

旱生卷柏化学成分的研究(I)

刘海青¹, 林瑞超², 马双成², 冯 芳^{3*}

(1. 青海省药品检验所, 青海 西宁 810000; 2. 中国药品生物制品鉴定所, 北京 100050; 3. 中国药科大学, 江苏 南京 210009)

摘要: 目的 研究旱生卷柏的化学成分。方法 旱生卷柏的乙醇提取物, 经水混悬后的不溶物的醋酸乙酯提取部位, 用硅胶柱色谱、薄层色谱制备以及 Sephadex LH-20 柱色谱分离纯化, 得到 4 种化学成分。结果 经理化测试和光谱分析确定了化学结构, 分别是: 大黄素、银杏双黄酮、扁柏双黄酮、穗花杉双黄酮。结论 这些化合物均为首次从该植物中分得, 大黄素系首次从卷柏科中分离得到。

关键词: 旱生卷柏; 双黄酮; 化学成分

中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)04-0298-02

Studies on chemical constituents of *Selaginella stauntoniana* (I)

LIU Hai-qing¹, LIN Rui-chao², MA Shuang-cheng², FENG Fang³

(1. Qinghai Institute for Drug Control, Xining 810000, China; 2. National Institute for Control of Pharmaceutical and Biological Product, Beijing 100050, China; 3. China Pharmaceutical University; Nanjing 210009, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of the whole plant of *Selaginella stauntoniana* Spring. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for the isolation and purification of its constituents, and structurally identified by spectral analysis (IR, UV, MS, ¹HNMR, ¹³CNMR) and chemical evidence. **Results** Four compounds were identified from its extract as: emodin (I), ginkgetin (II), hinokiflavone (III), amentoflavone (IV). **Conclusion** All the compounds were isolated in this plant for the first time; compound I was found from the plants of *Selaginellaceae* Beauv. for the first time.

Key words: *Selaginella stauntoniana* Spring; biflavone; chemical constituents

卷柏科植物化学成分的结构具有新颖性和多样性, 并在多方面显示出其特有的生理活性, 尤其是在抗肿瘤活性方面^[1]。因此, 深入开展该科植物的化学研究, 将是一件十分有意义的工作。卷柏科植物旱生卷柏 *Selaginella stauntoniana* Spring 为多年生草本, 分布于华北、西北等地, 民间药用植物全草, 具有活血散瘀、凉血止血的功效^[1,2]。本研究从旱生卷柏醇提物中首次分离得到 4 种化学成分, 理化测试及光谱分析确定了它们的结构为: 大黄素(I)、银杏双黄酮(II)、扁柏双黄酮(III)、穗花杉双黄酮(IV)。

1 材料与仪器

旱生卷柏由中国药品生物制品检定所标本馆张继副主任药师等采于河北省雾灵山大沟村(1997 年 9 月 4 日), 并鉴定学名。薄层色谱硅胶 G 和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂生产), Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia 生产), 对照品大黄素(中国药品生物制品

检定所提供), 乙醇、石油醚(60℃~90℃)、氯仿、醋酸乙酯等为分析纯, X-4 显微熔点测定仪(未校正), Shimadzu UV-2100 型紫外分光光度仪, Perkin-Elmer 983G 型红外光谱仪, KYKY-ZSP-50 型、ZAB-HS 型质谱仪, Bruker AM-500 型核磁共振仪。

2 提取与分离

旱生卷柏全草 6.6 kg, 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 减压浓缩得稠浸膏, 加热水溶解, 过滤, 水不溶物依次以石油醚、氯仿、醋酸乙酯加热回流提取, 醋酸乙酯部位得 25.4 g, 取 20 g 进行硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:1~4:1) 梯度洗脱, 再利用硅胶薄层制备色谱或 Sephadex LH-20 柱色谱等进行纯化, 分别得到化合物 I~IV。

3 鉴定

化合物 I: 橙黄色晶体; C₁₅H₁₀O₅; mp 257℃~259℃; TLC 与标准品的 R_f 值一致; 综合分析 IR,

* 收稿日期: 2002-07-12
基金项目: 科技部“九五”科技攻关项目(97-B-14)
作者简介: 刘海青(1967-), 男, 硕士, 副主任药师。Tel: (0971) 8232182

MS 数据并结合文献^[3], 鉴定该化合物 I 为大黄素(emodin)。

化合物 II: 黄色粉末; $C_{30}H_{22}O_{10}$; mp 300 °C 以上; UV $\lambda_{\max}^{MeOH}$ (nm): 337, 268, 212; IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3 408, 3 190, 1 655, 1 606, 1 498, 1 358, 1 173, 835; FAB-MS m/z : 567 ($M^+ + 1$, 100), 282, 167; 1H NMR ($C_5D_5N-d_5$) δ : 8.00 (1H, dd, H-6'), 7.93 (1H, d, H-2'), 7.56 (2H, s, H-2'', H-6''), 7.46 (1H, d, H-5'), 7.32 (1H, s, H-3'), 7.31 (1H, s, H-3), 7.14 (2H, s, H-3'', H-5''), 6.73 (1H, s, H-8), 6.70 (1H, s, H-6'), 3.74 (3H, s, -OCH₃), 3.68 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C NMR ($C_5D_5N-d_5$) δ : 183.3 (C-4'), 183.1 (C-4), 166.0 (C-7), 165.8 (C-2'), 165.2 (C-2), 165.0 (C-7'), 163.6 (C-5), 163.1 (C-4''), 162.9 (C-4'), 161.3 (C-5'), 158.5 (C-9), 154.9 (C-9'), 132.4 (C-6'), 128.9 (C-2'), 128.8 (C-2'', 6''), 122.3 (C-1'), 122.1 (C-3'), 121.2 (C-1''), 117.1 (C-5'), 116.9 (C-3'', 5''), 116.9 (C-3'''), 106.4 (C-10), 105.9 (C-8'), 103.9 (C-10'), 103.6 (C-3), 96.0 (C-6), 94.9 (C-8), 56.4 (-OCH₃), 55.9 (-OCH₃)。综合分析以上数据并结合文献^[4], 鉴定化合物 II 为银杏双黄酮(ginkgetin)。

化合物 III: 黄色粉末; $C_{30}H_{18}O_{10}$; mp 318 °C ~ 320 °C (已炭化); UV $\lambda_{\max}^{MeOH}$ (nm): 341, 270, 213; IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3 415 (OH), 2 924, 2 852, 1 657 (C=O), 1 606, 1 500, 1 383, 1 338, 1 171, 835; FAB-MS m/z : 539 ($M^+ + H$, 100), 363, 285, 268; 1H NMR (CD_3OD) δ : 7.84 (1H, br. d, H-6'), 7.82 (1H, br. s, H-2'), 7.78 (1H, d, H-7), 7.77 (1H, d, H-5'), 7.02 (1H, s, H-6''), 6.87 (1H, s, H-3''), 6.55 (2H, d, H-6'), 6.44 (1H, d, H-8), 6.35 (1H, s, H-3), 6.12 (1H, d, H-6); ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$) δ : 181.5 (C-4'), 180.5 (C-4), 165.7 (C-2'), 162.9 (C-2), 162.1 (C-7), 161.5 (C-4'), 161.3 (C-5), 160.8 (C-4''), 157.1 (C-7'), 155.0 (C-9), 152.3 (C-5'', 9'), 128.0 (C-2'', 6''), 127.8 (C-2', 6'), 126.5 (C-6'), 123.0 (C-1'),

121.7 (C-1''), 115.9 (C-3'', 5''), 115.2 (C-3', 5'), 104.1 (C-10'), 103.0 (C-10, 3), 101.8 (C-3'), 99.1 (C-6), 95.9 (C-8'), 94.0 (C-8); 综合分析以上数值并结合文献^[5], 鉴定化合物 III 为扁柏双黄酮(hinokiflavone)。

化合物 IV: 黄色粉末; $C_{30}H_{18}O_{10}$; mp 300 °C 以上; UV $\lambda_{\max}^{MeOH}$ (nm): 330, 319, 269, 212; IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3 400, 3 190, 1 655, 1 620, 1 450, 1 350, 1 280, 1 040, 820; EI-MS m/z : 538 (M^+ , 100), 520, 376, 269, 255, 153, 121, 118; 1H NMR (CD_3OD) δ : 7.86 (1H, d, H-2'), 7.73 (1H, dd, H-6'), 7.39 (2H, d, H-2'', 6''), 6.99 (1H, d, H-5'), 6.63 (2H, d, H-3'', 5''), 6.46 (2H, s, H-3, 3'), 6.33 (1H, d, H-8), 6.27 (1H, s, H-6), 6.08 (1H, d, H-6'); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 184.1 (C-4'), 183.7 (C-4), 166.1 (C-2), 166.0 (C-2'), 165.9 (C-7), 163.3 (C-7'), 163.1 (C-4''), 162.5 (C-5, 5'), 160.8 (C-4'), 159.3 (C-9), 156.4 (C-9'), 132.8 (C-6'), 129.3 (C-2'', 6''), 128.9 (C-2'), 123.3 (C-3'), 123.2 (C-1'), 121.5 (C-1''), 117.3 (C-5'), 116.6 (C-3'', 5''), 105.4 (C-10), 105.3 (C-10'), 105.1 (C-8'), 104.0 (C-3), 103.4 (C-3'), 100.2 (C-6'), 98.9 (C-6), 95.1 (C-8); 综合分析上述数据并结合文献^[5], 鉴定化合物 IV 为穗花杉双黄酮(amentoflavone)。

References:

- [1] Chen H B. *Flora Shandongica* (山东植物志) [M]. Vol I. Qingdao: Shandong Press, 1990.
- [2] Wu Z Y. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [M]. Vol III. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1990.
- [3] Min D, Xu L P, Zhang Z Z, et al. Studies on chemical constituents of *Rheum wittrochii* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 28(7): 416-418.
- [4] Sun C M, Su W J, Huang Y T, et al. Selective cytotoxicity of ginkgetin from *Selaginella moellendrofii* [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60: 382-384.
- [5] Kenneth R, Carolyn S, Hans G. ^{13}C NMR studies of some naturally occurring amentoflavone and hinokiflavone biflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 1987, 20(12): 3335-3337.

征稿启事

我们在 2000 年出版了《中国濒危野生药用生物资源保护》论文集,为使国内外读者进一步了解我国药用动植物资源保护工作的成绩和存在问题。现在有关方面的支持下,将继续编辑出版《中国濒危野生药用生物资源保护》(续集),该论文集将邀请有关我国濒危野生药用动植物资源教学、研究、管理、保护、饲养、栽培等的领导和科研工作者合作撰写,由正规出版社公开出版,向国内外发行或赠送。论文集出版后,除付作者优厚稿酬外,同时赠送每位作者论文集一册(论文作者不需付版面费)。

请您按正规论文的格式(需附中英文摘要等)打印一份,并连同磁盘一起于 2003 年 7 月 30 日前寄至:上海市中山北路 3663 号(邮编:200062)华东师大转国际野生生物保护学会(WCS)李冰收。

电话:(021)62232361 传真:(021)62861965 E-mail: weschina@wcs.org 或 evebingli@163.net 联系人:李冰。