

香鳞毛蕨中 1 个新的色原酮苷 (II)

彭冰¹, 高增平², 何薇¹, 王宏¹, 韩旭阳¹, 曾祖平^{1*}

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** 采用各种柱色谱方法分离, 通过理化鉴别及波谱分析技术鉴定化合物的结构。**结果** 从香鳞毛蕨全草水提取物中分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 2-异丙基-5, 7-二羟基-1'-O-β-D-吡喃葡萄糖基色原酮苷 (1)、(6R, 9R)-3-酮-α-紫罗兰醇-9-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (2) 和红豆杉苷 (3)。**结论** 化合物 1 为新化合物, 命名为香蕨色原酮 B, 化合物 2 和 3 为首次从该科植物中分离得到。

关键词: 香鳞毛蕨; 2-异丙基-5, 7-二羟基-1'-O-β-D-吡喃葡萄糖基色原酮苷; 香蕨色原酮 B; (6R, 9R)-3-酮-α-紫罗兰醇-9-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; 红豆杉苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)15-2136-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.15.003

A new chromone glycoside from *Dryopteris fragrans* (II)

PENG Bing¹, GAO Zeng-ping², HE Wei¹, WANG Hong¹, HAN Xu-yang¹, ZENG Zu-ping¹

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 analyses. **Results** Three compounds named 2-isopropyl-5, 7-dihydroxy-1'-O-β-D-glucopyranosyl chromone (1), (6R, 9R)-3-oxo-α-ionol-9-O-β-D-glucopyranoside (2), and taxicatin (3) were isolated and identified. **Conclusion** Compound 1 is a new compound named frachromone B, compounds 2 and 3 are reported for the first time from family Dryopteridaceae.

Key words: *Dryopteris fragrans* (L.) Schott.; 2-isopropyl-5, 7-dihydroxy-1'-O-β-D-glucopyranosyl chromone; frachromone B; (6R, 9R)-3-oxo-α-ionol-9-O-β-D-glucopyranoside; taxicatin

香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* (L.) Schott. 为鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物, 落叶性多年生草本, 生长于高寒地区的滑石坡、森林中的碎石坡和火山周围的岩浆缝隙中, 我国东北、华北地区和俄罗斯、日本、欧美均有分布^[1]。黑龙江省北部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、痤疮等皮肤病, 香鳞毛蕨也被当地人称为“皮肤病克星”^[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晰。为研究其治疗皮肤病的物质基础, 本实验对香鳞毛蕨水提取物的化学成分进行

了研究, 前期研究^[3]从黑龙江五大连池产香鳞毛蕨中分离得到 2-乙基-5, 7-二羟基-1'-O-β-D-吡喃葡萄糖基色原酮苷、牡荆苷、异槲皮苷和 3-羟基-5-丙基苯基-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。本实验又从中分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 2-异丙基-5, 7-二羟基-1'-O-β-D-吡喃葡萄糖基色原酮苷 (2-isopropyl-5, 7-dihydroxy-1'-O-β-D-glucopyranosyl chromone, 1), (6R, 9R)-3-酮-α-紫罗兰醇-9-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [(6R, 9R)-3-oxo-α-ionol-9-O-β-D-glucopyranoside, 2] 和红豆杉苷 (taxicatin, 3), 其中, 化合物 1 为新化

收稿日期: 2014-05-27

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目 (7144200)

作者简介: 彭冰, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为中草药物质基础。Tel: (010)52176919 E-mail: pengbing123@hotmail.com

*通信作者 曾祖平, 主任药师。Tel: (010)52176919 E-mail: zzp600@sohu.com

合物, 命名为香蕨色原酮 B, 化合物 2 和 3 为首次从该科植物中分离得到。

1 材料

YZN50 型液体真空浓缩煎药机(北京东华原医疗设备有限责任公司), Bruker AV500 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Waters Xevo G2 QToF MS 质谱仪(美国 Waters 公司); LC—6AD 半制备高效液相色谱仪(日本岛津公司); Shim-pack PREP-ODS (H) KIT 制备型色谱柱(日本岛津公司, 250 mm×20 mm, 5 μm); 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产品; 色谱用硅胶、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 提取分离

取香鳞毛蕨干燥全草 4.0 kg, 适当粉碎后, 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, 上 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, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱, 制备液相色谱纯化得到化合物 1(甲醇-水 33:67, 10.3 mg)、2(甲醇-水 29:71, 29.5 mg)、3(甲醇-水 26:74, 11.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : $[M+H]^+$ 399.128 8 (计算值 C₁₈H₂₂O₁₀, 399.129 1), 237.076 1 $[M-Glc]^+$, 219.065 5 $[M-Glc-H_2O]^+$, 191.070 7 $[M-Glc-H_2O-CO]^+$ 。结合 1D 和 2D-NMR 谱图信息确定分子式为 C₁₈H₂₂O₁₀, 相对分子质量为 398, 不饱和度为 8。Molish 反应阳性, 糖部分经酸水解, 薄层色谱检识, 与标准单糖对照鉴定为 *D*-葡萄糖。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 谱显示, 在高场区域有 2 个甲基单峰质子信号 δ_H 1.58 (3H, s, H-2') 和 1.60 (3H, s, H-3'), 还有 3 个芳环上的质子信号 δ_H 6.13 (1H, s, H-6), 6.31 (1H, s, H-8), 6.50 (1H, s, H-3), 此外还给出 1 组葡萄糖质子信号: δ_H 4.45 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 3.11~3.30 (4H, m, H-2''~5''), 3.52 (1H, dd, $J = 2.0, 12.0$ Hz, H-6''α), 3.61 (1H, dd, $J =$

5.5, 12.0 Hz, H-6''β), 其中糖端基质子的耦合常数值为 8.0 Hz, 判断葡萄糖的构型为 β 型。在 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 谱中, 共可见 18 个碳信号, 结合 ¹H-NMR 和 HMQC 谱可推测 δ_C 62.6、71.5、75.1、78.1、78.5 和 99.5 为葡萄糖的碳信号, δ_C 25.5 和 26.5 为甲基碳信号, δ_C 184.3 为羰基碳信号, 4 个芳香连氧碳信号 (δ_C 173.1、166.4、163.2 和 159.7), 1 个氧取代季碳信号 δ_C 77.7, 4 个芳碳信号 (δ_C 107.2、105.4、100.2 和 95.1)。化合物 1 与香蕨色原酮 A^[3] 的 NMR 谱非常相似, 不同之处在于, 化合物 1 多 1 个甲基碳信号和 1 个甲基单峰质子信号, 少 1 个氧取代质子信号。提示香蕨色原酮 A 侧链氧取代乙基的 1'位氢被甲基取代, 推断化合物 1 可能为连有异丙基的色原酮葡萄糖苷类化合物。从 HMBC 谱(图 1)可以看出, 葡萄糖端基质子信号 δ_H 4.45 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 与季碳信号 δ_C 77.7 (C-1') 存在远程相关, 提示葡萄糖连接在 C-1'上, H-3 质子信号 δ_H 6.50 (1H, s) 与季碳信号 δ_C 77.7 (C-1') 存在远程相关, 质子信号 δ_H 1.58 (3H, s, H-2') 和 1.60 (3H, s, H-3') 与 δ_C 173.1 (C-2) 存在远程相关, 提示异丙基与 C-2 相连。综合以上分析, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR、HMQC 及 HMBC 谱, 将该化合物的 ¹H-NMR 谱中的质子信号和 ¹³C-NMR 谱中的碳信号进行了准确归属(表 1)。最后鉴定化合物 1 为 2-异丙基-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 B。

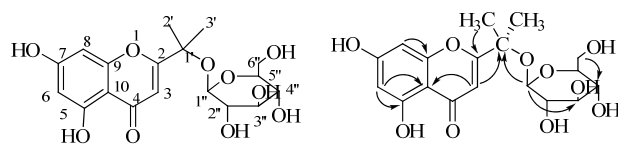


图 1 化合物 1 的结构和主要 HMBC 相关图

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

化合物 2: 白色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : $[M+H]^+$ 371.207 0 (计算值 C₁₉H₃₀O₇, 371.207 0), ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 5.82 (1H, s, H-4), 5.72 (1H, dd, $J = 15.5, 6.0$ Hz, H-8), 5.59 (1H, dd, $J = 15.5, 9.0$ Hz, H-7), 4.34 (1H, m, H-9), 4.29 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 2.62 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 2.37 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2α), 1.99 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2β), 1.88 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, H-13), 1.23 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-10), 0.97 (3H, s, H-12), 0.95 (3H, s, H-11), 3.17

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

碳位	δ_{H}	δ_{C}	HMBC (H→C)
2	—	173.1	
3	6.50 (1H, s)	107.2	C-2, 4, 5, 10, 1'
4	—	184.3	
5	—	163.2	
6	6.13 (1H, s)	100.2	C-5, 7, 8, 10
7	—	166.4	
8	6.31 (1H, s)	95.1	C-6, 7, 9, 10
9	—	159.7	
10	—	105.4	
1'	—	77.7	
2'	1.58 (3H, s)	26.5	C-2, 1'
3'	1.60 (3H, s)	25.5	C-2, 1'
1''	4.45 (1H, d, $J=8.0$ Hz)	99.5	C-1', 2'', 3'', 5''
2''	3.17 (1H, m)	75.1	C-1'', 3'', 4''
3''	3.30 (1H, m)	78.5	C-1'', 2'', 4'', 5''
4''	3.26 (1H, m)	71.5	C-2'', 3'', 6''
5''	3.12 (1H, m)	78.1	C-4'', 6''
6''	3.52 (1H, dd, $J=2.0, 12.0$ Hz) 3.61 (1H, dd, $J=5.5, 12.0$ Hz)	62.6	C-4'', 5''

(1H, m, H-2'), 3.22~3.30 (3H, m, H-3'~5'), 3.76 (1H, dd, $J=11.5, 2.0$ Hz, H-6' α), 3.60 (1H, dd, $J=11.5, 5.5$ Hz, H-6' β); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 37.1 (C-1), 202.0 (C-3), 126.1 (C-4), 165.9 (C-5), 56.8 (C-6), 128.8 (C-7), 138.2 (C-8), 77.0 (C-9), 21.0

(C-10), 27.6 (C-11), 28.1 (C-12), 23.8 (C-13), 102.5 (C-1'), 75.3 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 2 为 (6*R*, 9*R*)-3-酮- α -紫罗兰醇-9-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 3: 无色胶状物。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.25 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2, 6), 6.10 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-4), 4.80 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 3.68 (6H, s, 2 \times -OCH₃), 3.83 (1H, dd, $J=12.0, 2.5$ Hz, H-6' α), 3.62 (1H, dd, $J=12.0, 6.0$ Hz, H-6' β), 3.25~3.41 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 161.0 (C-1), 96.5 (C-2, 6), 162.9 (C-3, 5), 95.8 (C-4), 102.4 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 3 为红豆杉苷。

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. 香鳞毛蕨的药学研究 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 661-663.
- [3] 彭冰, 曾祖平, 李萍, 等. 香鳞毛蕨中 1 个新的色原酮苷 [J]. 中草药, 2013, 44(17): 2347-2349.
- [4] Pabst A, Barron D, Sémon E, *et al.* Two diastereomeric 3-oxo- α -ionol β -*D*-glucosides from raspberry fruit [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(5): 1649-1652.
- [5] 张君增, 方起程, 梁晓天. 中国特有植物白豆杉的化学成分研究 [J]. 植物学报, 1996, 38(5): 399-405.