

- [J]. J Chromatogr, 1978, 160: 59-71.
- [5] Honda S, Suzuki S, Kakehi K. Analysis of the monosaccharide compositions of total non-dialyzable urinary glycoconjugates by the dithioacetal method [J]. J Chromatogr, 1981, 226: 341-350.
- [6] Needs P W, Selvendran R R. Avoiding oxidative degradation during sodium hydroxide/methyl iodide-mediated carbohydrate methylation in dimethyl sulfoxide [J]. Carbohydr Res, 1993, 245: 1-10.
- [7] Cur W W, Eskin M N A, Biliaderis C G, *et al.* NMR characterization of a 4-O-methyl- β -D-glucuronic acid-containing rhamnogalacturonan from yellow mustard (*Sinapis alba* L.) mucilage [J]. Carbohydr Res, 1996, 292: 173-183.
- [8] Pinto G L D, Martinez M, Mendoza J A, *et al.* Structural study of the polysaccharide isolated from *Spondias purpurea* gum exudate [J]. Carbohydr Res, 1996, 290: 97-103.
- [9] Pinto G L D, Maritza M, Corredor A L D, *et al.* Chemical and ^{13}C NMR studies of *Enterolobium cyclocarpum* gum and its degradation products [J]. Phytochemistry, 1994, 37: 1311-1315.
- [10] 方积年. C-13NMR 在多糖结构分析上的应用[J]. 国外药学 (抗生素分册), 1982, 3: 107-112.
- [11] Verbruggen M A, Spronk B A, Schols H A, *et al.* Structures of enzymically derived oligosaccharides from *sorghum* glucuronarabinoxylan [J]. Carbohydr Res, 1998, 306: 265-274.

盔瓣耳叶苔化学成分研究

李光耀, 娄红祥, 王浩^{*}
(山东大学药学院, 山东 济南 250012)

摘要:目的 研究耳叶苔科植物盔瓣耳叶苔 *Frullania muscicola* Steph. 的化学成分。方法 用硅胶、Sephadex LH-20 柱层析, 通过理化性质鉴定及光谱数据分析确定化合物的结构。结果 分离到 3 个甾体化合物和 4 个黄酮化合物, 分别鉴定为豆甾醇二十烷酸酯()、谷甾醇()、洋芹素-7, 4'-二甲醚()、黄芩素-6, 4'-二甲醚()、6-羟基木犀草素-6, 3'-二甲醚()、黄芩素-6-甲醚()和胡萝卜苷()。结论 化合物 为新化合物, 其余 6 个化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 盔瓣耳叶; 苔藓植物; 豆甾醇二十碳酸酯

中图分类号: R 284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)08-0678-04

Studies on chemical constituents of *Frullania muscicola*

LI Guang-yao, LOU Hong-xiang, WANG Hao
(School of Pharmacy, Shandong University, Jinan Shandong 250012, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of *Frullania muscicola* Steph. (Frullaniaceae). **Methods** Seven compounds were obtained from the petroleum ether extract of *F. muscicola* by repeated chromatography over silica gel and Sephadex LH-20. Their structures were identified by analysis of their spectral data and chemical reactions. **Results** Three steroids and four flavonoids had been isolated and their structures were identified as: stigmasterol arachidate (), sitosterol (), apigenin-7, 4'-dimethyl ethers (), scutellarin-6, 4'-dimethyl ethers (), 6-hydroxyluteolin-6, 3'-dimethyl ethers (), scutellarin-6-methyl ether (), and daucosterol (). **Conclusion** Compound I was new and the other six were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Frullania muscicola* Steph; bryophyte; stigmasterol arachidate

耳叶苔属植物为耳叶苔科含植物种较多的属, 全球约 800 余种, 以热带和亚热带分布为主, 个别种在温带亦有较广泛的分布^[1]。本属植物盔瓣耳叶苔体小, 红褐色或褐绿色, 平铺丛生于背阴岩面或树干上, 在我国大部分省份山区均有分布, 在泰山民间被称为石花, 捣碎后外敷, 可用于治疗流行性腮腺炎, 有抗菌消炎之功效。为开发我国苔藓资源, 从中寻找生物活

性成分, 我们对其化学成分进行了系统研究。从其石油醚部分分离鉴定出 7 种成分, 分别为豆甾醇二十烷酸酯()、谷甾醇()、洋芹素-7, 4'-二甲醚()、黄芩素-6, 4'-二甲醚()、6-羟基木犀草素-6, 3'-二甲醚()、黄芩素-6-甲醚()和胡萝卜苷()。其中化合物 为新天然产物, 其余 6 个化合物均为首次从该植物中分得。洋芹素, 黄芩素(6-羟基洋芹素) 以及 6-

收稿日期: 2000-10-22
基金项目: 国家自然科学基金资助课题 No. 39600182
作者简介: 李光耀, 硕士研究生。现为中国科学院上海有机研究所博士研究生。

羟基木犀草素等黄酮苷元的甲基醚共存于同一植物,说明这些化合物从生源上有密切的联系,并对该属植物的化学分类提供一定的参考价值。

化合物 : 白色片状结晶, 质谱给出分子离子峰 (m/z 706 M^+), 结合元素分析, 推定分子式为: $C_{49}H_{86}O_2$ 。IR: 1 741, 1 196 cm^{-1} 强峰显示酯基, NMR δ_H 1. 25 多个氢的强峰及 δ_C 28 ~ 30 区一组重叠的亚甲基信号提示脂肪链的存在; DEPT 谱除上述重叠的脂肪链亚甲基外, 给出 4 个季碳, 10 个次甲基, 7 个甲基和另外 9 个亚甲基; 1H NMR δ : 5. 02(1H, dd, $J=8.5, 16.0$ Hz), 5. 15(1H, dd, $J=8.5, 16.0$ Hz), 5. 37(1H, d, $J=4.2$ Hz) 及 ^{13}C NMR δ : 122. 6(d), 129. 3(d), 138. 3(d), 139. 7(s), 表明该化合物分子中含有两个双键, 分别为三取代和二取代, 由烯氢的偶合常数 $J=16.0$ Hz 可知该二取代双键为反式双键; 初步确定该化合物为一甾醇的长链脂肪酸酯。

EIMS 中的强碎片峰 m/z : 394(100) 及其由该碎片裂解产生的碎峰 m/z 379, 351, 255, 214, 145 等为分子中甾醇部分的碎片离子峰; 而 MS 中 m/z : 295 的碎片和由此产生的一系列减 28 和 14 的碎片峰为脂肪酸部分的碎片, 并推定该脂肪酸为二十烷酸, 由此确定该化合物为甾醇的二十烷酸酯。与已知化合物豆甾醇十六烷酸酯比较, IR, MS, NMR 数据基本一致^[2], 而最终确定该化合物结构为豆甾醇二十烷酸酯。

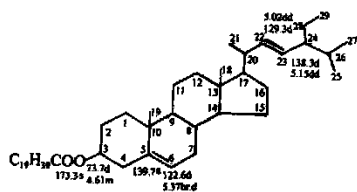


图 1 化合物 1 的化学结构式及主要 1H , ^{13}C NMR 信号归属

1 仪器与材料

熔点用 X4 型显微熔点测定仪(未校正), IR 谱用 PERKIN-ELMER 783 型红外分光光度计测定, UV 用 HITACHI U-2000 型紫外分光光度计, MS 用 ZAB-2F 型质谱仪, NMR 用 JEOL JNMG-400 型核磁共振仪; 层析及重结晶用试剂均为分析纯, 层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech) 由试剂公司代购; 植物材料采自泰山中天门、南天门及后石坞一带海拔 1 000 m 以上高山区, 经本校生药教研室温学森副教授鉴定为盔瓣耳叶苔 *Frullania musci-*

cola Steph.。

2 提取与分离

盔瓣耳叶苔自然干燥、除杂后, 粉碎得粗粉(1 700 g), 用乙醇回流提取 3 次, 每次约 4 h, 减压回收溶剂得浸膏 180 g。浸膏用温水混悬后, 用石油醚、乙醚、乙酸乙酯分别萃取得 3 个极性部位。石油醚部分(89 g)用硅胶柱层析(120 ~ 160 目, 10 cm × 18 cm), 石油醚-乙酸乙酯不同比例梯度洗脱, 分为 11 个部分。各部分反复用小硅胶柱(石油醚-乙酸乙酯, 苯-丙酮洗脱)和 Sephadex LH-20 ($CHCl_3$ -MeOH 1:1)反复处理, 最后得化合物 (Fr. 1, 100) 43 mg, (Fr. 3, 97-3) 139 mg, (Fr. 4, 97-3) 93 mg, (Fr. 5, 9-1) 35 mg, (Fr. 6, 8-2) 15 mg, (Fr. 6, 8-2) 12 mg, (Fr. 10, 5-5) 27 mg。

3 结构鉴定

化合物 : 豆甾醇二十烷酸酯, $C_{49}H_{86}O_2$, 元素分析: 实验值(%): C, 83. 06; H, 12. 21; O, 4. 51; 计算值(%): C, 83. 22; H, 12. 27; O, 4. 51; 白色片状结晶, mp 96 ~ 98 (n-hex); IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 2 916, 2 849, 1 741 (C=O), 1 463, 1 383, 1 368, 1 285, 1 267, 1 242, 1 221, 1 196, 1 178, 971, 961, 724; EI-MS m/z : 706, 676, 648, 620, 592, 394(100), 382, 351, 255, 145, 97, 83, 69, 57, 43; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 0. 70(3H, s, CH_3), 0. 79 ~ 0. 90(m, CH_3), 1. 02(3H, t, CH_3), 1. 25(m, CH_2), 1. 40 ~ 1. 70(m, CH_2), 5. 02(1H, dd, $J=8.5, 16.0$ Hz), 5. 15(1H, dd, $J=8.5, 16.0$ Hz), 5. 37(1H, d, $J=4.2$ Hz); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 173. 3(s, C-1), 139. 7(s, C-5), 138. 3(d, C-23), 129. 3(d, C-22), 122. 6(d, C-6), 73. 6(d, C-3), 56. 7(d, C-14), 55. 9(d, C-17), 51. 2(d, C-9), 50. 0(C-24), 42. 3(s, C-13), 40. 5(d, C-20), 39. 7(s), 39. 6(t, C-4), 38. 1(t, C-12), 37. 0(t, C-1), 36. 6(s, C-10), 34. 7(t, C-7), 31. 9(t, C-2; d, C-8; d, C-26), 29. 7 ~ 29. 1(t, CH_2), 28. 9(t, C-16), 27. 8(t, C-28), 25. 1(t), 22. 7(t, C-15), 21. 2(q, C-25), 21. 0(t, C-11; q, C-21), 19. 3(q, C-19), 14. 1(q, C-29), 12. 3(q, C-27), 12. 1(q, C-20), 11. 8(q, C-18)。

化合物 : 洋芹素-7, 4'-二甲醚, $C_{17}H_{14}O_5$, 黄色针晶; mp 171 ~ 172 ($CDCl_3$ -MeOH); IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3 698, 3 088, 3 050, 3 005, 2 989, 2 947, 2 845, 1 668, 1 607, 1 571, 1 510, 1 443, 1 384, 1 339, 1 315, 1 272, 1 196, 1 189, 1 163, 835, 575; EI-MS m/z : 298(100, M^+), 283(2), 279(10),

255(12), 227(2), 166(10, a⁺), 149(5), 137(7), 135(20), 133(20, b⁺), 117(8, b-15), 95(15), 89(13),

69(11); UVλ_{max}: 见表 1; ¹HNMR(400 Hz, CDCl₃)δ: 见表 2; ¹³CNMR(100 Hz, CDCl₃)δ 见表 3。

表 1 化合物 ~ 的 UV 光谱数据(λ_{max}: nm)

Diagnostic reagents								
MeOH	327.5	268.5	332.5	276.0	341.0	274.0	335.5	274.0
MeONa	292.5		368.0	275.0	402.5	337.0	392.5	326.0
					266.0		276.0	
AlCl ₃	379.0	340.5	352.0	301.5	366.0	283.5	356.5	301.0
	301.0	277.0			261.0			
AlCl ₃ + HCl	379.0	340.5	249.0	298.5	358.0	287.5	351.0	300.0
	301.0	278.0			261.0			
NaOAc	328.5	268.5	341.0	275.5	356.0	275.0	351.5	275.0
NaOAc+ H ₃ BO ₃	328.0	268.5	341.0	276.5	341.0	275.0	341.0	277.0

表 2 化合物 ~ 的¹HNMR 光谱数据(400 MHz, CDCl₃)

H				
2'	7.80 2H d J= 9.4 Hz	7.99 2H d J= 8.8 Hz	7.61 1H d J= 2.0 Hz	7.92 2H d J= 8.9 Hz
6'			7.59 1H dd J= 2.0, 8.0 Hz	
3'	6.74 2H d J= 9.4 Hz	7.10 2H d J= 8.8 Hz		7.00 2H d J= 8.9 Hz
5'			6.99 1H d J= 8.0 Hz	
3	6.54 1H s	6.66 1H s	6.68 1H s	6.62 1H s
8	6.44 1H d J= 2.3 Hz	6.62 1H s	6.61 1H s	6.61 1H s
6	6.33 1H d J= 2.3 Hz			
OCH ₃	3.86 3H s	3.89 3H s	3.98 3H s	
OCH ₃	3.85 3H s	3.84 3H s	3.86 3H s	3.84 3H s

表 3 化合物 ~ 的¹³CNMR 光谱数据
(100 MHz, CDCl₃)

C				
2	164.31	164.04	165.21	164.86
3	104.56	103.06	103.94	103.15
4	182.67	182.66	183.60	183.13
5	162.41	153.01	153.82	153.56
6	98.34	131.78	129.30	131.80
7	165.71	153.21	154.03	154.18
8	92.88	94.42	94.95	94.45
9	157.97	157.79	157.79	157.79
10	105.81	104.52	105.72	105.30
1'	123.79	123.26	123.55	122.68
2'	128.32	128.37	110.59	128.87
3'	114.77	114.71	149.00	116.43
4'	162.88	162.81	151.55	161.70
5'	114.77	114.71	116.43	116.43
6'	128.32	128.37	121.39	128.87
OCH ₃	56.07	60.00	60.76	60.30
OCH ₃	55.81	55.45	56.65	

化合物 : 黄芩素-6,4'-二甲醚, C₁₇H₁₄O₆, 黄色针晶, mp 223 ~ 224 (CDCl₃-MeOH); IR_ν_{max} (KBr) cm⁻¹: 3 331, 3 058, 3 017, 2 987, 2 845, 1 662, 1 606, 1 515, 1 473, 1 432, 1 358, 1 275, 1 250, 1 187, 1 080, 1 022, 832; EI-MS m/z: 314 (100, M⁺), 299(63, M⁺ - 15), 296(40, M⁺ - 18), 285(8), 271(40, M⁺ - 43), 167(15, a⁺ - 15), 133(25, b⁺ + 1), 118(7, b⁺ - 15), 89(10), 77(5), 69(70), 43(3); UVλ_{max}: 见表 1; ¹HNMR(400 Hz, CD-Cl₃)δ: 见表 2; ¹³CNMR(100 Hz, CDCl₃)δ 见表 3, 与已知化合物波谱数据^[5]比较确定该化合物结构。

化合物 : 6-羟基木犀草素-6,3'-二甲醚, C₁₇

H₁₄O₇, 黄色针晶, mp 232 ~ 234 (MeOH); IR_ν_{max} (KBr) cm⁻¹: 3 420, 3 087, 2 995, 2 968, 2 935, 1 662, 1 619, 1 577, 1 512, 1 494, 1 459, 1 431, 1 371, 1 304, 1 275, 1 211, 1 162, 846, 706; EI-MS m/z: 330(100, M⁺), 315(66, M⁺ - 15), 312(40, M⁺ - 18), 301(5), 287(37, M⁺ - 43), 167(18, a⁺ - 15), 149(20, b⁺ + 1), 139(15), 122(10), 105(8), 89(5), 77(3), 69(80), 43(7); UVλ_{max}: 见表 1; ¹HNMR(400 Hz, CDCl₃)δ: 见表 2; ¹³CNMR(100 Hz, CDCl₃)δ 见表 3, 与已知化合物 jacesilin^[5]基本一致。

化合物 : 黄芩素-6-二甲醚, C₁₆H₁₂O₆, 黄色粉末, mp 280 ~ 284 (MeOH); IR_ν_{max} (KBr) cm⁻¹: 3 337, 3 088, 3 020, 2 942, 2 837, 1 648, 1 610, 1 582, 1 560, 1 492, 1 371, 1 296, 1 286, 1 252, 1 178, 1 158, 1 111, 1 096, 829, 597, 569; EI-MS m/z: 300(92, M⁺), 285(52, M⁺ - 15), 282(35, M⁺ - 18), 270(10), 257(33, M⁺ - 43), 167(15, a⁺ - 15), 139(15), 119(24), 118(20, b⁺ - 15), 89(7), 69(100); UVλ_{max}: 见表 1; ¹HNMR(400 Hz, CD-Cl₃)δ: 见表 2; ¹³CNMR(100 Hz, CDCl₃)δ: 见表 3。

化合物 : β-谷甾醇, 无色针状结晶, mp 134 ~ 136 (MeOH), R_f 值, IR 均与已知化合物一致。

化合物 : 胡萝卜苷, 白色粉末, mp 304 ~ 309 (CDCl₃-MeOH), R_f 值, IR 均与已知化合物一致。

致谢: 植物种属由山东医科大学生药教研室温学森博士鉴定, 核磁共振波谱由军事医学科学院仪器测试中心田建广博士代测, 质谱由中国医学科学院药物研究所国家药物代谢中心测试, IR, UV 由本校中心实验室测试。

参考文献:

- [1] 赵遵田, 曹同. 山东苔藓植物志[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1998.
- [2] 王风强, 姜红祥. 无纹紫苔化学成分研究[J]. 药学学报, 2000, 35(8): 587-591.
- [3] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [4] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译. 黄酮体化合物鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [5] Angrawal P K. Studies in Organic Chemistry 39, Carbon-13 NMR of Flavonoids [M]. New York: Elsevier, 1989.

地涌金莲的化学成分

杨维力, 田军, 白冰如, 官家发, 亓生^{*}
(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 目的 研究地涌金莲 *Musella lasiocarpa* 全草中的化学成分。方法 用甲醇室温浸提, 溶剂萃取分段, 硅胶柱层析分离纯化, 波谱分析鉴定结构, 体外抑菌实验测试抗菌活性。结果 从该植物全草中分离出 4 个 phenylphenalenone 型化合物, 通过波谱分析将其分别鉴定为: 2-hydroxy-9-(4-hydroxyphenyl)-phenalen-1-one (), 2-methoxy-9-(4-hydroxyphenyl)-phenalen-1-one (), 2-hydroxy-9-phenylphenalen-1-one () 和 2-methoxy-9-phenylphenalen-1-one ()。抗菌实验表明, 化合物 对蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*) 的生长具有抑制作用。此外从该植物中还获得豆甾醇、豆甾醇葡萄糖苷和 1 个长链脂肪酸的混合物。结论 4 个 phenylphenalenone 型化合物为首次从该植物中分离得到。

关键词: 地涌金莲; phenylphenalenone; 抗菌活性

中图分类号: R 284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)08-0681-03

Chemical constituents of *Musella lasiocarpa*

YANG Wei-li, TIAN Jun, BAI Bing-tu, GUAN Jia-fa, DING Li-sheng

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu Sichuan 610041, China)

Key words: *Musella lasiocarpa* (Fr.) C. Y. Wu ex H. W. Li; phenylphenalenone; antibacterial activity

地涌金莲 *Musella lasiocarpa* (Fr.) C. Y. Wu ex H. W. Li 属于芭蕉科(Musaceae)地涌金莲属, 为我国特有的单种属植物, 主要分布于云南省中西部。其花可入药, 有收敛止血作用, 可用于治疗白带、红崩及大肠下血, 茎汁可用于解酒及草乌中毒^[1]。最近秦波等^[2,3]报道了昆明产该新鲜植物的挥发油成分和一些常见的化学成分。本文报道我们从重庆南川金佛山产该植物全草中分离和鉴定的 4 个 phenylphenalenone 类化合物, 它们均为首次从该植物中分离得到。文献报道这类化合物有的具有抗菌活性^[4], 我们对化合物 ~ 进行抗菌活性测试, 发现化合物 对蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*) 的生

长具有抑制作用。此外, 我们从该植物中还分离得到豆甾醇()、豆甾醇葡萄糖苷()以及长链脂肪酸的混合物()。

1 仪器及材料

NMR 用 Bruker AP-300 和 DRX-500 型仪测定, TMS 为内标。MS 用 VG Auto Spec-3000 型仪测定。薄层层析和柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。地涌金莲采自重庆南川金佛山, 由重庆市药物种植研究所刘正宇老师鉴定。

2 提取分离

取地涌金莲全草(干重 5.3 kg)粉碎, 于室温下用甲醇浸提 3 次, 合并提取液, 减压回收甲醇得浸膏

收稿日期: 2000-05-26

基金项目: 中国科学院生物科学与技术研究特别支持项目(STZ-97-3-08)

作者简介: 杨维力(1975-), 女, 四川省什邡县人, 2000 年 6 月获硕士学位, 现为中国科学院成都生物研究所实习研究员。E-mail: ywl335337@hotmail.com

* 联系人, Tel: (028)-5223843