

表 1 化合物Ⅸ~Ⅺ的¹³C-NMR数据(pyridine-d₅)

Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds Ⅸ-Ⅺ (pyridine-d₅)

C 位	Ⅸ	X	Ⅺ	C 位	Ⅸ	X	Ⅺ
1	38.5	38.7	38.4	GlcA			
2	26.4	26.4	26.6	1	105.4	105.2	105.3
3	91.1	89.8	91.1	2	78.5	79.1	78.5
4	43.8	39.6	43.8	3	76.7	76.5	77.6
5	56	55.8	55.9	4	73.9	73.5	73.9
6	18.9	18.4	18.4	5	77.6	77.3	77.6
7	33.3	33.2	32.9	6	172.3	172.7	172.3
8	39.9	40	39.7	Gal			
9	47.8	47.8	47.8	1	101.7	102.6	101.8
10	36.4	36.7	36.4	2	77.7	78.7	78.5
11	24	23.7	23.9	3	76.3	76.2	76.4
12	122.3	122.4	122.7	4	71.2	70.4	71.2
13	144.8	144.7	141.8	5	76.5	76.2	76.7
14	42.3	42.3	41.9	6	61.5	61.8	61.6
15	26.4	26.4	26.6	Rha			
16	28.6	28.6	27.3	1	102.4	102.6	102.4
17	38	38	47.6	2	72.4	72.3	72.4
18	45.2	45.2	47.6	3	72.7	72.6	72.7
19	46.7	46.6	46.6	4	74.3	74.2	74.2
20	30.9	30.8	34	5	69.4	69.4	69.5
21	42.3	42.3	50.9	6	18.9	18.9	18.9
22	75.5	75.5	215.6				
23	23	28.6	22.9				
24	63.6	16.7	63.5				
25	15.8	15.6	15.7				
26	17	17.1	16.6				
27	25.7	25.7	25.4				
28	21.2	21.1	20.9				
29	33.3	33.1	31.8				
30	28.6	28.4	25.4				

gal H-1), 6.30(1H, s, rha H-1)。¹³C-NMR数据见表 1。对比其氢谱及碳谱数据与文献报道的 kaikas-

aponin Ⅲ 基本一致^[7]。

化合物Ⅺ: 白色无定型粉末。ESI *m/z*: 941 [M+H]⁺, ¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅) δ: 0.66, 0.83, 0.83, 0.94, 1.15, 1.28, 1.41 (各 3H, s, 7 个角甲基), 1.75(3H, d, *J*=5.4 Hz, rha-CH₃), 5.22 (1H, s, H-12), 5.78 (1H, d, *J*=7.2 Hz, gal H-1), 6.27(1H, s, rah H-1)。¹³C-NMR数据见表 1。对比其氢谱及碳谱数据与文献报道的 dehydrosayasaponin I 基本一致^[7]。

References:

- [1] China Pharmaceutical University. *Thesaurus of Chinese Materia Medica* (中药辞海) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1996.
- [2] Lu W J, Tian X Y, Chen J Y, *et al.* Study on the chemical constituents in *Abrus mollis* [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药科学杂志), 2003, 18(6): 406-408.
- [3] Lu W J, Chen J Y, Wei H, *et al.* Isoflavones from *Abrus mollis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35 (12): 1331-1333.
- [4] Yang L L, Yen K Y, Chohachi K, *et al.* Antihepatotoxic principles of *Wedelia chinensis* herbs [J]. *Planta Med*, 1986, 52: 499-500.
- [5] Saha M M, Mallik U K, Mallik A K. A chromenoflavanone and two caffeic esters from *Pongamia glabra* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(11): 3834-3836.
- [6] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, *et al.* Oleanderol, a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51: 229-233.
- [7] Miyao H, Sakai Y, Takeshita T, *et al.* Triterpene saponins from *Abrus cantiniensis* (Leguminosae) I. Isolation and characterization of four new saponins and a new sapogenol [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(6): 1222-1227.

硬指叶苔化学成分的研究

马 斌^{1,2}, 姜红祥², 孔令义^{1*}

(1. 中国药科大学中药学院, 江苏 南京 210038; 2. 山东大学药学院, 山东 济南 250012)

摘 要:目的 对硬指叶苔 *Lepidozia vitrea* 的醇提物和水提物的化学成分进行研究, 从中寻找生物活性成分。方法 采用柱色谱方法进行化合物分离, 通过波谱方法确定化合物结构。结果 从其乙醇提取物中分离得到植物醇(I)、7-羟基去氢白菖烯(II)、瑞香内酯(III)、胡萝卜苷(IV); 从其水提取物中分离得到两个多元醇类化合物, 分别是 *D*-glycero-*d*-galacto-heptitol(V)、*D*-erythro-*L*-galacto-octitol(W)。结论 6 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 苔藓; 硬指叶苔; 7-羟基去氢白菖烯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)05-0660-03

收稿日期: 2005-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30271537)

* 通讯作者 孔令义 Tel: (025)85391289 E-mail: lykong@jlonline.com

Chemical constituents of *Lepidozia vitrea*MA Bin^{1,2}, LOU Hong-xiang², KONG Ling-yi¹

(1. School of Chinese Materia Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Shandong University, Jinan 250012, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from alcohol extract and water extract in *Lepidozia vitrea* in order to find out their bioactive compounds. **Methods** The chemical constituents were isolated by various column chromatographic methods and the structures of the compounds were elucidated by spectral analysis. **Results** Six compounds were obtained and their structures were identified as phytol (I), 7-hydroxycalamenene (II), daphnetin (III), and daucosterol (IV) from the alcohol extract, *D*-glycero-*D*-galacto-heptitol (V) and *D*-erythro-*L*-galacto-octitol (VI) from the water extract. **Conclusion** Compounds I – VI are isolated from this plant for the first time.

Key words: liverwort Steph.; *Lepidozia vitrea*; 7-hydroxycalamenene

苔藓植物是一群小型的多细胞的绿色植物,多生于阴湿的环境中。植物体的内部构造简单,较高级的种类有假根和类似茎、叶的分化,有类似输导组织的细胞群。对其化学成分的研究表明苔藓类植物中含有丰富的萜类、酚类化合物^[1,2],有些化合物具有抗微生物、细胞毒等生物活性^[3]。苔藓植物用于医药方面古今已有许多记载,《名医别录》、《嘉佑本草》、《本草纲目》等著作中均有记载^[4]。

硬指叶苔 *Lepidozia vitrea* Steph. 采自我国广西壮族自治区十万大山地区,其脂溶性化学成分已有报道^[5],因此对其 95% 乙醇提取物和水提取物的化学成分进行了研究。从其乙醇提取物中分离得到植物醇(I)、7-羟基去氢白菖烯(II)、瑞香内酯(III)、胡萝卜苷(IV);从其水提取物中分离得到两个多元醇类化合物,分别是 *D*-glycero-*D*-galacto-heptitol (V)、*D*-erythro-*L*-galacto-octitol (VI),结构见图 1。

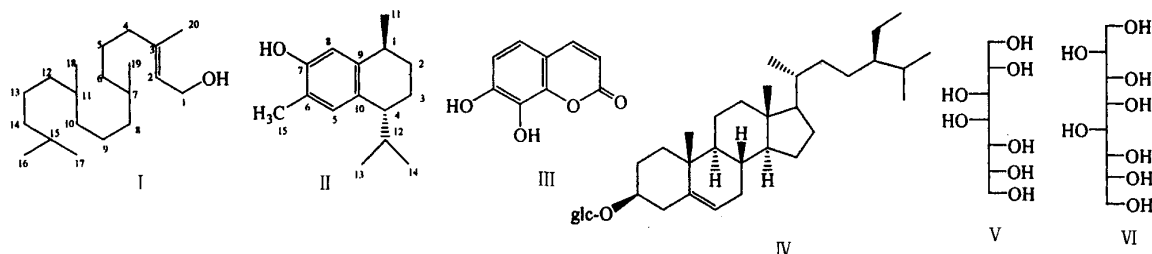


图 1 化合物 I ~ VI 的结构

Fig. 1 Structures of compounds I – VI

1 实验部分

1.1 材料和仪器:熔点用 X-6 型显微熔点测定仪测定,核磁共振谱用 Bruker Avance 600 型和 Bruker DRX 500 型核磁共振波谱仪测定,TMS 为内标。柱色谱硅胶(200~300 目)及高效硅胶薄层板均为青岛海洋化工厂产品,Sephadex LH-20、HW 40 凝胶柱色谱用 Pharmacia Biotek 公司产品,所用试剂均为分析纯。

原植物采自广西壮族自治区上思县十万大山林场,经华东师范大学生命科学院朱瑞良教授鉴定为硬指叶苔 *L. vitrea*,标本保存于山东大学药学院天然药物化学教研室。

1.2 提取与分离:硬指叶苔 1.1 kg,阴凉处晾干,过筛,分别加入 10、8、6 倍量乙醚冷浸 3 次,滤过,滤

液低温浓缩;残渣晾干后加入 10、8、6 倍量 95% 乙醇冷浸 3 次,滤过,减压浓缩滤液,得到乙醇提取物 35 g;残渣晾干后加入 10、8 倍量水冷浸 2 次,抽滤,滤液减压浓缩,得到水提取物 70 g。乙醇提取物经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇梯度洗脱)、Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1 洗脱)得到化合物 I (22.5 mg)、II (12.1 mg)、III (17.7 mg)、IV (8.2 mg);水提取物经 HW 40 柱色谱(甲醇-水梯度洗脱)、Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇洗脱)得到化合物 V (120.5 mg)、VI (36.1 mg)。

2 结构鉴定

化合物 I:无色油状物,分子式 $C_{20}H_{40}O$ 。

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 4.16 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-1), 5.52 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-2), 2.01 (2H,

m, H-4), 1.44 (2H, m, H-5), 1.17 (2H, m, H-6), 1.40 (1H, m, H-7), 1.17 (2H, m, H-8), 1.16 (2H, m, H-9), 1.17 (2H, m, H-10), 1.40 (1H, m, H-11), 1.17 (2H, m, H-12), 1.28 (2H, m, H-13), 1.16 (2H, m, H-14), 1.53 (1H, m, H-15), 0.88 (6H, d, $J=7.2$ Hz, H-16, 17), 0.85 (6H, d, $J=7.2$ Hz, H-18, 19), 1.68 (3H, s, H-20)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) 59.60 (C-1), 123.32 (C-2), 140.44 (C-3), 40.06 (C-4), 25.33 (C-5), 36.86 (C-6), 32.98 (C-7), 37.55 (C-8), 24.65 (C-9), 37.62 (C-10), 32.88 (C-11), 37.48 (C-12), 24.97 (C-13), 39.56 (C-14), 28.16 (C-15), 22.88, 22.79 (C-16, 17), 19.93, 19.89 (C-18, 19), 16.35 (C-20); ESI-MS m/z 297 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。以上数据与文献值^[6]完全一致, 可以确定化合物 I 为植物醇。

化合物 II: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 6.96 (1H, s, H-5), 6.67 (1H, s, H-8), 2.73 (1H, m, H-1), 2.65 (1H, m, H-4), 2.21 (3H, s, H-15), 2.18 (1H, m, H-12), 1.94 (2H, m, H-2/3), 1.82 (2H, m, H-2/3), 1.25 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-11), 0.99 (3H, d, $J=6.6$ Hz)/0.70 (3H, d, $J=6.6$ Hz) (H-13/14)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) 151.1 (C-7), 142.3 (C-8), 132.4 (C-9), 130.7 (C-10), 120.4 (C-5), 113.1 (C-6), 43.4 (C-4), 32.7 (C-1), 31.9 (C-12), 30.9 (C-2), 22.5 (C-11), 21.8 (C-3), 21.4/17.3 (C-13/14), 15.5 (C-15)。ESI-MS m/z 219 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。以上数据与文献值^[7]完全一致, 可以确定化合物 II 为 7-羟基去氢白菖烯。

化合物 III: 白色针状结晶, mp 250~252 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.82 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 6.99 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 6.80 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6), 6.17 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 163.4 (C-2), 151.1 (C-7), 146.7 (C-4), 145.0 (C-9), 133.5 (C-8), 120.2 (C-5), 113.9 (C-10), 113.7 (C-6), 112.2 (C-

3)。以上数据与文献值^[8]完全一致, 可以确定化合物 III 为瑞香内酯。

化合物 IV: 白色无定形粉末。与胡萝卜苷对照品共薄层展开。R_f 值一致; 共熔测定, 熔点不下降, 可以确定化合物 IV 为胡萝卜苷。

化合物 V: 白色无定形粉末, mp 177~180 °C。 $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 150 MHz) δ : 73.5, 72.6, 71.6, 71.5, 70.6, 65.4, 65.3。以上数据与文献值^[9]完全一致, 可以确定化合物为 *D*-glycero-*D*-galacto-heptitol。

化合物 VI: 白色无定形粉末, mp 150~154 °C。 $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 150 MHz) δ : 73.7, 72.2, 71.3, 70.2, 69.2, 69.0, 63.4, 63.1。以上数据与文献值^[9]完全一致, 可以确定化合物为 *D*-erythro-*L*-galactitol。

References:

- [1] Asakawa Y. Chemosystematics of the Hepaticae [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(6): 623-669.
- [2] Wang X N, Lou H X. Phenolic compounds from bryophytes [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2004, 16(4): 353-358.
- [3] Zhang W, Lou H X. Progress in the studies on chemical constituents and bioactivities of mosses [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(6): 87-92.
- [4] Li X Q, Zhao J C, Li L, et al. The medicinal study development of bryophytes [J]. *Hebei Nor Univ: Nat Sci* (河南师范大学学报: 自然科学版), 2004, 28(6): 626-630.
- [5] Paula C, Koniga W A, Wu C L. Sesquiterpenoid constituents of the liverworts *Lepidozia fauriana* and *Lepidozia vitrea* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(5): 789-798.
- [6] Chen D C. $^{13}\text{C-NMR}$ and its application in chemistry of Chinese medicine herb (碳谱及其在中草药化学中的应用) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1991.
- [7] Nabeta K, Katayama K, Nakagawara S, et al. Sesquiterpenes of cadinane type from cultured cells of the liverwort *Heteroscyphus planus* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(1): 117-122.
- [8] Liu G F, Fu Y Q, Hou F F, et al. Studies on the chemical constituents of *Stellera chamaejasme* L [J]. *J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(12): 738-740.
- [9] Jorgensen M, Iversen E H, Paulsen A L, et al. Efficient synthesis of enantiopure conduritols by ring-closing metathesis [J]. *J Org Chem*, 2001, 66(13): 4630-4634.