

中华卷柏的化学成分研究

冯卫生¹,陈辉¹,郑晓珂²

(1. 河南中医学院药学院,河南 郑州 450008; 2. 河南中医学院基础医学院,河南 郑州 450008)

摘要: 目的 研究中华卷柏 *Selaginella sinensis* 的化学成分。方法 利用 Diaion HP-20, Toyopearl HW-40, 硅胶柱等柱色谱技术进行分离纯化。根据化合物的理化性质和光谱数据鉴定结构。结果 分离并鉴定了 11 个化合物的结构, 分别为: β -谷甾醇(I)、香荚兰酸(II)、(7S,8R)-4,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙基新木脂素(III)、丁香脂素(IV)、(-)-松脂素(V)、松脂酚-4-O- β -D-葡萄糖苷(VI)、丁香脂素-4,4'-O-二- β -D-葡萄糖苷(VII)、 β -甲基-D-吡喃木糖苷(VIII)、 β -甲基-D-吡喃阿拉伯糖苷(IX)、扁柏双黄酮(X)、阿曼托双黄酮(XI)。结论 化合物 I ~ XI 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 中华卷柏; 卷柏科; 双黄酮; 木脂素

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2008)05-0654-03

Chemical constituents of *Selaginella sinensis*

FENG Wei-sheng¹, CHEN Hui¹, ZHENG Xiao-ke²

(1. School of Pharmacy, Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China; 2. Basic Medical College, Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Selaginella sinensis*. Methods The compounds were isolated with Diaion HP-20, Toyopearl HW-40, silica gel column chromatography. The structures of these compounds were identified by physicochemical properties and spectral analyses. Results

Eleven compounds were isolated from the 70% acetone-extracts and their structures were identified as β -sitosterol (I), vanillic acid (II), (7S, 8R)-4, 9, 9'-trihydroxy-3, 3'-dimethoxy-7, 8-dihydrobenzofuran-1'-propylneolignan (III), syringaresinol (IV), (-)-pinoresinol (V), pinoresinol-4-O- β -D-glucopyranoside (VI), syringaresinol-4, 4'-O-di- β -D-glucopyranoside (VII), β -methyl-D-xylopyranoside (VIII), β -methyl-D-arabinopyranoside (IX), hinokiflavone (X), and amentoflavone (XI). Conclusion Compounds I ~ XI are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Selaginella sinensis* (Desv.) Spring; Selaginellaceae; biflavonoid; lignan

中华卷柏系卷柏属植物 *Selaginella sinensis* (Desv.) Spring 的全草。该属植物有 700 多种, 广布于世界各地, 我国产 50 种, 其中供药用者 20 多种, 中华卷柏系该科供药用植物中我国所特有的种。广泛分布于我国华北、东北等地, 其全草味淡、微苦, 性凉, 有清热利尿、解毒散寒、消炎止血、止泻的功效, 用于肝炎、胆囊炎、气管炎、慢性肾炎、痢疾、湿疹、外伤出血及烫火伤, 尤其对慢性气管炎具有良好的疗效^[1]。但目前对该属植物的基础研究一直很薄弱, 为了更好地开发利用中华卷柏植物资源, 笔者对其进行了系统的化学成分研究, 从其 70% 丙酮提取物中分离并鉴定了 11 个化合物: β -谷甾醇(I)、香荚兰

酸(II)、(7S,8R)-4,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙基新木脂素(III)、丁香脂素(IV)、(-)-松脂素(V)、松脂酚-4-O- β -D-葡萄糖苷(VI)、丁香脂素二葡萄糖苷(VII)、 β -甲基-D-吡喃木糖苷(VIII)、 β -甲基-D-吡喃阿拉伯糖苷(IX)、扁柏双黄酮(X)、阿曼托双黄酮(XI)。化合物 I ~ XI 为首次从该植物中分得。

1 材料和仪器

中华卷柏采自河南省西峡县, 植物标本经河南中医学院董诚明教授鉴定为卷柏科卷柏属中华卷柏 *Selaginella sinensis* (Desv.) Spring 的全草, 标本存放于本研究室。

Kofler 显微测熔仪(未经校正);Shimadzu PC 8201 红外光谱仪(KBr 压片);Shimadzu UV-VIS2201 紫外分光光度计;Perkin Elmer Polarimeter 341 微量旋光仪。APEX I型傅里叶变换离子回旋质谱仪;Bruker DPX-400型核磁共振仪,TMS为内标;柱色谱填充剂所用 Diaion HP-20,Toyopearl HW-40 系日本三菱公司生产。实验所用硅胶均由青岛海洋化工厂生产。

2 提取与分离

中华卷柏全草 8 kg,用 70%丙酮水溶液组织破碎提取,合并滤液减压浓缩得总浸膏 800 g,浸膏加入适量水分散,依次用乙醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取至无色,各部分减压浓缩萃取液得到乙醚部分、醋酸乙酯部分、正丁醇部分和水残留物。乙醚浸膏 10 g 经硅胶柱色谱,依次用石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,TLC 检识,合并组分,采用硅胶柱色谱及重结晶得化合物 I、II;醋酸乙酯浸膏 83 g 经硅胶柱色谱,依次用氯仿-甲醇(100:1~1:1)梯度洗脱,经反复硅胶柱色谱,并结合制备薄层及 Sephadex LH-20 纯化得化合物 III~VI 和 VII~XI;正丁醇浸膏 120 g 上 Diaion 柱,依次用水、10% MeOH、20% MeOH、30% MeOH、40% MeOH、50% MeOH 和 70%丙酮梯度洗脱,50% MeOH 部位浓缩物上 Toyopearl HW-40 柱,用不同比例含水甲醇梯度洗脱得化合物 VII。

3 鉴定

化合物 I:白色片状结晶,易溶于氯仿,mp 140~142 °C,MS 414.8,茴香醛-硫酸喷雾加热后显紫色(105 °C)。IR 及 EI-MS 和各种数据与文献报道的 β-谷甾醇的数据一致^[2],与对照品对照 Rf 值相同,混合熔点不下降,故确定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 II:白色片状结晶,易溶于甲醇,mp 212~215 °C,茴香醛-硫酸喷雾显蓝紫色(105 °C)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道^[3]的香荚兰酸一致。

化合物 III:无色固体,易溶于甲醇。遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显色,说明分子中含有酚羟基,茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.96 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, J = 1.7, 8.1 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.74 (1H, br. s, H-2'), 6.74 (1H, br. s, H-6'), 5.51 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-7), 3.86, 3.77 (各 1H, m), 3.59 (2H, m, H-9'), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.50 (1H, m, H-8), 2.64 (2H, m, H-7')。¹³C-NMR (100 MHz,

CD₃OD) δ: 149.0 (C-3), 147.5 (C-4), 147.5 (C-3'), 145.2 (C-4'), 136.9 (C-5'), 134.7 (C-1), 129.8 (C-1'), 119.7 (C-6), 117.9 (C-6'), 116.1 (C-5), 114.0 (C-2'), 110.4 (C-2), 88.9 (C-7), 64.9 (C-9), 62.1 (C-9'), 56.7 (3'-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃), 55.5 (C-8), 35.8 (C-8'), 32.9 (C-7')。以上数据与文献报道的 (7S,8R)-4,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙基新木脂素数据一致^[4]。

化合物 IV:黄色固体,易溶于氯仿、甲醇。遇 Fe-Cl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,说明分子中含有酚羟基,茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显紫色。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献对照,与丁香脂素一致^[5]。

化合物 V:无色油状,易溶于氯仿、甲醇。遇 Fe-Cl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,说明分子中含有酚羟基,茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显紫色。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献对照,与(-)-松脂素一致^[6]。

化合物 VI:白色固体,易溶于甲醇,mp 107~109 °C。遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,说明分子中含有酚羟基,茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显红色。EI-MS (*m/z*): 358, 151, 137。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.17 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5), 7.05 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.97 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, H-6), 6.84 (1H, dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, H-6'), 6.79 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 4.91 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.78 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-7), 4.73 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-7'), 4.29 (2H, m, H-9), 3.89 (3H, s, -OCH₃), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.17 (2H, m, H-8, 8')。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 150.9 (C-3), 149.1 (C-3'), 147.4 (C-4), 147.3 (C-4'), 137.4 (C-1), 133.7 (C-1'), 120.0 (C-6'), 119.7 (C-6), 118.0 (C-5), 116.0 (C-5'), 111.6 (C-2), 110.9 (C-2'), 102.8 (C-1''), 87.5 (C-7), 87.0 (C-7'), 78.2 (C-3''), 77.8 (C-5''), 74.9 (C-2''), 72.6 (C-9), 71.3 (C-4''), 62.4 (C-6''), 56.7 (-OCH₃), 56.4 (-OCH₃), 55.5 (C-8), 55.3 (C-8')。经与文献对照,以上数据与松脂酚-4-O-β-D-葡萄糖苷一致^[6]。

化合物 VII:白色颗粒状结晶。遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂加热显蓝色,说明分子中含有酚羟基,茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显红色。mp 270~272 °C。FAB-MS (*m/z*): 765[M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 6.65 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.87 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1''), 4.67 (2H, d, *J* = 3.4 Hz, H-7, 7'), 4.19 (2H, m, H-9, 9'), 3.83

(2H, m, H-9, 9'), 3.81(12H, s, 4, 4'-OMe), 3.03(2H, m, H-8, 8')。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆)δ: 152.7(C-3, 5, 3', 5'), 137.2(C-4, 4'), 133.9(C-1, 1'), 104.4(C-2, 6, 2', 6'), 102.8(C-1"), 85.0(C-7, 7'), 77.3(C-5"), 76.6(C-3"), 74.3(C-2"), 71.5(C-9, 9'), 70.1(C-4"), 61.0(C-6"), 56.5(4, 4'-OMe), 53.7(C-8, 8')。经与文献对照,以上数据与丁香脂素-4,4'-O-二-β-D-葡萄糖苷一致^[7]。

化合物VII:白色片状结晶,易溶于甲醇。遇FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂加热显蓝色,说明分子中含有酚羟基,茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显灰色。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD)δ: 4.10(1H, d, J=7.5 Hz, H-1), 3.49(3H, s, -OCH₃), 3.10~3.87(8H)。¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD)δ: 106.1(C-1), 77.7(C-3), 74.8(C-2), 71.1(C-4), 66.9(C-5), 57.2(1-OCH₃)。经与文献对照,其¹³C-NMR谱数据与β-甲基-D-吡喃木糖苷一致^[8]。

化合物VIII:白色粉末,易溶于甲醇。遇FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂加热显蓝色,说明分子中含有酚羟基,茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显灰色。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD)δ: 4.66(1H, d, J=3.0 Hz, H-1), 3.37(3H, s, -OCH₃), 3.29~3.83(8H)。¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD)δ: 102.0(C-1), 70.6(C-3), 70.3(C-4), 70.0(C-2), 63.9(C-5), 55.7(1-OCH₃)。经与文献对照,其¹³C-NMR谱数据与β-甲基-D-吡喃阿拉伯糖苷一致^[9]。

化合物X:土黄色粉末,微溶于甲醇。遇FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂加热显蓝色,说明分子中含有酚羟基,茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显棕黄色。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆)δ: 8.04(2H, d, J=8.9 Hz, H-2', 6), 7.99(2H, d, J=8.7 Hz, H-2"), 7.05(2H, d, J=8.9 Hz, H-3', 5'), 6.96(2H, d, J=8.7 Hz, H-3", 5"), 6.50(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.73(1H, s, H-8"), 6.20(1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 6.87(2H, s, H-3, 3")。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆)δ: 181.7(C-4), 181.9(C-4"), 164.1(C-7), 164.0(C-2"), 163.0(C-2), 161.3(C-5), 161.2(C-4"), 160.5(C-4'), 157.3(C-9), 157.0(C-9"), 153.6(C-7"), 152.9(C-5"), 128.5(C-2", 6"), 128.2(C-2', 6'), 124.5(C-6"), 124.1(C-1'), 120.9(C-1"), 115.8(C-3", 5"), 115.1(C-3', 5'), 104.0(C-10),

103.8(C-10"), 103.7(C-3), 102.5(C-3"), 98.8(C-6), 94.5(C-8"), 93.9(C-8)。经与文献对照,以上数据与扁柏双黄酮数据基本一致^[10]。

化合物XI:淡黄色粉末,易溶于甲醇。遇FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂加热显蓝色,说明分子中含有酚羟基,茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显黄色。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD)δ: 8.03(1H, d, J=2.0 Hz, H-6'), 7.94(1H, dd, J=2.0, 8.6 Hz, H-2'), 7.59(2H, d, J=8.7 Hz, H-2", 6"), 7.14(1H, d, J=8.6 Hz, H-3'), 6.72(2H, d, J=8.7 Hz, H-3", 5"), 6.64(1H, s, H-3), 6.62(1H, s, H-3"), 6.36(2H, s, H-6", 8), 6.19(1H, d, J=1.9 Hz, H-6)。¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD)δ: 184.2(C-4"), 183.8(C-4), 166.3(C-2), 166.0(C-2"), 165.9(C-7), 165.4(C-7"), 163.1(C-4"), 162.5(C-5), 162.4(C-5"), 161.6(C-4'), 159.4(C-9), 156.5(C-9"), 132.8(C-6'), 129.3(C-2", 6"), 128.6(C-2'), 123.2(C-3'), 122.8(C-1'), 122.3(C-1"), 118.1(C-5'), 116.8(C-3", 5"), 106.1(C-10), 105.2(C-10'), 105.0(C-8"), 103.8(C-3), 103.3(C-3"), 100.7(C-6"), 100.1(C-6), 95.1(C-8)。经与文献对照,以上数据与阿曼托双黄酮数据一致^[11]。

致谢:核磁共振谱和质谱由郑州大学分析测试中心康建勋、朱卫国老师代测。

参考文献:

- [1] 戴忠,王钢力,侯钦云,等.中华卷柏的化学成分研究[J].中草药,2001,32(9):784-785.
- [2] 杨红原,赵桂兰,王军宪.红花酢浆草化学成分的研究[J].西北药学杂志,2006,21(4):156-157.
- [3] 唐天君,吴凤锷.酸藤子(*Embelia laeta*)化学成分的研究[J].天然产物研究与开发,2004,16(2):129-130.
- [4] 冯卫生,郑晓珂,王彦志,等.马尾松松针中木脂素类成分的分离与鉴定[J].药学学报,2003,38(12):927-930.
- [5] 毕跃峰,郑晓珂,冯卫生,等.卷柏中化学成分的分离与结构鉴定[J].药学学报,2004,39(1):41-45.
- [6] 郭晓宇,王乃利,姚新生.云南石仙桃的化学成分[J].沈阳药科大学学报,2006,23(4):206-207.
- [7] 古海锋,陈若芸,孙玉华,等.香青兰化学成分研究Ⅱ[J].中国中药杂志,2005,30(9):677-679.
- [8] 袁晓天.常用中药基础研究(第一卷)[M].北京:科学出版社,2003.
- [9] 于德泉,杨峻山.分析化学手册·核磁共振波谱分析[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [10] 王武宝,巴杭,阿吉艾克拜尔·艾萨,等.新疆圆柏化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2005,15(5):588-589.
- [11] 刘海青,林瑞超,马双成,等.旱生卷柏化学成分的研究(I)[J].中草药,2003,34(4):298-299.

中华卷柏的化学成分研究

作者: 冯卫生, 陈辉, 郑晓珂, FENG Wei-sheng, CHEN Hui, ZHENG Xiao-ke
作者单位: 河南中医学院药学院,河南,郑州,450008
刊名: 中草药 [ISTIC PKU]
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年,卷(期): 2008, 39(5)
被引用次数: 3次

参考文献(11条)

1. 戴忠;王钢力;侯钦云 中华卷柏的化学成分研究[期刊论文]-中草药 2001(09)
2. 杨红原;赵桂兰;王军宪 红花酢浆草化学成分的研究[期刊论文]-西北药学杂志 2006(04)
3. 唐天君;吴凤锷 酸藤子(*Embelia laeta*)化学成分的研究[期刊论文]-天然产物研究与开发 2004(02)
4. 冯卫生;郑晓珂;王彦志 马尾松松针中木脂素类成分的分离与鉴定[期刊论文]-药学学报 2003(12)
5. 毕跃峰;郑晓珂;冯卫生 卷柏中化学成分的分离与结构鉴定[期刊论文]-药学学报 2004(01)
6. 郭晓宇;王乃利;姚新生 云南石仙桃的化学成分[期刊论文]-沈阳药科大学学报 2006(04)
7. 古海锋;陈若芸;孙玉华 香青兰化学成分研究II [期刊论文]-中国中药杂志 2005(09)
8. 梁晓天 常用中药基础研究 2003
9. 于德泉;杨竣山 分析化学手册.核磁共振波谱分析 1999
10. 王武宝;巴杭;阿吉艾克拜尔·艾萨 新疆圆柏化学成分研究[期刊论文]-天然产物研究与开发 2005(05)
11. 刘海青;林瑞超;马双成 早生卷柏化学成分的研究(I)[期刊论文]-中草药 2003(04)

本文读者也读过(10条)

1. 谭桂山.陈立章.徐康平.郑其昌.徐智.黄朝辉.束俭辉.邓涛 垫状卷柏的化学成分研究[期刊论文]-有机化学 2004, 24(9)
2. 戴忠.王钢力.侯钦云.倪龙.魏峰.林瑞超 中华卷柏的化学成分研究[期刊论文]-中草药 2001, 32(9)
3. 郑晓珂.毕跃峰.冯卫生.史社坡.王继峰.牛建昭 卷柏化学成分研究[期刊论文]-药学学报 2004, 39(4)
4. 康文艺.贺光东.李晓梅.张丽.KANG Wen-yi.HE Guang-dong.LI Xiao-mei.ZHANG Li 卷柏酸性成分提取工艺及活性研究[期刊论文]-精细化工 2008, 25(12)
5. 喻剑.陈科力 卷柏属药用植物研究进展[期刊论文]-中国药师 2011, 14(3)
6. 黎霜.黄可龙.LI Shuang.HUANG Ke-long 深绿卷柏的研究进展[期刊论文]-时珍国医国药 2010, 21(10)
7. 毕跃峰.郑晓珂.冯卫生.史社坡 卷柏中化学成分的分离与结构鉴定[期刊论文]-药学学报 2004, 39(1)
8. 陈练.杜江 卷柏属植物化学成分研究进展[期刊论文]-中国民族医药杂志 2006, 12(5)
9. 陈练.杜江 卷柏属植物化学成分研究进展[会议论文]-2006
10. 刘锐.刘建峰.徐康平.邹辉.宋立莹.党瑞丽.邹振兴.李光.谭桂山.LIU Rui.LIU Jian-feng.XU Kang-ping.ZOU Hui.SONG Li-ying.DANG Rui-Li.ZOU Zhen-xing.LI Guang.TAN Gui-shan 卷柏化学成分研究[期刊论文]-中南药学 2011, 09(8)

引证文献(3条)

1. 张婧.吴玉花.段新方.刘刚.刘子节 3-芳基-2,2-二取代二氢苯并呋喃的合成[期刊论文]-广东药学院学报 2011(3)
2. 赵昕.吴子龙.叶嘉 中国特有蕨类植物中华卷柏的研究进展[期刊论文]-安徽农业科学 2010(4)
3. 喻剑.陈科力 卷柏属药用植物研究进展[期刊论文]-中国药师 2011(3)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805005.aspx