

抱石莲化学成分研究

李治甫^{1,2}, 杨小生², 梁光义^{1,2}, 潘卫东^{2*}

(1. 贵阳中医学院, 贵阳 550002; 2. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 从苗药抱石莲(*Lepidogrammitis drymoglossoides* (Bak.) Ching)的石油醚萃取部分中分离出6个成分, 并利用UV、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、MS等方法鉴定出这6个化合物分别为: 大黄素甲醚(I)、里白醇(II)、乙酸橙酰胺(III)、十六烷酸(IV)、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯(V)、β-谷甾醇(VI)。所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 抱石莲; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2011)02-0275-03

Chemical constituents from
*Lepidogrammitis drymoglossoides*LI Zhi-Fu^{1,2}, YANG Xiao-Sheng², LIANG Guang-Yi^{1,2}, PAN Wei-Dong^{2*}

(1. Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China; 2. Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The chemical constituents of *Lepidogrammitis drymoglossoides* were studied by the method of chromatography and spectral analysis. Six compounds were isolated and identified as physcion(I), diplopterol(II), aurantiamide acetate(III), n-hexadecanoic acid(IV), atraric acid(V) and β-sitosterol(VI). All compounds were isolated from this genus for the first time.

Key words: *Lepidogrammitis drymoglossoides*; chemical constituent; structural elucidation

抱石莲为水龙骨科(Polypodiaceae)骨牌蕨属(*Lepidogrammitis*)抱石莲(*L. drymoglossoides*)的干燥全草。以全草入药, 具有清热解毒、利湿消瘀之功效, 用于咽喉痛, 肺热咳血, 风湿关节痛, 淋巴结炎, 胆囊炎, 石淋, 跌打损伤, 疗毒痈肿(何顺志等, 2007)。为了阐明其药效物质基础, 特别是其中可能的抗结核分支杆菌(*Mycobacterium tuberculosis*)成分, 我们采用现代分离手段和波谱技术对其化学成分进行了比较系统的研究。从其乙醇总提物的石油醚萃取层中分离鉴定了6个化合物, 分别为: 大黄素甲醚(I)、里白醇(II)、乙酸橙酰胺(III)、十六烷酸(IV)、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯(V)、β-谷甾醇(VI)。所有化

合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与仪器

药材于2009年5月采自贵州省贵阳市, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为抱石莲(*Lepidogrammitis drymoglossoides*)的干燥全草, 标本保存在贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室。

柱色谱硅胶(中国青岛海洋化工厂硅胶200-300目和硅胶H); 薄层硅胶(中国青岛海洋化工厂GF254化学纯); Sephadex LH-20(GE Healthcare); 小孔树脂(日本三菱MCI-GELCHP-20P);

收稿日期: 2010-09-07 修回日期: 2010-12-05

基金项目: 贵州省国际合作重点项目(黔科合外G字[2008]700106); 贵阳中医学院研究生创新计划项目(ZYYCX10028)[Supported by International cooperation project of Guizhou Province(QKHWGZ[2008]700106); Innovation Plan for Postgraduate Students of Guiyang College of Traditional Chinese Medicine(ZYYCX10028)]

作者简介: 李治甫(1985-), 男, 四川盐亭人, 硕士研究生, 主要从事天然产物研究与开发工作, (E-mail)lizhifu200885@126.com。

* 通讯作者(Author for correspondence, E-mail: wdpn@163.com)

NMR 为 Varian 公司的 INOVA 400 MHz 核磁共振波谱仪;质谱仪(美国惠普公司 HP-5973 型气相色谱-质谱联用仪);XT-2 型显微熔点测定仪(温度计未校正,北京泰克仪器有限公司);层析用溶剂石油醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮和甲醇为工业试剂经重蒸处理,其它试剂均为分析纯。

2 提取与分离

干燥抱石莲全草 13.0 kg,用 75% 的乙醇溶液加热回流提取 3 次,提取液减压浓缩回收溶剂后得浸膏,浸膏加适量水混悬,依次以等体积石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压浓缩回收溶剂,得石油醚部分 35 g(Fr. A)、氯仿部分 40 g(Fr. B)、乙酸乙酯部分 45 g(Fr. C)、正丁醇部分 120 g(Fr. D)。

Fr. A 部分进行硅胶柱层析,用石油醚-乙酸乙酯(1 : 0-0 : 1)梯度洗脱,每 150 mL 为 1 份,共收集 72 份。TLC 检测,合并相同斑点,其中 Fr 30 - Fr 32 部分有白色针晶 VI(30 mg)析出。Fr13-Fr20 合并为 A,A 再经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇=1 : 1)分离得化合物 I(7 mg)和 II(12 mg)。Fr21-Fr29 合并为 B,B 再经反复硅胶柱层析和 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇=1 : 1)分离得化合物 IV(10 mg)。Fr46-Fr56 合并为 C,C 经小孔树脂甲醇-水(40 : 60-100 : 0)梯度洗脱和 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇=1 : 1)分离得化合物 V(4 mg)和 III(7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I 大黄素甲醚,橙红色针晶(三氯甲烷),mp 194~196 °C。UV(MeOH) λ_{nm} : 225, 257, 266, 289, 435; IR(KBr) cm^{-1} : 3438, 1678, 1628, 1570; EI-MS m/z (%): 284[M]⁺(100), 241(18.7), 128(10), 77(10.6); ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 12.31(1H, s, 8-OH), 12.11(1H, s, 1-OH), 7.62(1H, brs H-5), 7.36(1H, d, $J=2.7$ Hz, H-4), 7.08(1H, brs H-7), 6.68(1H, d, $J=2.7$ Hz, H-2), 3.93(3H, s, OMe), 2.45(3H, s, Me); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 190.76(C-9), 182.01(C-10), 166.51(C-6), 165.16(C-1), 162.47(C-8), 148.43(C-3), 135.22(C-4a), 133.18(C-10a), 121.27(C-7), 124.49(C-5), 113.64(C-8a), 110.23(C-9a),

108.20(C-4), 106.74(C-2), 56.06(OMe), 22.15(Me)。以上波谱数据与文献(梁妍等, 2009; 黄元等, 2007)一致,故鉴定该化合物为大黄素甲醚。

化合物 II 里白醇,无色针晶(氯仿-甲醇)。EI-MS m/z (%): 428[M]⁺(6.8), 207(21.8), 191(100), 149(68), 95(58.8), 59(54.5); ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 1.21(3H, m, H-29), 1.20(3H, m, H-24), 1.18(3H, m, H-30), 1.18(3H, m, H-23), 1.00(3H, m, H-28), 0.95(3H, m, H-27), 0.92(3H, m, H-26), 0.77(3H, m, H-25); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 73.95(C-22), 56.06(C-5), 53.88(C-17), 50.31(C-9), 51.08(C-21), 49.80(C-13), 44.06(C-19), 44.06(C-18), 42.07(C-3), 41.87(C-14), 41.21(C-8), 40.27(C-1), 33.39(C-23), 37.36(C-10), 34.34(C-15), 33.20(C-4), 33.20(C-7), 30.82(C-30), 30.82(C-28), 28.70(C-29), 26.58(C-20), 24.11(C-12), 21.93(C-16), 21.57(C-24), 20.87(C-11), 16.69(C-27), 18.67(C-2), 18.67(C-6), 16.12(C-26), 15.80(C-25)。以上波谱数据与文献(赵春超等, 2006; 陈封政等, 2008)一致,故鉴定该化合物为里白醇。

化合物 III 乙酸橙酰胺,白色针晶(石油醚-丙酮),mp 177~179 °C。IR(KBr) cm^{-1} : 3310, 1720, 1660, 1630, 1600, 1580, 1490, 1260, 740, 695, 530; ESI-MS m/z : 443[M-1]⁻; ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.48(1H, t, $J=7.3$ Hz, H-4), 7.44(2H, t, $J=7.3$ Hz, H-3, 5), 7.71(2H, d, $J=7.3$ Hz, H-2, 6), 7.29(5H, m, H-2', 6'), 7.21(3H, m, H-3'', 4'', 5''), 7.06(2H, d, $J=6.5$ Hz, H-2'', 6''), 6.75(1H, d, $J=8.1$ Hz, 8-NH), 5.96(1H, d, $J=8.1$ Hz, 11-NH), 4.76(1H, m, H-9), 4.34(1H, m, H-12), 3.94(1H, dd, $J=5.2, 11.2$ Hz, H-13 α), 3.81(1H, dd, $J=4.4, 11.2$ Hz, H-13 β), 3.21(1H, dd, $J=5.6, 13.6$ Hz, H-7' α), 3.05(1H, dd, $J=8.4, 13.6$ Hz, H-7' β), 2.75(2H, m, H-7''), 2.02(3H, s, OCOCH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 170.78(OCOME), 170.18(C-10), 167.07(C-7), 136.64(C-1''), 136.57(C-1'), 133.59(C-1), 131.91(C-4), 129.26(C-2', 6'), 129.10(C-2'', 6''), 128.74(C-3', 5'), 128.56(C-3'', 5''), 127.13(C-4'), 127.01(C-2, 6), 126.72(C-4''), 64.53(C-13), 54.94(C-9), 49.38(C-12), 38.40(C-7'), 37.39(C-7''), 20.79(COME)。以上波谱数据与文献(邹建华等, 2004)一致,故鉴定

该化合物为乙酸橙酰胺。

化合物 IV 十六烷酸, 白色片状晶体, mp 49~50 °C。EI-MS m/z (%): 256 [M]⁺ (30.2), 213 (16.7), 171 (8.7), 157 (8.7), 129 (20.8), 97 (36.7), 69 (55.3), 55 (81.7); 将其与十六烷酸对照品比较, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 与对照品混合熔点不下降。以上波谱数据与文献(刘海等, 2009)一致, 故鉴定该化合物为十六烷酸。

化合物 V 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯, 黄色粉末, mp 140~142 °C。EI-MS m/z (%): 196 [M]⁺ (20.2), 164 (72), 136 (100), 107 (20), 53 (28), 39 (24.4); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 12.04 (1H, s, 2-OH), 6.21 (1H, s, H-5), 5.17 (1H, s, 4-OH), 3.92 (3H, s, H-1'), 2.46 (3H, s, 6-Me), 2.10 (3H, s, 3-Me); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 163.14 (C-2), 157.98 (C-4), 140.13 (C-6), 130.93 (C-7), 110.51 (C-5), 108.46 (C-3), 105.20 (C-1), 7.63 (3-Me), 51.81 (OMe), 24.09 (6-Me)。以上波谱数据与文献(Rainer 等, 2003; Sonja 等, 2006)一致, 鉴定该化合物为 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯。

化合物 VI β-谷甾醇, 白色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 135~137 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。将其与 β-谷甾醇对照品比较, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 与对照品混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为 β-谷甾醇。

致谢 核磁和质谱数据分别由贵州省、中国科

学院天然产物化学重点实验室张建新副研究员和王道平老师测定。

参考文献:

- 何顺志, 徐文芬. 2007. 贵州中药资源研究[M]. 贵阳: 贵州科技出版社: 192
- Chen FZ(陈封政), Xiang Q(向清), Li SH(李书华). 2008. Chemical constituents in the leaves of *Alsophila spinulos* (孑遗植物桫欏叶化学成分的研究)[J]. *Acta Bot Boreal-Occident sin* (西北植物学报), **28**(6): 1 246-1 249
- Huang Y(黄元), Dong Q(董琦), Qiao SY(乔善义). 2007. Studies on the chemical constituents from *Stellaria media* (II) (繁缕化学成分研究(II))[J]. *Pham J China PLA* (解放军药学报), **23**(3): 185-187
- Liang Y(梁妍), Tian WX(田维熙), Ma XF(马晓丰). 2009. Chemical constituents of caulis *Polygoni multiflori* (首乌藤的化学成分)[J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), **26**(7): 536-538
- Liu H(刘海), Zhou X(周欣), Zhao C(赵超), et al. 2009. Chemical constituents of *Reineckia carnea* (吉祥草化学成分研究)[J]. *China Pharm* (中药药房), **12**(20): 914-915
- Rainer G, Maki K, Li XC, et al. 2003. Furanone phthoquinones, atraric acid and a benzofuran from the stem barks of *Newbouldia laevis*[J]. *Phytochemistry*, **64**: 583-587
- Sonja S, Maria P, Aria B, et al. 2006. Activity-Guided isolation of an antiandrogenic compound of *Pygeum africanum* [J]. *Planta Med*, **72**: 547-551
- Zhao CC(赵春超), Shao JH(邵建华), Wang JH(王金辉), et al. 2006. Chemical constituents in fruits of *Ailanthus altissima* (凤眼草的化学成分)[J]. *Chin Trad Herb Drug* (中草药), **37**(12): 1 768-1 771
- Zhou JH(邹建华), Yang JS(杨峻山). 2004. Study on chemical constituents isolated from *Semiaquilegia adoxoides* (天葵的化学成分研究)[J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), **39**(4): 256-257

(上接第 280 页 Continue from page 280)

- Huang HB(黄海滨), Dan H(戴航), Li XJ(李学坚), et al. 2004. Determination of content of Mandelic Manqiferin in different producing areas by RP-HPLC method (RP-HPLC 法测定不同产地扁桃叶中芒果苷的含量)[J]. *Guangxi J Trad Chin Med* (广西中医药), **27**(2): 51-52
- Huang XD(黄晓冬), Liu JQ(刘剑秋). 2004. Chemical constituents and antibacterial of the essential oil from the leaves of *Syzygium buxi folium* (赤楠叶精油的化学成分及其抗菌活性)[J]. *J Trop Subtrop Bot* (热带亚热带植物学报), **12**(3): 233-236
- Jiang GB(江贵波), Zeng RS(曾任森), Chen SX(陈少雄), et al. 2008. Identification and antimicrobial effects of volatiles in traditional Chinese medicine herb *Artemisia lavandulae folia* (中药野艾挥发性物质的抗菌活性与成分鉴定)[J]. *J Shenyang Agric Univ* (沈阳农业大学学报), **39**(4): 495-498
- Liu CF(刘存芳), Tian GH(田光辉). 2007. Study on volatile components and antimicrobial activity of the essential oil from

- Polygonum amplexicaule* (抱茎蓼挥发油成分及其抗菌活性的研究)[J]. *Nat Product Res Develop* (天然产物研究与开发), **19**: 447-451
- Si XL(思秀玲), Wei S(韦松), Xu XJ(许学健), et al. 1995. Studies on chemical constituents in the leaves of *Mangifera persici formis* (扁桃叶化学成分研究)[J]. *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **20**(5): 295-296
- Wang QS(王茜莎), Yang W(杨威), Li M(李明), et al. 2009. Anti-tumor effects of δ-elemene in vivo and in vitro (δ-榄香烯体内外抗肿瘤作用研究)[J]. *China Pharm* (中国药房), **9**: 650-653
- Zhang JS(张劲松), Li B(李博), Chen JK(陈家宽), et al. 2006. Chemical constituents and antimicrobial activity of volatile oil from *Solidago canadensis* (加拿大一枝黄花挥发油成分及其抗菌活性)[J]. *J Fudan Univ: Nat Sci Edi* (复旦学报·自然科学版), **45**(3): 412-416