

化合物 $\hat{E}$: 白色粉末, mp 238 °C ~ 240 °C (MeOH/H₂O), $[\alpha]_D^{25} = +129$ (c, 0.34, MeOH)。Fe-Cl₃ 反应阳性, 推测有酚羟基取代。¹H-NMR 中 11.6 (2H, s, 5, 5'-OH), 7.14 (4H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 2 $\hat{E}$, 6', 6 $\hat{E}$), 6.85 (4H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 3 $\hat{E}$, 5', 5 $\hat{E}$), 5.96 (2H, d, J = 1.8 Hz, H-6', 6 $\hat{E}$), 5.82 (2H, d, J = 1.8 Hz, H-8', 8 $\hat{E}$), 5.50 (2H, brs, H-2, 2'), 3.03 (2H, brs, H-3, 3'), 这些信号与新狼毒素 A^[10] 的¹H-NMR 的信号非常相似, 只是该化合物在¹H-NMR 中多出了 $\hat{D}$. 87 (6H, s) 两个甲氧基的信号, 故推测其为新狼毒素 A 的 7, 7'或 4', 4'的二甲基取代衍生物。在 NOESY 谱中, $\hat{D}$. 87 的甲氧基信号与 $\hat{D}$. 85 (4H, d, J = 8.5 Hz) 相关, 所以确定甲氧基取代在每部分黄酮 B 环的 4 位上。其¹H-NMR 数据与文献中狼毒宁 B 的¹H-NMR 数据基本一致^[13], 故确定其为狼毒宁 B。

References:

[1] Jiangsu New Medical College. Dictionary of Chinese Materia Medica (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.
[2] Ikekawa T, Ikekawa A. Extraction of antitumor diterpenes from *Stellera chamaejasme* [P]. JP: 08310993, 1995-5-19.
[3] Ikegawa T, Ikegawa A. Chamaejasmin and euchamaejasmin extracion from *Stellera chamaejasme* and their antiviral activi-

ties [P]. JP: 08311056, 1995-5-19.
[4] Feng W, Ikekawa T, Yoshida M. The antitumor activities of gnidimacrin isolated from *Stellera chamaejasme* L. [J]. Chin J Cancer (中华肿瘤杂志), 1995, 17(1): 24-27.
[5] Feng B, Pei Y. Study on the chemical constituents of *Stellera chamaejasme* L. [J]. J Shenyang Pharm Univ (沈阳药科大学学报), 2000, 17(4): 258.
[6] Feng B, Pei Y, Han B. Flavonoids from *Stellera chamaejasme* L. [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2001, 32(1): 14-15.
[7] Feng B, Pei Y. Study on the chemical constituents of *Stellera chamaejasme* L. [J]. Chin Pharm J (中国药学杂志), 2001, 36(1): 21-22.
[8] Feng B, Pei Y, Hua H. Structure determination of the chemical constituent of *Stellera chamaejasme* L. [J]. Chin J Med Chem (中国药物化学杂志), 2001, 11(2): 112-114.
[9] Feng B, Pei Y, Hua H. A new chromone derivative from *Stellera chamaejasme* L. [J]. Chin Chem Lett (中国化学快报), 2002, 13(5): 738-739.
[10] Niwa M, Tatematsu H, Liu G Q, et al. Isolation and structures of two new C-3/C-3'-biflavanones neochamaejasmin A and neochamaejasmin B [J]. Chem Lett, 1984, 148(4): 539-542.
[11] Masatake N, Seiko O, Hiroshi T, et al. Stereostructures of two biflavanones from *Stellera chamaejasme* L. [J]. Chem Pharm Bull, 34(8): 3249-3251.
[12] Estevez-Braun A, Estevez-Reyes R, Gonzalez A G. ¹³C-NMR assignments of some debenzyl-C-butylolactone lignans [J]. Phytochemistry, 43(4): 885-886.
[13] Liu G Q, Tatematsu H, Kurokawa M, et al. Novel C-3/C-3'-biflavanones from *Stellera chamaejasme* L. [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32(1): 362-365.

旱生卷柏化学成分研究($\hat{E}$)

刘海青¹, 林瑞超², 冯 芳^{3X}

(1. 青海省药品检验所, 青海 西宁 810000; 2. 中国药品生物制品检定所, 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** 旱生卷柏乙醇浸膏的水不溶物, 以石油醚、氯仿依次提取, 用硅胶柱色谱, 以石油醚-石油醚-醋酸乙酯不同比例梯度洗脱, 分离得到 7 种成分。 **结果** 经理化和光谱分析确定了结构, 分别是: 二十四烷($\hat{E}$)、棕榈酸($\hat{E}$)、大黄酚($\hat{E}$)、大黄素甲醚($\hat{I}$)、三十烷醇($\hat{I}$)、三十烷酸($\hat{I}$)、大黄素($\hat{I}$)。 **结论** 以上化合物均为首次从该植物中分得, 其中 $\hat{E}$ 和 $\hat{E}$ ~ $\hat{I}$ 为首次从卷柏科植物中分离得到。

关键词: 旱生卷柏; 化学成分; 萜醌类

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)01-0014-02

Studies on chemical constituents of *Selaginella stauntoniana* ($\hat{E}$)

LIU Hai-qing¹, LIN Rui-chao², 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 whole plant of *Selaginella stauntoniana*

X 收稿日期: 2003-04-05

基金项目: “九五”科技部科技攻关项目(No 97-B-14)

作者简介: 刘海青(1967-), 男, 硕士, 副主任药师。 Tel: (0971) 8232182

Spring. Methods Column chromatographic technique was employed for the isolation and purification of its constituents; and structurally identified by spectral analysis (IR, UV, MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). **Results** The compounds were identified from its extract as: 1-monotetracosan (E), palmitic acid (E), chrysophanol (E), physcion (I), 1-triacontanol (I), 1-triacontanoic acid (I), emodin (I). **Conclusion** All the compounds are found in this plant for the first time; E , E - I are obtained from the plants of Selaginellaceae for the first time.

Key words: Selaginella stauntoniana Spring; chemical constituent; anthraquinones

卷柏科植物旱生卷柏 *Selaginella stauntoniana* Spring 为多年生草本, 民间药用全草, 具有活血散瘀、凉血的功效^[1]。有关报道卷柏科植物的化学研究多集中于极性成分, 原因是全草中低极性部位均含有大量的叶绿素, 分离纯化相对较为困难, 所以迄今未见有该部位化学成分的报道。本文从旱生卷柏低极性部位分离得到 7 种化学成分, 经理化及光谱鉴定为: 二十四烷(E)、棕榈酸(E)、大黄酚(E)、大黄素甲醚(I)、三十烷醇(I)、三十烷酸(I)、大黄素(I), 各成分均首次从该植物中分得, 其中 E 和 E ~ I 为首次从卷柏科植物中分离得到。

1 材料与仪器

旱生卷柏由中国药品生物制品检定所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); 乙醇、石油醚(60 °C ~ 90 °C)、氯仿、醋酸乙酯等溶剂均为分析纯, 对照品大黄酚、大黄素甲醚、大黄素(中国药品生物制品检定所提供); X- 4 显微熔点测定仪(未校正), 岛津 UV-2100 型紫外分光光度仪, Perkin- Elmer 983G 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、正丁醇加热回流提取, 石油醚部位(70 g)反复硅胶柱色谱, 以石油醚、石油醚-醋酸乙酯不同比例梯度洗脱, 得到化合物 E (800 mg), E (15 mg), E (20 mg), I (25 mg), I (10 mg), I (10 mg), 氯仿部位(20 g)以石油醚-醋酸乙酯不同比例梯度洗脱, 得到化合物 E (5 mg), I (6 mg), I (15 mg)。

3 鉴定

化合物 E : 白色脂状物, $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$, mp 54 °C ~ 55 °C; IR KBr cm^{-1} : 2 914, 2 850, 1 464, 1 377, 719

(CH_2) $_n$, $n \geq 4$); EI-MS(m/z): 338(M^+), 306, 268, 239, 197, 141; 分析以上数据并结合文献, 鉴定化合物 E 为二十四烷^[2]。

化合物 E : 白色晶体, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, mp 64 °C ~ 65 °C; TLC 溴酚蓝呈浅黄色, 证明为有机酸; IR, EIMS 数据与文献一致, 鉴定化合物 E 为棕榈酸^[3]。

化合物 E : 橙黄色晶体, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$, mp 186 °C ~ 188 °C; TLC 与对照品大黄酚 Rf 值一致; IR, EIMS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献一致, 鉴定化合物 E 为大黄酚^[4]。

化合物 I : 黄色晶体, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$, mp 206 °C ~ 208 °C; TLC 与对照品大黄素甲醚 Rf 值一致; IR, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 文献一致, 鉴定化合物 I 为大黄素甲醚^[4]。

化合物 I : 白色鳞片状晶体, $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$, mp 80 °C ~ 81 °C; IR, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$ 与文献一致, 鉴定化合物 I 为三十烷醇^[5]。

化合物 I : 白色晶体, $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$, mp 84 °C ~ 86 °C; TLC 溴甲酚蓝呈现浅黄色, 证明为有机酸; 分析 IR, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$ 数据并结合文献^[5], 鉴定化合物 I 为三十烷酸。

化合物 I : 橙黄色晶体, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, mp 257 °C ~ 259 °C; TLC 与对照品大黄素 Rf 值一致; IR, EI-MS 数据与文献一致^[4], 鉴定化合物 I 为大黄素。

References:

- [1] Wu Z Y. The Compendium of New China (Xinhua) Herbal (新华本草纲要) [M]. Vol E. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1990.
- [2] Cong P Z. The Utility of Mass-Spectrum in the Natural Organic Chemistry (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [3] Liang P Y, Zhou Q, Zhou F X. Studies on chemical constituents of *Pericampylus glaucus* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 1998, 23(1): 39-40.
- [4] 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.
- [5] Qin G W, Xu R S. Studies on chemical constituents of *Eucalyptus robusta* [J]. Acta Chim Sin (化学学报), 1986, 44: 151-156.