

## 穗枝赤齿藓的化学成分研究

高立东, 陈思雨, 张嘉玮, 柳春梅\*

农业部都市农业(北方)重点实验室, 北京农学院, 北京 102206

**摘要:** 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 及中压制备液相色谱等分离方法从穗枝赤齿藓提取物中获得 6 个化合物, 根据化合物的理化性质和波谱数据分别鉴定为: Loliolide(1)、dia-aurantimide benzoate(2)、齐墩果烷-13(18)-烯(3)、豆甾-4-烯-3-酮(4)、 $\beta$ -谷甾醇(5)和对羟基苯甲醛(6)。所有均为首次从该属苔藓中分离得到。

**关键词:** 苔藓; 穗枝赤齿藓; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.S.005

Chemical Constituents of *Erythrodontium julaceum*

GAO Li-dong, CHEN Si-yu, ZHANG Jia-wei, LIU Chun-mei\*

Key Laboratory of Urban Agriculture (North) Ministry of Agriculture, Beijing 102206, China

**Abstract:** Six chemical constituents were isolated from the extract of *Erythrodontium julaceum* by silica gel column chromatography, reverse silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography and MPLC. These compounds were identified as loliolide (1), dia-aurantimide benzoate (2), olean-13(18)-ene (3), stigmast-4-ene-3-one (4),  $\beta$ -sitosterol (5), and *p*-hydroxybenzaldehyde (6) on the basis of the spectral analysis and chemical evidence. All the compounds were isolated from the genus *Erythrodontium* for the first time.

**Key words:** bryophytes; *Erythrodontium julaceum*; chemical constituents; structural identification

绢藓科是侧蒴藓类双齿亚类重要的科之一, 在系统演化上与棉藓科 Plagiotheciaceae、锦藓科 Sematophyllaceae 和灰藓科 Hypnaceae 有密切的关系, 该科广泛分布于南、北半球所有的国家和地区, 共含 4 属, 即赤齿藓属 (*Erythrodontium*)、绢藓属 (*Entodon*)、耳叶绢藓属 (*Pylaisiobryum*) 和麦氏绢藓属 (*Mesonodon*)<sup>[1]</sup>。目前对绢藓科的研究主要集中在绢藓属的地理分布、分类等方面<sup>[2-4]</sup>, 代谢产物研究甚少。穗枝赤齿藓 (*Erythrodontium julaceum*) 系绢藓科 (Entodontaceae) 赤齿藓属 (*Erythrodontium*) 石漠化区域常见石生藓类, 该苔藓植株纤细或较粗短, 多硬挺, 往往大片平铺或交织生长, 绿色或黄绿色, 具光泽<sup>[5]</sup>。绢藓科赤齿藓属苔藓植物的研究主要集中在苔藓同位素生物示踪领域<sup>[6]</sup>, 未见化学成分的报道。本文对赤齿藓属穗枝赤齿藓的化学成分首次进行了系统地行分离纯化和结构鉴定, 从中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为: Loliolide(1)、dia-auran-

timide benzoate(2)、齐墩果烷-13(18)-烯(3)、豆甾-4-烯-3-酮(4)、 $\beta$ -谷甾醇(5)和对羟基苯甲醛(6)。其中化合 1~6 为首次从该属苔藓中分离得到。

## 1 仪器与材料

核磁共振用 Bruker Ascend 400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; MS 谱在 Agilent Technologies 6120 质谱仪上测定; 中压制备色谱采用瑞典 Biotage 公司的色谱仪 (SP1-B2B0); Sephadex LH-20 为 GE 公司产品; ODS(20~45  $\mu$ m) 为 GE 公司产品; 薄层色谱 GF<sub>254</sub> 和柱色谱硅胶(300~400 目) 均为青岛海洋化工厂产品; MCI 树脂为日本三菱化学生产。

穗枝赤齿藓于 2005 年 7 月采集于浙江省临安天目山, 经华东师范大学朱瑞良教师鉴定为

穗枝赤齿藓 (*Erythrodontium julaceum*), 凭证标本 (SBYM200501) 存放于北京农学院农业部都市农业(北方)重点实验室。

## 2 提取与分离

穗枝赤齿藓(170 g) 粉碎后, 用丙酮室温提取三次, 每次 7 d, 减压浓缩, 得丙酮浸膏 4 g。将浸膏经

收稿日期: 2015-11-30

接受日期: 2016-05-05

基金项目: 2016 年北京农学院校级协同创新建设项目; 北京农学院农业生物制品与种业中关村开放实验室 2015 年度开放课题

\* 通讯作者 Tel: 86-10-80797308; E-mail: liuchunm03@hotmail.com

MCI 柱脱色素后,经中压硅胶柱色谱( $v/v$ ,石油醚-丙酮,10:1~1:1),梯度洗脱,获得三个部分(Fr. 1~3)。Fr. 1 经硅胶柱层析分为6个部分(Fr. 1.1~Fr. 1.6)。Fr. 1.1 经反复硅胶柱层析,获得化合物2和3。Fr. 1.2 经凝胶柱 Sephadex LH-20( $v/v$ ,氯仿-甲醇=1:1),再经过制备薄层层析硅胶,得到化合物1和4。Fr. 1.4 经 ODS 中压柱层析( $v/v$ ,甲醇-水,10:1~3:1)梯度洗脱得化合物5。Fr. 3 经凝胶柱 Sephadex LH-20( $v/v$ ,氯仿-甲醇1:1),经硅胶柱层析( $v/v$ ,氯仿-丙酮4:1~2:1)获得化合物6。

### 3 结构鉴定

**化合物 1** 白色针状晶体;ES-API ( $m/z$ ):197 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>;结合 NMR 和 MS 数据推断分子式为  $C_{11}H_{16}O_3$ ; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ :5.69 (1H, s, H-7), 4.34 (1H, m, H-3), 2.49 (1H, dd,  $J = 12.0, 2.8$  Hz, H-4b), 2.00 (1H, dd,  $J = 14.2, 2.4$  Hz, H-2b), 1.79 (3H, s, H-11), 1.77 (1H, dd,  $J = 12.0, 3.6$  Hz, H-4a), 1.52 (1H, dd,  $J = 14.2, 3.6$  Hz, H-2a), 1.48 (3H, s, H-10), 1.28 (3H, s, H-9); <sup>13</sup>C NMR ( $CDCl_3$ , 100MHz)  $\delta$ :182.8 (C-6), 172.1 (C-8), 112.7 (C-7), 86.9 (C-5), 66.6 (C-3), 47.4 (C-2), 45.5 (C-4), 35.9 (C-5), 30.6 (C-9), 36.9 (C-11), 26.4 (C-10)。以上数据与文献报道<sup>[7]</sup>基本一致,故鉴定为 Loliolide。

**化合物 2** 白色粉末,ES-API ( $m/z$ ):507 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>。结合 NMR 和 MS 数据推断分子式为  $C_{32}H_{30}N_2O_4$ ;碳谱显示该化合物含有四个苯环  $\delta$ :136.7 (C-I<sup>i</sup>), 136.6 (C-I<sup>ii</sup>), 133.7 (C-I<sup>iii</sup>), 133.1 (C-I<sup>iv</sup>), 131.7 (C-4<sup>i</sup>; C-4<sup>iv</sup>), 126.9 (C-4<sup>ii</sup>, C-4<sup>iii</sup>), 129.7, 129.4, 129.2, 128.7, 128.6, 128.4, 127.0;三个酯基信号  $\delta$ :170.5 (C-3), 166.4 (C-5) 和 167.2 (C-8);两个与 N 原子相连的碳信号  $\delta$ :64.8 (C-1) 和 55.0 (C-4);其它饱和碳信号  $\delta$ :49.9 (C-2), 38.3 (C-6), 37.4 (C-7)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ :7.83 (1H, dd,  $J = 7.0, 1.4$  Hz,  $H_0$ ), 7.56 (1H, m,  $H_0$ ), 7.52-7.26 (6H, br. m., 苯环氢信号), 7.16-6.98 (10H, br. m., 苯环氢信号), 6.67 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, 苯环氢信号), 6.58 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, 苯环氢信号), 4.92 (1H, dd,  $J = 10.4, 8.0$  Hz), 4.62 (1H, m), 4.52 (1H, dd,  $J = 11.6, 4.0$  Hz), 4.03 (dd,  $J = 11.6, 4.0$ ), 3.29 (1H, dd,  $J = 14.0, 8.4$  Hz), 3.21 (1H, dd,  $J = 14.0, 8.4$  Hz), 3.00 (1H,

dd,  $J = 14.0, 8.4$  Hz), 2.88 (1H, dd,  $J = 14.0, 8.4$  Hz)。以上数据与文献报道<sup>[8]</sup>一致,故鉴定为 diaurantimide benzoate。

**化合物 3** 白色粉末,ES-API ( $m/z$ ):411 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>;结合 NMR 和 MS 数据推断分子式为  $C_{30}H_{50}$ ;碳谱和 DEPT 显示存在 8 个甲基信号  $\delta$ :33.5 (C-23), 21.7 (C-24), 16.1 (C-25), 17.9 (C-26), 21.4 (C-27), 23.8 (C-28), 24.1 (C-29), 32.3 (C-30);两个 CH 信号  $\delta$ :56.7 (C-5) 和 50.8 (C-9);一个双键信号  $\delta$ :132.9 (C-18) 和 134.6 (C-13);12 个  $CH_2$  信号  $\delta$ :40.4 (C-1), 18.7 (C-2), 42.1 (C-3), 18.7 (C-6), 34.8 (C-7), 21.7 (C-11), 25.5 (C-12), 26.5 (C-15), 39.4 (C-16), 38.7 (C-19), 35.5 (C-21) 和 36.9 (C-22);6 个 C 信号  $\delta$ :33.3 (C-4), 41.2 (C-8), 37.6 (C-10), 44.7 (C-14), 34.6 (C-17) 和 33.3 (C-20)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) ( $\delta$ ):0.86 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-24), 0.95 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-26), 1.17 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-28), 0.70 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, s, H-30)。以上数据与文献报道<sup>[9]</sup>一致,故鉴定为齐墩果烷-13(18)-烯。

**化合物 4** 白色晶体,  $C_{29}H_{48}O$ 。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ :5.72 (1H, s, H-4), 1.18 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-21), 0.86 (3H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-29), 0.84 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-27), 0.82 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-26), 0.71 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ) ( $\delta$ ):7.0 (C-1), 34.2 (C-2), 199.7 (C-3), 123.7 (C-4), 171.5 (C-5), 38.5 (C-7), 29.7 (C-8), 53.6 (C-9), 37.9 (C-10), 20.9 (C-11), 39.6 (C-12), 42.5 (C-13), 55.8 (C-14), 24.1 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 11.9 (C-18), 19.7 (C-19), 36.0 (C-20), 18.7 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.7 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道<sup>[10]</sup>一致,故鉴定为豆甾-4-烯-3-酮。

**化合物 5** 无色针状结晶, mp. 139~140 °C, 5% 硫酸-乙醇溶液显紫红色。薄层检测  $R_f$  值在多种展开体系中与  $\beta$ -谷甾醇标准样品<sup>[11]</sup>相同,显色一致,混合熔点不下降,从而确定化合物6为  $\beta$ -谷甾醇。

**化合物 6** 无定形粉末;<sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz) 显示对位取代的苯环信号  $\delta$ :7.82 (2H, d,  $J =$

6.0 Hz, H-2, H-6), 7.02 (2H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-3, H-5); 醛基氢信号  $\delta$ : 9.88 (s)。 $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) ( $\delta$ : 124.9 (C-1), 132.3 (C-2), 116.0 (C-3), 162.7 (C-4), 116.0 (C-5), 132.8 (C-6), 191.8 (C-7)。以上数据与文献报道<sup>[12]</sup>一致, 故鉴定为对羟基苯甲醛。

**致谢:** 感谢华东师范大学朱瑞良教授提供的实验材料, 鉴定该苔藓为穗枝赤齿藓。

#### 参考文献

- Mizushima U. Japanese Entodontaceae. *J Hattori Botanic Lab*, 1960, 22: 91-158.
- Zhao JC (赵建成), Li L (李琳), Wang XR (王晓蕊). A preliminary study on the taxonomy and distribution of Entodon in Hebei Province, China. *Bull Botanic Res (植物研究)*, 2004, 24(2): 227-235.
- Wang YF (王幼芳), Sun SY (孙世勇), Hu RL (胡人亮). Distribution of Chinese entodon (Entodontaceae, Musci). *Guizhou Sci (贵州科学)*, 2001, 19(4): 27-30.
- Joshi PK, Pant AK, Mathela CS. Essential oil composition of *Entodon plicatus*. *J Med Aromatic Plant Sci*, 2004, 26: 503-504.
- Chen BJ (陈邦杰), Wan ZL (万宗玲), Gao Q (高谦), et al. Genera Muscorum Sinicorum (中国藓类植物属志). Beijing: Science Press, 1978.
- Liu XY, Koba K, Liu CQ, et al. Pitfalls and new mechanisms in moss isotope biomonitoring of atmospheric nitrogen deposition. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 12557-12566.
- Naomasa O, Katsutoshi S, Mitsuru N, et al. Immunosuppressive activity of a monoterpene from *Eucommia ulmoides*. *Phytochemistry*, 1994, 37(1): 281-286.
- Abanerji A, Ray R, Bandyopadhyay D, et al. Structure and synthesis of aurantiamide benzoate-A modified dipeptide. *Ind J Chem*, 1993, 32B: 776-778.
- Hiroyuki A, Yoko A, Hideki S, et al. NMR spectra of triterpenoids. III. oleanenes and migrated oleanenes. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(2): 198-203.
- Zhang Y (张瑶), Tao MH (陶美华), Chen YC (陈玉婵), et al. Isolation and identification of secondary metabolites from the solid culture of endophytic fungal strain *Botryosphaeria rhodina* A13 from *Aquilaria sinensis*. *Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发)*, 2015, 27: 799-803.
- Greca MD, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia*. *J Nat Prod*, 1990, 53: 1430-1435.
- Jia JM, Tao HH, Feng BM. Cordyceamides A and B from the culture liquid of *Cordyceps sinensis*. *Chem Pharm Bull*, 2009, 57(1): 99-101.
- Zhao AH (赵爱华), Yang LC (杨丽川), Liu G (刘光), et al. Studies on the chemical constituents in the barks of *Pseudostreblus indica*. *Chin Pharm J (中国药学杂志)*, 1999, 34: 368-369.
- Wei XL (魏秀丽), Liang JY (梁敬钰). Chemical study on the root barks of *Lycium Chinese* Mill. *J China Pharm Univ (中国药科大学学报)*, 2002, 33: 271-273.
- Yu DQ (于德泉), Yang JS (杨峻山). Analytical Chemistry Handbook. Beijing: Chemical Industry Press, 1999. Vol 7, 452.
- Gong YH (龚运淮), Ding LS (丁立生).  $^{13}\text{C}$  NMR Analysis of Natural Products. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2005. 594.
- Kuster RW, Bernardo RR, Da Silva AJR, et al. Prenylated flavonoids, monoterpene furanocoumarins and other constituents from the twigs of *Dorstenia elliptica* (Moraceae). *Phytochemistry*, 1994, 65: 221-223.
- Oleszek W, Price KR, Colquhoun IJ, et al. Isolation and identification of alfalfa (*Medicago sativa* L.) Root Saponins: Their activity in relation to a fungal bioassay. *J Agric Food Chem*, 1990, 38: 1810-1817.
- Wang Q (王琼), Wang Z (王真). Chemical constituents of *Dolichos falcata*. *J Yunnan Univ (云南大学学报)* 2011, 33: 583-585.

(上接第 14 页)