

文章编号:1001-6880(2014)3-0345-03

香鳞毛蕨的化学成分研究

王 静,曾伟民,刘国庆,张彦龙*

黑龙江大学生命科学学院,黑龙江大学分子生物学省高校重点实验室,哈尔滨 150080

摘要:本文对香鳞毛蕨水提液进行大孔树脂柱色谱,用水、30%、60%、95%乙醇依次洗脱,从香鳞毛蕨30%乙醇组分中分离得到10个化合物,通过波普数据和理化性质分别鉴定为:5,7二羟基-2-羟甲基色原酮(**1**)、咖啡酸甲酯(**2**)、2S-圣草素-7-O- β -D-葡萄糖昔(**3**)、二氢松柏醇(**4**)、1,3-二羟基-5-丙基苯(**5**)、3 β -羟基-5 α ,6 α -环氧-7-大柱香波龙烯-9-酮(**6**)、2-羟基苯甲酸(**7**)、咖啡酸(**8**)、对羟基苯乙酮(**9**)、圣草素(**10**),以上化合物中**4~10**为首次从鳞毛蕨属植物中分离得到。

关键词:香鳞毛蕨;化学成分;结构鉴定

中图分类号:R284. 2

文献标识码:A

Studies on Chemical Constituents of *Dryopteris fragrans* (L.) schott

WANG Jing,ZENG Wei-min,LIU Guo-qing,ZHANG Yan-long*

Province Key Laboratory of Microbiology, College of Life Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China

Abstract: In the present paper, water extract was subjected to Macroporous resin column chromatography eluted with water, 30% ethanol, 60% ethanol and 95% ethanol. Ten compounds were isolated from 30% ethanol extract *Dryopteris fragrans* (L.) schott. On the basis of spectroscopic data and physicochemical properties, their structures were elucidated as 5,7-dihydroxy-2-hydroxymethyl chromone (**1**), methyl caffete (**2**), (2S)-eriodictyol-7-O- β -D-glucopyranoside (**3**), dihydroconiferylalcohol (**4**), 1,3-dihydroxyl-5-propylbenzene (**5**), 3 β -hydroxy-5 α ,6 α -epoxy-7-megastigmen-9-one (**6**), salicylic acid (**7**), caffamic acid (**8**), 4-Hydroxyacetophenone (**9**), eriodictyol (**10**). Compounds **4~10** were isolated from the genus *Dryopteris* for the first time.

Key words: *Dryopteris fragrans* (L.) schott; chemical constituents; structural identification

香鳞毛蕨(*Dryopteris fragrans* (L.) schott)为多年生落叶草本,属于鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物,生长于高寒地区的滑石坡、森林中的碎石坡和火山周围的岩浆缝隙中。我国的东北、华北、俄罗斯、日本以及欧美均有分布。另据五大连池地方志记载,达斡尔族居民在几百年前就已经使用香鳞毛蕨水煎液治疗多种疾病,尤其对皮肤病疗效独特。经研究发现,香鳞毛蕨还具有抗菌、抗炎、抗肿瘤、抗氧化等多方面的药理作用^[1]。为了更深入的研究香鳞毛蕨的药理活性,本实验从香鳞毛蕨30%乙醇组分中分离鉴定了10个化合物,其中化合物**4~10**为首次从鳞毛蕨属植物中分离得到。

1 仪器与材料

香鳞毛蕨采于黑龙江省五大连池火山地区,经东北林业大学植物学教授聂绍荃鉴定为鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物香鳞毛蕨 *D. fragrans*。植物标本保存于黑龙江大学生命科学学院生物制药实验室。

Bruker AM-400 和 DRX-500 型核磁共振波谱仪(Bruker 公司)、DH-101 型电热恒温鼓风干燥箱(天津市中环试验电炉有限公司);FD-1 型冷冻干燥机(北京博医康仪器有限公司);3300LH 型超声清洗仪(上海科导有限公司);XRC-1 型显微熔点仪;Bio-Rad FTS-135 型红外光谱仪;UV-210A 型紫外光谱仪;VG AUTO Spec-3000 型质谱仪;EYELA n-1100s-w 型旋转蒸发仪;100~200 目拌样用硅胶(青岛海洋化工厂);200~300 目层析用硅胶(青岛海洋化工厂)及 DM-130 大孔树脂(郑州勤实科技有限公司);所用试剂均为分析纯。

收稿日期:2013-06-18 接受日期:2013-11-04

基金项目:黑龙江省自然科学基金项目(D201023);黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11551384);黑龙江省普通高校分子生物学重点实验室开放课题项目(MB1203)

* 通讯作者 Tel:86-013936138276; E-mali:zhangylhd@yahoo.com.cn

2 提取与分离

取干燥的香鳞毛蕨全草,粉碎后准确称取 20 kg,每次加入 10 倍量蒸馏水,蒸汽提取三次,减压浓缩。随后将浓缩液进行大孔树脂柱色谱,用纯水、30%、60% 和 95% 的乙醇依次洗脱,得到水组分、30% 乙醇组分、60% 乙醇组分和 95% 乙醇组分。30% 乙醇组分,进行硅胶柱色谱,将氯仿/甲醇按照 19:1、9:1、8:2、7:3 和 1:1 的比例混合进行梯度洗脱,TLC 检测合并,减压浓缩,得到氯仿/甲醇 19:1 部分 Fr I、9:1 部分 Fr II、8:2 部分 Fr III、7:3 部分 Fr IV 和 1:1 部分 Fr V。将以上得到的五个组分分别利用不同比例氯仿/甲醇混合溶剂按照极性依次增大的顺序进行硅胶柱层析,TLC 检测合并,经纯化得到 10 个化合物(图 1),分别为化合物 1(135 mg)、2(3 mg)、3(12 mg)、4(55 mg)、5(5.6 mg)、6(7.2 mg)、7(172 mg)、8(42 mg)、9(6 mg)、10(130 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 浅黄色针状晶体,¹H NMR(400 MHz, MeOD): δ_{H} 6.22(s, H, H-3), 6.27(brs, 1H, H-6), 6.34(brs, 1H, H-8), 4.52(s, 2H, H-11);¹³C NMR(100 MHz, MeOD) δ_{C} : 171.1(s, C-2), 106.4(d, C-3), 183.2(s, C-4), 163.4(s, C-5), 99.7(d, C-6), 164.9(s, C-7), 94.5(d, C-8), 158.9(s, C-9), 105.4(s, C-10), 61.1(t, C-11)。以上数据与文献^[2]报道基本一致,鉴定化合物 1 为二羟基-2-甲基色原酮。

化合物 2 褐色油状物,¹H NMR(600 MHz, MeOD) δ_{H} : 7.06(d, J = 2.3 Hz, 1H, H-2), 6.80(s, J = 8.3 Hz, 1H, H-5), 6.97(dd, J = 2.3, 8.3 Hz, 1H, H-6), 7.57(d, J = 15.8 Hz, 1H, H-7), 6.29(d, J = 15.8 Hz, 1H, H-8), 3.78(s, 3H, H-10);¹³C NMR(150 MHz, MeOD) δ_{C} : 127.8(s, C-1), 115.2(d, C-2), 147.1(s, C-3), 149.8(s, C-4), 116.6(d, C-5), 123.1(d, C-6), 147.0(d, C-7), 114.9(d, C-8), 169.9(s, C-9), 52.2(q, C-10)。以上波谱数据与文献^[3,4]报道基本一致,鉴定化合物 2 为咖啡酸甲酯。

化合物 3 黄色粉末,¹H NMR(400 MHz, MeOD) δ_{H} : 5.32(dt, J = 12.7, 2.9 Hz, 1H, H-2), 2.74(dt, J = 17.2, 3.3 Hz, 2H, H-3), 6.18(d, J = 2.0 Hz, 1H, H-6), 6.21(d, J = 2.0 Hz, 1H, H-8), 6.91(brs, 1H, H-2'), 6.79(brs, 1H, H-5'), 6.77(brs, 1H, H-6'), 4.97(d, J = 6.8 Hz, 1H, H-1''), 3.88(d, J =

12.1 Hz, 1H, H-6'' a), 3.69(dq, J = 3.9, 12.3 Hz, 1H, H-6'' b), 3.36~3.49(m, 4H, H-2'', H-3'', H-4'', H-5'')。¹³C NMR(100 MHz, MeOD) δ_{C} : 80.68(d, C-2), 44.04(t, C-3), 198.5(s, C-4), 164.9(s, C-5), 96.9(d, C-6), 166.92(s, C-7), 97.9(d, C-8), 164.6(s, C-9), 104.9(s, C-10), 131.45(s, C-1'), 114.75(d, C-2'), 147.0(s, C-3'), 146.5(s, C-4'), 116.2(d, C-5'), 119.32(d, C-6'), 101.16(d, C-1''), 74.6(d, C-2''), 71.1(d, C-3''), 77.8(d, C-4''), 78.2(d, C-5''), 62.3(t, C-6'')。以上数据与文献^[5]报道相符,可以确定化合物 3 为 2S-圣草素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 4 无色晶体,¹H NMR(400 MHz, MeOD): δ_{H} : 7.28(s, 1H), 6.77(d, J = 1.8 Hz, 1H, H-2), 6.70(d, J = 8.0 Hz, 1H, H-5), 6.62(dd, J = 8.0, 1.8 Hz, 1H, H-6), 2.59(t, J = 7.6 Hz, 2H, H-7), 1.8(m, 2H, H-8), 3.56(t, J = 6.5 Hz, 2H, H-9), 3.82(s, 3H, H-OCH₃)。¹³C NMR(100 MHz, MeOD) δ_{C} : 134.9(s, C-1), 113.1(d, C-2), 148.8(s, C-3), 145.5(s, C-4), 116.1(d, C-5), 121.8(d, C-6), 32.7(t, C-7), 35.7(t, C-8), 62.3(t, C-9), 56.3(q, C-10)。以上数据与文献^[6]基本符合,可以确定化合物 4 为二氢松柏醇。

化合物 5 紫红色无定形态粉末,¹H NMR(400 MHz, MeOD) δ_{H} : 6.07(t, J = 2.2 Hz, 1H, H-2), 6.12(d, J = 2.2 Hz, 2H, H-4, H-6), 2.42(t, J = 7.4 Hz, 2H, H-7), 1.59(m, 2H, H-8), 0.92(t, J = 7.4 Hz, 3H, H-9);¹³C NMR(100 MHz, MeOD) δ_{C} : 159.3(s, C-1, C-3), 100.9(d, C-2), 107.9(d, C-4, C-6), 146.1(s, C-5), 39.1(t, C-7), 25.5(t, C-8), 14.1(q, C-9)。与文献^[7]对照,其波谱数据基本吻合,可以确定化合物 5 为 1,3-二羟基-5-丙基苯。

化合物 6 无色油状物,¹H NMR(400 MHz, MeOD) δ_{H} : 1.64(1H, m, H-2a), 1.26(1H, m, H-2b), 3.72~3.80(m, 1H, H-3), 1.67(1H, m, H-4a), 2.29(dd, J = 14.8 Hz, 4.9, 1H, H-4b), 7.17(d, J = 15.8 Hz, 1H, H-7), 6.19(d, J = 15.8 Hz, 1H, H-8); 2.30(s, 3H, H-10), 1.18(s, 3H, H-11), 1.19(s, 3H, H-12), 0.96(s, 3H, H-13);¹³C NMR(100 MHz, MeOD) δ_{C} : 36.1(s, C-1), 47.6(t, C-2), 64.4(d, C-3), 41.3(t, C-4), 68.8(s, C-5), 70.8(s, C-6), 145.4(d, C-7), 133.8(d, C-8), 200.2(s, C-9), 27.4(q, C-10), 29.8(q, C-11), 25.1(q, C-12), 20.0(q, C-13)。以

上数据与文献^[8]报道基本一致,鉴定化合物**6**为3β-羟基-5α,6α-环氧-7-大柱香波龙烯-9-酮。

化合物7 白色粉末,¹H NMR(400 MHz, CDCl₃)δ_H:6.73(d,J=7.9 Hz,1H,H-3),7.20(dt,J=7.9,1.9 Hz,1H,H-4),6.80(dt,J=7.9,1.9 Hz,1H,H-5),7.30(dd,J=7.9,1.9 Hz,1H,H-6)。以上波谱数据与文献^[9]报道基本一致,鉴定化合物**7**为2-羟基苯甲酸。

化合物8 白色晶体,¹H NMR(400 MHz, Acetone-d₆)δ_H:7.17(s,1H,H-2),6.87(d,J=7.6 Hz,1H,H-5),7.06(d,J=7.6 Hz,1H,H-6),7.61(d,J=15.8 Hz,1H,H-7),6.34(d,J=15.8 Hz,1H,H-8)。¹³C NMR(100 MHz, Acetone-d6)δ_C:127.0(s,C-1),115.1(d,C-2),146.2(s,C-3),148.6(s,C-4),116.5(d,C-5),122.7(d,C-6),145.5(d,C-7),116.3(d,C-8),168.1(s,C-9)。以上数据与文献^[10]报道相符,可以确定化合物**8**为咖啡酸。

化合物9 白色针状晶体,¹H NMR(400 MHz, Acetone-d₆)δ_H:7.55(d,J=8.2 Hz,2H,H-2,H-6),6.89(d,J=8.2 Hz,2H,H-3,H-5),2.27(s,3H,H-8)。¹³C NMR(100 MHz, Acetone-d6)δ_C:127.8(s,C-1),130.1(d,C-2,C-6),115.7(d,C-3,C-5),160.5(s,C-4),198.0(s,C-7),27.2(q,C-8)。以上数据与文献^[11]基本符合,可以确定化合物**9**为对羟基苯乙酮。

化合物10 淡黄色晶体,¹H NMR(400 MHz, Acetone-d₆)δ_H:5.36(dd,J=2.9,12.9 Hz,1H,H-2),2.69(dd,J=2.9,17.4 Hz,2H,H-3α,H-3β),5.91(d,J=2.1 Hz,1H,H-6),5.93(d,J=2.1 Hz,1H,H-8),7.01(s,1H,H-2'),6.84(s,2H,H-5',H-6')。¹³C NMR(100 MHz, Acetone-d6)δ_C:79.9(d,C-2),43.4(t,C-3),197.3(s,C-4),165.1(s,C-5),96.7(d,C-6),167.7(s,C-7),95.8(d,C-8),164.8(s,C-9),103.8(s,C-10),131.2(s,C-1'),114.6(d,C-2'),146.1(s,C-3'),146.5(s,C-4'),115.9(d,C-5'),119.0(d,C-6')。与文献^[12]对照,其波谱数据基本吻合,可以确定化合物**10**为圣草素。

参考文献

1 Ito H, Muranaka T, Mori K, et al. Ichthyotoxic phloroglucinol

derivatives from dryopteris fragrans and their anti-tumor promoting activity. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48:1190-1195.

- 2 LI B(李博), Zhu JF(朱俊访), Zou ZJ(邹忠杰), et al. Studies on the chemical constituents of dryopteris fragrans. *J Chin Med Mater*(中药材), 2009, 32:1232-1233.
- 3 Wang L, Meng FY, Lin CW, et al. (E)-Methyl 3-(3,4-dihydroxy-phenyl) acrylate. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, 2011, 67:354.
- 4 Daquino C, Rescifina A, Spatafora C, et al. Biomimetic synthesis of natural and unnatural lignans by oxidative coupling of caffeic esters. *Europ J Organ Chem*, 2009, 36:6289-6300.
- 5 Pan J, Zhang S, Yan L, et al. Separation of flavanone enantiomers and flavanone glucoside diastereomers from *Balanophora involucrata* Hook. f. by capillary electrophoresis and reversed-phase high-performance liquid chromatography on a C₁₈ column. *J Chromatogr A*, 2008, 1185:117-129.
- 6 Morgan KR, Newman RH. Principal values of Carbon-13 NMR chemical shift tensors for a collection of substituted benzenes. *American Chem Society*, 1990, 112:4-7.
- 7 Alonso E, Ramo'n DJ, Yus M. Simple Synthesis of 5-Substituted Resorcinols: A revisited family of interesting bioactive molecules. *J Organ Chem*, 1997, 62:417-421.
- 8 Yamamoto M, Akita T, Koyama Y, et al. Euodianosides A-G: megastigmane glucosides from leaves of *Euodia meliaeefolia*. *Phytochemistry*, 2008, 69:1586-1596.
- 9 Liu MT(刘明韬), Han ZC(韩志超), Zhang Z(章漳), et al. Study on the chemical constituents of *Gentiana scabra* Bge. *J Shenyang Pharm Univ*(沈阳药科大学学报), 2005, 22:103-104.
- 10 Tao HM(陶华明), Wang LS(王隶书), Zhao DQ(赵大庆), et al. Phenolic compounds from roots of *Asparagus filicinus*. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2011, 42:2181-2185.
- 11 Li YS(李云森), Luo SD(罗士德), Zhang M(张勉), et al. Constituents of *Ligularia vellerea* (Franch) Hand-Mazz. *Chin J Chin Mat Med*(中国中药杂志), 2001, 26:835-837.
- 12 Garo E, Maillard M, Antus S, et al. Five flavans from mariscus psilostachys. *Phytochemistry*, 1996, 43:1265-1269.