

· 有效成分 ·

东亚绢藓化学成分研究

张 文¹, 娄红祥¹, 李光耀², 吴厚铭^{2*}

(1. 山东大学药学院 天然药物化学教研室, 山东 济南 250012; 2. 中国科学院上海有机化学研究所 生命有机国家重点实验室, 上海 200032)

摘要:目的 研究东亚绢藓 *Entodon okamurae* 的化学成分。方法 用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱及制备 TLC 对东亚绢藓的乙醇提取物进行分离纯化, 通过¹H NMR、¹³C NMR、DEPT、IR、MS 等波谱学方法对其分离产物进行结构鉴定。结果 分离得到了 9 个化合物, 分别确定为: 大萹酚 (chrysophanol, I)、大萹素甲醚 (physcion, II)、二十九烷-10-醇 (nonacosam n-10-ol, III)、dryocrassol (IV)、邻苯二甲酸异丁酯 (phthalic acid isodibutyl ester, V)、正十六烷醇 (*n*-hexadecanol, VI)、莪术醇 (curcumol, VII)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, VIII) 和 β-胡萝卜苷 (β-daucosterol, IX)。结论 上述化合物均系首次从该属植物中得到; 除 β-谷甾醇和 β-胡萝卜苷外, 其他化合物均为第一次从藓纲植物中分离得到。

关键词: 藓纲植物; 东亚绢藓; 萹醌; 倍半萜

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)07-0581-03

Studies on chemical constituents of *Entodon okamurae*ZHANG Wen¹, LOU Hong-xiang¹, LI Guang-yao², WU Hou-ming²

(1. School of Pharmacy, Shandong University, Jinan 250012, China; 2. State Key Laboratory of Bioorganic & Natural Product Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai 200032, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of *Entodon okamurae* Broth. **Methods** The ethanol extract of *E. okamurae* was isolated by silica gel column chromatography and Sephadex LH-20, and purified by preparative TLC; nine compounds were identified by ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT, IR and MS spectral data. **Results** Their structures were elucidated as chrysophanol (I), physcion (II), nonacosam n-10-ol (III), dryocrassol (IV), phthalic acid isodibutyl ester (V), *n*-hexadecanol (VI), curcumol (VII), β-sitosterol (VIII) and β-daucosterol (IX). **Conclusion** All the compounds are first isolated from *Entodon C. Müll.* and except β-sitosterol and β-daucosterol, others from the plants of Liverworts and Mosses for the first time.

Key words mosses plant; *Entodon okamurae* Broth.; anthraquinone; sesquiterpenoid

苔藓植物是植物界中一个独特门类, 在形态上介于藻菌植物和茎叶植物之间, 全球约有 23 000 种, 占世界植物总数的 5%^[1]。形态学上, 可分为苔纲 Liverworts (Hepatiace), 角苔纲 Hornworts (Anthocwora) 和藓纲 (真藓纲) Mosses (Mudci or Bryatae); 其分布广泛, 主要生长于阴暗潮湿处, 多呈附生形式, 在生长发育上有明显的世代交替^[2]。

苔藓植物具有不易腐烂, 不易霉变, 不被昆虫和一些小动物所侵害等特点。一些苔藓具有特殊的香气, 具有辛辣味或苦味, 有的能引起强烈的接触性皮

炎, 或表现出异生相克特性, 有意义的是在苔藓中尚未发现病毒。由以上现象可以推测, 苔藓植物中含有一些内源性生物活性物质作为自身保护剂, 来对抗外界的不利因素。

由于苔藓植物形体小, 混杂丛生, 难以鉴别和富集足够样品量进行研究, 仅有少量苔藓植物的化学成分被系统地研究。近年来随着分析技术的进步和组织培养的成功使苔藓植物化学成分的研究获得突破性进展, 从 80 年代后期出现了对苔藓植物的化学成分研究的大量报道; 而我国对苔藓植物的研究大

* 收稿日期: 2001-09-10

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (39600182)

* 山东大学九九级研究生

多集中在地理分布和植物分类方面,对其化学成分方面的报道非常少。为开发我国苔藓资源,寻找新的生物活性成分,我们已对盔瓣耳叶苔、无纹紫背苔、南亚瓦鳞苔和多苞裂萼苔等进行了研究,从中分离得到 24 个化合物,并对其中一些作了抗菌活性研究^[3,4]。本文对东亚绢藓的化学成分进行了研究,从中分离到 9 个化合物,根据其理化性质及光谱学数据分别鉴定为大黄酚、大黄素甲醚、二十九烷-10-醇、dryocrassol、邻苯二甲酸异丁酯、正十六烷醇、莪术醇、 β -谷甾醇和 β -胡萝卜苷。这些化合物均系首次从该属植物中得到;除 β -谷甾醇和 β -胡萝卜苷外,其他化合物均为第一次从藓纲植物中分离得到。

1 实验部分

1.1 材料与仪器: X4 型显微熔点测定仪(未校正), NICOLET NEXUS 470 FT-IR 型红外分光光度计, ZAB-2F 型质谱仪, INOVA-600 型核磁共振仪, ZFQ Φ -85A 旋转蒸发仪, WFH-203 三用紫外分光仪。

试剂: 95% 医用乙醇, 石油醚(60 $^{\circ}$ C~90 $^{\circ}$ C), 甲醇、乙醇、氯仿、乙酸乙酯、乙醚、丙酮、正己烷均为分析纯, 柱层析用硅胶(120~180, 200~300 目), 薄层用硅胶 G(10~40 μ m)(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20(Pharmacia Biotech)。

植物材料: 植物标本采自山东省淄博鲁山自然保护区海拔 1 000 m 以上的高山区, 经本校生药教研室温学森副教授鉴定为绢藓科绢藓属植物东亚绢藓 *Entodon okamurae* Broth.

1.2 提取和分离: 将东亚绢藓自然干燥, 去杂质称重(4 900 g), 用 95% 酒精回流、减压回收溶剂得浸膏。浸膏用温水混悬后, 用石油醚、乙酸乙酯分别萃取, 并分别减压浓缩得浸膏。石油醚部分(139 g)用 160 目硅胶拌样, 以硅胶柱层析(200~300 目), 不同比例的石油醚-丙酮梯度洗脱, 按 TLC 的监测情况将所得组分合并成不同部分, 再用薄层制备、硅胶柱层析和凝胶柱层析反复纯化, 从石油醚-丙酮(99:1)部分得化合物 I(40 mg)、II(28 mg)、III(58 mg)、V(3 mg)、VI(32 mg); 从石油醚-丙酮(97:3)部分得化合物 IV(12 mg)、VII(4 mg)、VIII(200 mg); 乙酸乙酯部分得化合物 IX(14 mg)。

2 结构鉴定

化合物 I 为黄色簇晶, mp 166.8 $^{\circ}$ C~168.5 $^{\circ}$ C (CHCl₃-Petro)。其 ¹H, ¹³CNMR 数据与文献报道完全一致^[5], 确定为大黄酚。这是首次从苔藓植物中得到蒽醌化合物。

化合物 II 亦为黄色簇晶, mp 162 $^{\circ}$ C~165 $^{\circ}$ C (CHCl₃-Petro)。其 ¹H, ¹³CNMR 数据与文献报道^[6]完全吻合, 确定为大黄素甲醚。

化合物 III 为白色颗粒, mp 79 $^{\circ}$ C~80.2 $^{\circ}$ C (CHCl₃-Petro)。¹HNM R(CDCl₃, 600 MHz) δ 0.88(6H, t, 7.2 Hz, CH, H-1, 29), 3.58(1H, q, 4.8 Hz, H-10); ¹³CNMR(CDCl₃, 150 MHz) δ 14.1(C-1, C-29), 22.7(C-2, C-28), 25.7(C-8, C-12), 32.0(C-3, C-27), 37.6(C-9, C-11), 72.1(C-10)。其 ¹³CNMR 数据与理论计算值完全吻合^[7]。其 IR 及 EI-MS 数据与文献报道^[8,9]完全吻合, 确定为二十九烷-10-醇; 该化合物的 ¹³CNMR 数据为首次报道。

化合物 IV 为白色菊花样簇晶, mp 211.5 $^{\circ}$ C~213.4 $^{\circ}$ C (CHCl₃)。与已知化合物 dryocrassol 的 ¹³CNMR 比较, 数据基本一致^[10]; 确定为 dryocrassol, 即何柏烷-30-醇。

化合物 V 为红色放射状针晶。与已知化合物的 ¹³CNMR 数据^[11]比较完全一致, 确定为邻苯二甲酸二异丁酯。

化合物 VI 为白色颗粒, mp 74.7 $^{\circ}$ C~76.8 $^{\circ}$ C (Petro-CHCl₃)。与已知化合物的 EI-MS^[12,13]比较确定为正十六烷醇。

化合物 VII 为无色放射状针簇晶, mp 103.5 $^{\circ}$ C~104.8 $^{\circ}$ C (Petro-CHCl₃)。光谱数据与文献报道的 ¹³CNMR^[14]比较, 确定为莪术醇。这是首次从藓纲植物中得到愈创木烷类倍半萜化合物。

化合物 VIII 为无色针晶, mp(MeOH), 134.0 $^{\circ}$ C~136.0 $^{\circ}$ C, 其 Rf, IR 与标准化合物完全一致, 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 IX 为白色粉末, mp, 304.0 $^{\circ}$ C~309.0 $^{\circ}$ C, 其 Rf, IR 与标准化合物完全一致, 鉴定为 β -胡萝卜苷。

3 小结

3.1 绢藓科植物是藓纲植物家族中的重要成员, 但对绢藓科植物的研究几乎属于空白; 迄今为止, 只有赵建成等用 GC-MS 对厚角绢藓 *Entodon concinnus* (De Not.) Par. 中的挥发油成分作过分析, 从中发现了龙脑乙酸酯、苯甲醛、7-辛烯-4-醇及-1-辛烯-3-醇等化学成分^[15]。对于该科植物的系统研究尚属首次, 得到的 9 个化合物均系首次从该科植物中获得。除 β -谷甾醇和 β -胡萝卜苷外, 其它化合物均为第一次从藓纲植物中分离得到。其中, 二十九烷-10-醇的 ¹³CNMR 数据系首次报道; 并首次从藓纲植物中得到愈创木烷类倍半萜和具有蒽醌结构的化合物。

3.2 到目前为止,从藓纲植物中共分离出单体化合物 200余个,分为蒽类(单蒽、倍半蒽、二蒽、三蒽)、苯及肉桂酸衍生物、黄酮化合物(黄酮、异黄酮、双黄酮和三黄酮)、类脂及蒽醌衍生物。虽然,由于所研究植物分布的不同,从藓纲植物中共分离得到的化合物在数量上还远不及从苔纲植物中共分离得到的化合物,但在种类上并不比前者少,只是二者分布的密度不同而已。苔纲植物中的化合物以联苯结构为主,而藓纲植物中的化合物则以黄酮及其多聚物居多。

3.3 藓纲植物中富含活性有效成分,但就全球 14 000余种藓纲植物而言,得到系统研究的还不足总数的 2%。目前,我国的 3 340种苔藓植物中,已经应用于临床的仅 58种(其中苔类仅占 6种)^[14],即使如此,尚无人对其有效成分进行过研究,更谈不上阐明其作用机制。因此,开展对苔藓植物的研究具有十分重要的意义。

致谢:东亚绢藓植物的鉴定工作由本校生药学教研室温学森博士完成;IR的测定由本校中心实验室田进国老师及任健老师完成。

参考文献:

[1] 胡人亮. 苔藓植物学 [M]. 上海: 高等教育出版社, 1987.
 [2] Zinsmeister H D, Becker H, Eicher T. Moss, a source of biologically active natural products [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1991, 30(2): 130-147.

[3] 王凤强, 姜红祥. 无纹紫背台化学成分的研究 [J]. 药学学报, 2000, 35(8): 587-591.
 [4] 李光耀, 姜红祥. 盔瓣耳叶苔化学成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(8): 678-681.
 [5] 徐任生. 天然产物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
 [6] Sadtler research laboratories, division of bio-rad laboratories. Sadtler standard carbon-13NMR spectra [M]. 1994 N37701.
 [7] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
 [8] 畅行若, 王宏新, 周光治, 等. 秃疮花化学成分及组织形态研究 [J]. 药物分析杂志, 1982, 2(5): 273-277.
 [9] 罗士德, 吴少波. 水如意化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1982, 17(9): 699-701.
 [10] Kamaya R, Tanaka Y, Hiyama R, et al. Fem constituents triterpenoids isolated from the leaves of *Cheiropleuria bicuapis* [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(8): 2130-2132.
 [11] Sadtler research laboratories, division of bio-rad laboratories. Sadtler standard carbon-13NMR spectra U. S., 1979 N2883.
 [12] Sadtler research laboratories. Sadtler standard infrared grating spectra [M]. 1969 N 15263.
 [13] The Mass Spectrometry Data Centre, The Royal Society of Chemistry. Eight peak index of mass spectra [M]. 3rd ed, vol part 2.
 [14] 胡皆汉, 韩秀文, 杨振云. 温莪术抗肿瘤有效成分的¹³CNMR谱及其人工改性衍生物化学结构的确定 [J]. 波谱学杂志, 1986, 3(8): 241-248.
 [15] 赵建成, 宋启军, 王吉德. 几种藓类植物挥发油的初步分析 [J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 1998, 22(2): 254-256.
 [16] 衣艳君. 中国药用苔藓植物资源 [J]. 中草药, 2000, 31(8): 624-627.

祁连獐牙菜化学成分研究

潘莉¹, 张晓峰¹, 王明奎², 廖志新¹, 亓生^{2*}

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001; 2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 目的 研究祁连獐牙菜 *Swertia przewalskii* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱层析进行分离纯化, 通过波谱方法及化学关联进行结构鉴定。结果 分离纯化出 15 个化合物, 分别鉴定为: 1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基吡酮 (I)、1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (II)、1, 7, 8-三羟基-3-甲氧基吡酮 (III)、1, 3, 7, 8-四羟基吡酮 (IV)、1-O-β-D-吡喃葡萄糖基-7-羟基-3, 8-二甲氧基吡酮 (V)、1-O-β-D-吡喃葡萄糖基-8-羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (VI)、7-O-β-D-吡喃葡萄糖基-1, 8-二羟基-3-甲氧基吡酮 (VII)、1-O-β-D-吡喃木糖 (1→6)-β-D-吡喃葡萄糖-7-羟基-3, 8-二甲氧基吡酮 (VIII)、1-O-β-D-吡喃木糖 (1→6)-β-D-吡喃葡萄糖-8-羟基-3, 7-二甲氧基吡酮 (IX)、8-O-β-D-吡喃木糖 (1→6)-β-D-吡喃葡萄糖-1, 7-二羟基-3-甲氧基吡酮 (X)、木犀草素 (XI)、β-谷甾醇 (XII)、齐墩果酸 (XIII)、乌苏酸 (XIV) 和龙胆苦苷 (XV)。结论 化合物 IV~VIII、XI、XII、XIV 和 XV 均为首次从该种植物中分得。

关键词: 祁连獐牙菜; 化学成分; 吡酮;

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)07-0583-04

* 收稿日期: 2001-09-27

基金项目: 中央组织部中国科学院“西部之光”人才培养计划资助项目

作者简介: 潘莉 (1975-), 女, 1999年毕业于青海师范大学生物系, 获学士学位; 同年于中国科学院西北高原生物研究所攻读植物化学专业硕士学位。