

• 化学成分 •

香鳞毛蕨中 1 个新的色原酮苷

彭 冰¹, 曾祖平¹, 李 萍¹, 何 薇¹, 王 宏¹, 高增平^{2*}

1. 首都医科大学附属北京中医医院 北京市中医研究所, 北京 100010

2. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102

摘要: 目的 研究香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* 全草的化学成分。方法 采用各种柱色谱法分离, 通过理化鉴别及波谱分析技术鉴定化合物的结构。结果 从香鳞毛蕨全草分离得到了 4 个化合物, 分别鉴定为 2-乙基-5, 7-二羟基-1'-O-β-D-吡喃葡萄糖基色原酮苷 (1)、牡荆苷 (2)、异槲皮苷 (3)、3-羟基-5-丙基苯基-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (4)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为香蕨色原酮 A, 化合物 2 为首次从该植物中分离得到, 化合物 4 为首次从该科植物中分离得到。

关键词: 香鳞毛蕨; 2-乙基-5, 7-二羟基-1'-O-β-D-吡喃葡萄糖基色原酮苷; 香蕨色原酮 A; 3-羟基-5-丙基苯基-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; 牡荆苷; 异槲皮苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)17-2347-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.17.002

A new chromone glycoside from *Dryopteris fragrans*PENG Bing¹, ZENG Zu-ping¹, LI Ping¹, HE Wei¹, WANG Hong¹, GAO Zeng-ping²

1. Beijing Institute of Traditional Chinese Medicine, Beijing Hospital of Traditional Chinese Medicine Affiliated to Capital Medical University, Beijing 100010, China

2. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100102, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the whole plants of *Dryopteris fragrans*. **Methods** The chemical constituents were isolated by various column chromatographic methods. The structures of the compounds were elucidated on the basis of physiochemical properties and spectral analysis. **Results** Four compounds named 2-ethyl-5, 7-dihydroxy-1'-O-β-D-glucopyranosyl chromone (1), vitexin (2), isoquercitrin (3), and divarin-3-O-β-D-glucopyranoside (3-hydroxy-5-propylphenyl-O-β-D-glucopyranoside, 4) were isolated and identified. **Conclusion** Compound 1 is a new compound named as frachromone A, compound 2 is obtained from this plant for the first time, and compound 4 is reported for the first time from the plants of family Dryopteridaceae. **Key words:** *Dryopteris fragrans* (L.) Schott.; 2-ethyl-5, 7-dihydroxy-1'-O-β-D-glucopyranosyl chromone; frachromone A; divarin-3-O-β-D-glucopyranoside; vitexin; isoquercitrin

香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* (L.) Schott. 为鳞毛蕨科 (Dryopteridaceae) 鳞毛蕨属 *Dryopteris* Adans. 植物, 生长于海拔 1 000~1 700 m 的山坡或岩石缝中, 分布于我国东北、华北各省, 俄罗斯、日本、朝鲜以至欧洲、北美亦都有分布^[1]。民间记载香鳞毛蕨能治疗各种皮肤病及类风湿性关节炎, 黑龙江省北部的居民用香鳞毛蕨的水提取液涂擦患处治疗牛皮癣、皮疹、皮炎、痤疮等, 具有良好的疗效^[2]。然而迄今为止, 香鳞毛蕨治疗皮肤病的主

要有效成分还不清楚。为了探寻香鳞毛蕨更为广泛的化学成分, 本实验对香鳞毛蕨水提取物进行分离纯化, 得到 4 个单体化合物, 分别鉴定为 2-乙基-5, 7-二羟基-1'-O-β-D-吡喃葡萄糖基色原酮苷 (2-ethyl-5, 7-dihydroxy-1'-O-β-D-glucopyranosyl chromone, 1)、牡荆苷 (vitexin, 2)、异槲皮苷 (isoquercitrin, 3)、3-羟基-5-丙基苯基-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (divarin-3-O-β-D-glucopyranoside, 4)。其中, 化合物 1 为新化合物, 命名为香蕨色原酮 A, 化合物 2 为首次从该

收稿日期: 2013-04-26

基金项目: 北京市中医研究所苗圃基金 (MP-2012-06)

作者简介: 彭 冰 (1978—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为中药物质基础。

Tel: (010)52176919 Fax: (010)52176849 E-mail: pengbing123@hotmail.com

*通信作者 高增平, 教授。Tel: 13661035777 E-mail: gzp6560@hotmail.com

植物中分离得到, 化合物 **4** 为首次从该科植物中分离得到。

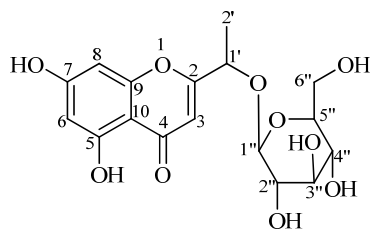
1 仪器与材料

YZN50 型液体真空浓缩煎药机(北京东华原医疗设备有限公司); Bruker AV500 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); AB SCIEX Q TOF MS 质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); 凝胶 Sephadex LH-20 为美国 GE 公司产品; D-101 大孔树脂柱为天津海光化工有限公司; 色谱用硅胶、薄层色谱用预制 GF254 硅胶板均为青岛海洋化工厂出品。

香鳞毛蕨全草于2011年8月采自黑龙江五大连池市, 经北京中医药大学中药学院高增平教授鉴定为香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* (L.) Schott., 凭证标本(DF0110801)保存于北京市中医研究所。

2 提取与分离

取香鳞毛蕨干燥全草 4.0 kg, 适当粉碎, 投入真空浓缩煎药机, 用水煎煮 3 次, 每次 25 L, 提取液浓缩后, 过 D-101 大孔树脂柱, 依次用 30%、60%、95%乙醇洗脱, 得 60%乙醇部位 115 g。取 60%乙醇部位 110 g 反复硅胶柱色谱, 以醋酸乙酯-甲醇(10:1→0:1)和氯仿-甲醇(12:1→0:1)溶剂系统梯度洗脱, 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱、制备薄层色谱, 分离得到化合物 **1** (24.7 mg)、**2** (16.1 mg)、**3** (25.6 mg)、**4** (11.3 mg)。



3 结构鉴定

化合物 **1**: 灰白色粉末, HR-ESI-MS 给出化合物的准分子离子峰为 m/z 385.105 6 $[M+H]^+$ (计算值 385.113 5), 结合 1D 和 2D-NMR 谱图信息确定分子式为 $C_{17}H_{20}O_{10}$, 不饱和度为 8。Molish 反应呈阳性, 糖部分经酸水解, 薄层色谱检视, 与标准单糖对照鉴定为 *D*-葡萄糖。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 谱显示, 有 2 个归属于苯环的质子信号 δ_H 6.13 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6) 和 δ_H 6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 根据其耦合情况可知苯环为间位二取代, 结合化学位移及耦合常数可知为 5, 7-二氧取代。还有 1 个归属于 γ -吡喃酮环上的质子信号 δ_H 6.45 (1H, s, H-3); 位于高场区的甲基信号 δ_H 1.49 (3H, d, $J = 6.5$ Hz) 化学位移偏低场, 且与 δ_H 4.84 (1H, q, $J = 6.5$ Hz) 相耦合, 推断为氧取代乙基。 δ_H 4.29 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 为糖端基质子信号, δ_H 3.18~3.30 (4H, m) 为糖上质子信号。在 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 谱中, 共可见 17 个碳信号, 结合 1H -NMR 和 HMQC 谱可推测 δ_C 62.8、71.6、75.6、78.0、78.1 和 102.6 为葡萄糖的碳信号, δ_C 20.7 和 73.2 为氧取代乙基碳信号, δ_C 184.1 为羰基碳信号。同时存在 4 个芳香连氧碳信号 (δ_C 171.1、166.1、163.3 和 159.7), 推测化合物可能的母核为连有 1 个氧取代乙基的色原酮。在 HMBC 谱(图 1)中, 乙

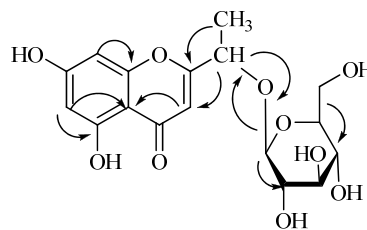


图 1 化合物 **1** 的结构和主要 HMBC 相关图

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

基的 $1'$ 质子信号 δ_H 4.84 与葡萄糖端基碳信号 δ_C 102.6 相关, 同时糖端基质子信号 δ_H 4.29 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 与 $1'$ 碳信号 δ_C 73.2 相关, 表明葡萄糖与氧取代乙基的 $1'$ 位相连, 葡萄糖的端基氢为 β 构型。氧取代乙基的 $1'$ 质子信号 δ_H 4.84 与 δ_C 107.7 和 171.1 碳信号相关; $2'$ 质子信号 δ_H 1.49 与 δ_C 171.1 和 73.2 碳信号相关, 可推断氧取代乙基通过 $1'$ 位与色原酮母核的 2 位 δ_C 171.1 相连。色原酮母核上的 H-3 信号 δ_H 6.45 与 δ_C 73.2、20.7 和 171.1 相关, 再一次确证了这一推断。综合以上分析, 结合 1H -

NMR、 ^{13}C -NMR、HMQC 及 HMBC 谱, 将该化合物的 1H -NMR 谱中的主要质子信号以及 ^{13}C -NMR 谱中的所有碳信号进行了准确归属。最后鉴定化合物 **1** 为 2-乙基-5, 7-二羟基-1'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基色原酮苷。经文献检索与查新确定为新化合物。命名为香蕨色原酮 A, 根据 2D-NMR, 将其碳氢数据归纳见表 1。

化合物 **2**: 黄色粉末。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 13.16 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 10.32 (1H, s, 4'-OH), 8.02 (2H, d, $J = 9.0$ Hz,

表1 化合物1的¹H-NMR和¹³C-NMR数据
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	HMBC (H→C)
2	—	171.1	
3	6.45 (1H, s)	107.7	C-2, 4, 5, 10, 1'
4	—	184.1	
5	—	163.4	
6	6.13 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	100.1	C-5, 7, 8, 10
7	—	166.1	
8	6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	95.1	C-6, 7, 9, 10
9	—	159.7	
10	—	105.6	
1'	4.84 (1H, q, $J = 6.5$ Hz)	73.2	C-2, 3, 2', 1''
2'	1.49 (3H, d, $J = 6.5$ Hz)	20.7	C-2, 1'
1''	4.29 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	102.6	C-1', 3'', 5''
2''	3.19 (1H, m)	75.6	C-1'', 3'', 5''
3''	3.29 (1H, m)	78.0	C-1'', 2'', 4''
4''	3.24 (1H, m)	71.6	C-2'', 3'', 5''
5''	3.26 (1H, m)	78.1	C-4'', 6''
6''	3.84 (1H, dd, $J = 1.0, 12.0$ Hz)	62.8	C-4''
	3.61 (1H, m)		C-4'', 5''

H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.26 (1H, s, H-6), 4.67 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1'), 3.83 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-6''a), 3.75 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-6''b), 3.20~3.53 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.0 (C-2), 102.5 (C-3), 182.2 (C-4), 161.2 (C-5), 98.2 (C-6), 162.6 (C-7), 104.7 (C-8), 156.1 (C-9), 104.1 (C-10), 121.7 (C-1'), 129.1 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 160.5 (C-4'), 73.4 (Gal-C-1''), 70.9 (C-2''), 78.7 (C-3''), 70.6 (C-4''), 81.9 (C-5''), 61.3 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物2为牡荆苷。

化合物3: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.65 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.14 (1H, d, $J =$

2.0 Hz, H-6), 5.19 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.66 (1H, dd, $J = 2.5, 12.0$ Hz, H-6''a), 3.51 (1H, dd, $J = 5.5, 12.0$ Hz, H-6''b), 3.15~3.44 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 158.5 (C-2), 135.6 (C-3), 179.5 (C-4), 163.1 (C-5), 99.9 (C-6), 166.1 (C-7), 94.7 (C-8), 159.0, (C-9), 105.7 (C-10), 123.2 (C-1'), 116.0 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.6 (C-5'), 123.1 (C-6'), 104.3 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.6 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物3为异槲皮苷。

化合物4: 红棕色胶状物。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 0.86 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-9), 1.54 (2H, m, H-8) 2.41 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7), 3.30~3.41 (4H, m, H-2'~5'), 3.64 (1H, dd, $J = 5.0, 12.0$ Hz, H-6'a), 3.83 (1H, dd, $J = 2.0, 12.0$ Hz, H-6'b), 4.79 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 6.24 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 6.32 (1H, m, H-2), 6.36 (1H, s, H-4); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 14.1 (C-9), 25.4 (C-8), 39.1 (C-7), 62.5 (C-6'), 71.4 (C-4'), 74.9 (C-2'), 78.0 (C-5'), 78.1 (C-3'), 102.2 (C-1'), 102.4 (C-2), 109.2 (C-4), 110.6 (C-6), 146.2 (C-5), 159.2 (C-1), 160.1 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物4为3-羟基-5-丙基苯基-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 沈志滨, 金哲雄, 张德连, 等. 香鳞毛蕨治疗银屑病的药理作用研究 [J]. 中草药, 2002, 33(5): 448-449.
- [2] 沈志滨, 金哲雄, 张德连, 等. 香鳞毛蕨的生药学研究 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 661-663.
- [3] 吴洪新, 魏孝义, 冯世秀, 等. 尖叶胡枝子黄酮类化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2009, 29(9): 1904-1908.
- [4] 路芳, 巴晓雨, 何永志. 仙鹤草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 851-855.
- [5] Yu B C, Yang M C, Lee K H, et al. Two New Phenolic Constituents of *Humulus japonicus* and their Cytotoxicity Test *In Vitro* [J]. Arch Pharm Res, 2007, 30(11): 1471-1475.