根资源及深入研究提供基础, 本文对芦根的化学成分进行了系統研究, 现具体报道如下。

1 仪器与材料

熔点由四川大学科学仪器厂生产的 XTC-1 型显微熔点仪测定; 质谱由英国 Micromass 公司产 VG Auto-Spec-3000 质谱仪测定; ¹H NMR、¹³C NMR 用 Bruker DRX-500 MHz 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标; 制备型 MPLC 仪器为 Büchi 公司生产(Büchifraction collector C-660, Büchi pump module C-

605 and manager C-615); HPLC 为 Agilent 1100, Zorbax SB C₁₈ (4.6 mm × 150 mm, 5 μm) 柱; Sephadex LH-20 为瑞士 Amershan Biosciences 公司生产; 柱色谱硅胶和 GF₂₅₄ TLC 预制板均为青岛海洋化工厂生产。

显色方法为 254、365 nm 荧光、10% 硫酸乙醇溶液和硫酸香草醛溶液处理后加热显色、硫酸铜丙酮显色及碘蒸气显色。

芦根(Rhizoma Phragmitis), 采自安徽合肥郊区, 由安徽新华学院张国升教授鉴定。

2 提取与分离

干燥芦根(约 5.0 kg)用 95% 乙醇(3 × 8 L)提取, 减压浓缩至无醇味, 加水悬浮, 分别用石油醚(3 × 4 L)、乙酸乙酯(3 × 4 L)和正丁醇(3 × 4 L)依次萃取, 减压浓缩得石油醚部分浸膏 34.5 g、乙酸乙酯部分浸膏 43.3 g 和正丁醇部分浸膏 198.5 g。乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱梯度洗脱(氯仿-甲醇, 10:0, 98:2, 95:5, 90:10, 80:20, 50:50), 得 6 个组分(A ~ F)。

组分 B(氯仿-甲醇 98:2 洗脱部分), 减压浓缩

得棕色的油状物,经多次硅胶柱分离(石油醚-丙酮 9:1~6:3, v/v, 石油醚-乙酸乙酯 7:3~5:5, v/v),最后用 Sephadex LH-20 凝胶柱纯化(氯仿-甲醇 1:1, v/v),最终得到化合物 **1**(8.6 mg)、**2**(8.3 mg);将组分 C 经凝胶柱(氯仿-甲醇 1:1, v/v)纯化和硅胶色谱柱(石油醚-丙酮 8:2~3:7, v/v)得到化合物 **4**(9.8 mg)、**7**(10.6 mg)、**10**(12.6 mg);将 D 组分经过硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 9:1~5:5, v/v),得化合物 **6**(13.6 mg);E 组分分别通过中压制备(MPLC)(40%~100% 乙腈, 1 mL/min, v/v)得到化合物 **3**(14.2 mg)、**8**(11.7 mg);将 F 部分通过硅胶柱(石油醚-乙酸乙酯 6:1~1:1, v/v)洗脱, Sephadex LH-20 凝胶柱纯化(氯仿-甲醇 1:1, v/v)得化合物 **9**(12.1 mg)、**5**(12.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色固体。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.5 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2, H-6), 7.7 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3, H-5), 7.8 (1H, m, H-4); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 172.5 (s, -COOH), 133.7 (d, C-3, C-5), 129.8 (d, C-2, C-6), 131.5 (m, C-1)。以上数据与文献值相一致^[4]。确定为: 苯甲酸。

化合物 2 无色针晶。¹H NMR (500 MHz, D₂O) δ: 3.51 (2H, dd, *J* = 11.9, 6.1 Hz, H-1a, H-6a), 3.61 (4H, m, H-2, H-3, H-4, H-5), 3.71 (2H, dd, *J* = 11.7, 2.6 Hz, H-1b, H-6b); ¹³C NMR (125 MHz, D₂O) δ: 66.1 (t, C-1, C-6), 72.1 (d, C-2, C-5), 73.6 (d, C-3, C-4); EI-MS *m/z* (%): 182 [M]⁺。以上数据与文献值相一致^[5]。确定为: D-阿洛醇。

化合物 3 无色晶体, mp. 260~261 °C, EI-MS *m/z* 498.8 [M]⁺。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.33 (1H, t, *J* = 4.5 Hz, H-12), 4.52 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-3), 2.87 (1H, dd, *J* = 7.7, 3.6 Hz, H-18), 2.09 (3H, s, COCH₃), 1.17 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, s, H-24), 0.88 (3H, s, H-23), 0.77 (3H, s, H-26); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 38.6 (t, C-1), 22.6 (t, C-2), 81.1 (d, C-3), 37.7 (t, C-4), 55.5 (s, C-5), 18.3 (t, C-6), 33.8 (t, C-7), 39.4 (d, C-8), 47.7 (d, C-9), 37.5 (s, C-10), 23.7 (t, C-11), 122.6 (d, C-12), 143.9 (s, C-13), 41.9 (s, C-14), 32.8 (t, C-15), 23.9 (t, C-16), 46.5 (s,

C-17), 41.1 (d, C-18), 45.8 (t, C-19), 30.7 (s, C-20), 32.6 (t, C-21), 27.5 (t, C-22), 28.1 (q, C-23), 16.8 (q, C-24), 15.6 (q, C-25), 17.3 (q, C-26), 26.1 (q, C-27), 183.4 (s, C-28), 33.3 (t, C-29), 23.5 (q, C-30), 171.4 (-COCH₃), 21.7 (COCH₃)。以上数据与参考文献值相一致^[6], 确定为: 乙酰氧基齐墩果酸。

化合物 4 白色粉末(氯仿-甲醇); EI-MS *m/z* 214 [M]⁺ (1), 166 (50), 136 (100); ¹H NMR (acetone-*d*₆, 500 MHz) δ: 3.87 (1H, m, H-1a), 3.78 (1H, m, H-1b), 3.93 (1H, m, H-3a), 3.89 (1H, m, H-3b), 2.98 (1H, m, H-4), 3.37 (1H, m, H-5), 5.44 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-6), 5.86 (1H, br s, H-7), 2.98 (1H, m, H-9), 4.74 (1H, m, H-10a), 4.22 (1H, m, H-10b); ¹³C NMR (acetone-*d*₆, 125 MHz) δ: 60.8 (t, C-1), 62.7 (t, C-3), 45.9 (d, C-4), 44.2 (d, C-5), 88.3 (d, C-6), 125.3 (d, C-7), 153.6 (s, C-8), 48.6 (d, C-9), 60.7 (t, C-10), 181.2 (s, C-11)。上述数据与文献值相一致^[7]。确定为: borriagenin。

化合物 5 白色无定型粉末(氯仿-甲醇); ESI-MS *m/z* 285 [M + H]⁺; ¹H NMR (pyridine-*d*₅, 500 MHz) δ: 8.24 (1H, s, H-2), 8.51 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5), 7.38 (1H, dd, *J* = 8.6, 2.1 Hz, H-6), 7.17 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 7.62 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.34 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2'), 7.27 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.1 Hz, H-6'), 3.83 (3H, s, -OMe); ¹³C NMR (pyridine-*d*₅, 125 MHz) δ: 152.8 (d, C-2), 124.1 (s, C-3), 175.8 (s, C-4), 128.2 (d, C-5), 116.1 (d, C-6), 164.3 (s, C-7), 103.2 (d, C-8), 158.6 (s, C-9), 118.0 (s, C-10), 125.2 (s, C-1'), 116.6 (d, C-2'), 148.5 (s, C-3'), 146.7 (s, C-4'), 114.2 (d, C-5'), 122.6 (d, C-6'), 56.1 (q, -OMe)。上述数据与文献值相一致^[8]。确定为: 3',7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮。

化合物 6 白色粉末(氯仿-甲醇); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 0.77 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-25), 0.93 (3H, s, H-26, H-27), 1.02 (3H, s, H-29), 1.14 (3H, s, H-30), 2.80 (1H, m, H-18), 3.22 (1H, m, H-3), 5.28 (1H, br s, H-12); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 38.4 (t, C-1), 26.9 (t, C-2), 78.4 (d, C-3), 38.4 (s, C-4), 55.1 (d, C-5), 18.2 (t, C-6), 32.4 (t, C-7), 39.2

(s, C-8), 47.5 (d, C-9), 36.7 (s, C-10), 22.8 (t, C-11), 122.2 (d, C-12), 143.7 (s, C-13), 41.2 (s, C-14), 27.5 (t, C-15), 23.1 (t, C-16), 46.2 (s, C-17), 41.1 (d, C-18), 45.9 (t, C-19), 30.3 (s, C-20), 33.4 (t, C-21), 32.3 (t, C-22), 27.8 (q, C-23), 15.1 (q, C-24), 15.3 (q, C-25), 16.6 (q, C-26), 25.6 (q, C-27), 180.5 (s, -COOH), 32.7 (q, C-29), 23.3 (q, C-30)。上述数据与文献值相一致^[9]。确定为:齐墩果酸。

化合物 7 无色粉末(氯仿-甲醇); EI-MS m/z 342 [M]⁺ (25), 192 (100), 175 (15), 135 (10); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 6.76-6.94 (6H, m, Ar-H), 4.64 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-7), 5.39 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7'), 2.41-2.48 (2H, m, H-8, 8'), 0.97 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-9), 0.58 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-9'), 5.95 (2H, s, -OCH₂O-); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 134.8 (s, C-1), 106.6 (d, C-2), 147.5 (s, C-3), 146.7 (s, C-4), 107.9 (d, C-5), 119.6 (d, C-6), 85.7 (d, C-7), 47.5 (d, C-8), 11.8 (q, C-9), 134.7 (s, C-1'), 108.3 (d, C-2'), 145.1 (s, C-3'), 146.4 (s, C-4'), 114.1 (d, C-5'), 119.1 (d, C-6'), 84.8 (d, C-7'), 43.4 (d, C-8'), 9.5 (q, C-9'), 100.7 (t, -OCH₂O-), 56.0 (q, -OMe)。上述数据与文献值相一致^[10]。确定为:(-)-囊五脂素。

化合物 8 白色粉末(氯仿-甲醇); ¹H NMR (pyridine-*d*₅, 500 MHz) δ : 4.63 (1H, m, H-3), 2.84 (1H, m, H-4 α), 5.94 (1H, br s, H-7), 2.95 (1H, br t, $J = 8.6$ Hz, H-14), 0.65 (3H, s, H-18), 1.16 (3H, s, H-19), 1.05 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21), 5.22 (1H, dd, $J = 15.2, 8.6$ Hz, H-22), 5.27 (1H, dd, $J = 15.5, 7.9$ Hz, H-23), 0.88 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-26), 0.87 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-27), 1.01 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-28), 8.55 (1H, s, OH-5), 6.33 (1H, brs, OH-9); ¹³C NMR (pyridine-*d*₅, 125 MHz) δ : 26.5 (t, C-1), 31.7 (t, C-2), 66.7 (d, C-3), 38.5 (t, C-4), 79.8 (s, C-5), 199.4 (s, C-6), 120.5 (d, C-7), 164.4 (s, C-8), 75.6 (s, C-9), 42.5 (s, C-10), 29.4 (t, C-11), 35.7 (t, C-12), 45.6 (s, C-13), 52.4 (d, C-14), 22.8 (t, C-15), 28.5 (t, C-16), 56.3 (d, C-17), 12.6 (q, C-18), 20.5 (q, C-19), 40.8 (d, C-20), 21.5 (q, C-21), 136.4 (d, C-22), 132.3 (d, C-23), 43.5 (d, C-24), 33.2 (d, C-

25), 19.8 (q, C-26), 20.6 (q, C-27), 17.8 (q, C-28)。上述数据与文献值相一致^[11]。确定为:3 β , 5 α , 9 α -三羟基-麦角甾-7, 22-二烯-6-酮。

化合物 9 白色粉末(氯仿-甲醇); mp. 290 ~ 292 °C; EI-MS m/z 456.8 [M]⁺; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 3.30 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-3), 12.3 (1H, br s, -COOH), 4.71, 4.60 (2H, m, H-29), 1.66 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-27), 0.90 (3H, s, H-26), 0.87 (3H, s, H-25), 0.81 (3H, s, H-24), 0.67 (3H, s, H-23); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 38.7 (t, C-1), 27.6 (t, C-2), 80.1 (d, C-3), 38.9 (t, C-4), 55.9 (s, C-5), 18.7 (t, C-6), 34.2 (t, C-7), 40.5 (d, C-8), 50.3 (d, C-9), 38.1 (s, C-10), 20.7 (t, C-11), 25.6 (t, C-12), 37.8 (d, C-13), 42.7 (s, C-14), 30.5 (t, C-15), 32.0 (t, C-16), 56.0 (s, C-17), 49.8 (d, C-18), 48.6 (d, C-19), 150.7 (s, C-20), 29.5 (t, C-21), 37.2 (t, C-22), 28.5 (q, C-23), 16.1 (q, C-24), 16.2 (q, C-25), 16.4 (q, C-26), 14.7 (q, C-27), 177.8 (s, C-28), 110.3 (t, C-29), 19.3 (q, C-30)。上述数据与文献值相一致^[12]。确定为:桦木酸。

化合物 10 针状晶体。ESI-MS m/z 163 [M + H]⁺。 ¹H NMR (500 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 7.72 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-1), 6.28 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-2), 7.02 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 7.12 (1H, t, $J = 9.2, 2.1$ Hz, H-8), 7.42 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-9); ¹³C NMR (125 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 144.4 (d, C-1), 113.6 (d, C-2), 161.3 (s, C-3), 156.7 (d, C-5), 103.7 (d, C-2), 161.3 (s, C-3), 156.5 (d, C-5), 103.4 (s, C-6), 162.8 (d, C-7), 111.7 (d, C-8), 129.6 (s, C-9), 111.9 (s, C-10)。以上数据与参考文献相一致^[8], 确定为:7-羟基香豆素。

参考文献

- 1 Luo F (骆昉), Li N (李娜), Cao GD (曹桂东), *et al.* Isolation and identification of liposoluble components from the root of *Phragmites communis* Trin. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2009, 26:441-443.
- 2 Zhao XX (赵小霞), Tan CY (谭成玉), Meng FT (孟繁桐), *et al.* The research progress on chemical constituent and biological activity of *phragmites australis*. *Fine and Specialty Chemicals* (精细与专用化学品), 2013, 21:20-22.