

荚果蕨贯众化学成分 IV

李姝蓓, 张东, 杨岚*, 李玉洁, 朱晓新*, 傅梅红, 方婧
(中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的:对荚果蕨贯众的化学成分进行研究。方法:用色谱法分离化合物,根据理化性质和光谱鉴定结构。结果:分离鉴定了 6 个化合物:5,7-二羟基-6-甲基-4'-甲氧基二氢黄酮(1),甲氧基荚果蕨辛(2), thunberginol C(3),去甲氧基荚果蕨素-7-O- β -D-葡萄糖苷(4),荚果蕨素 7-O- β -D-葡萄糖苷(5),gaylussacin(6)。结论:所有化合物均为首次从荚果蕨植物中分离得到,其中化合物 1,4 为新的天然产物。

[关键词] 荚果蕨; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2014)16-0109-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014160109

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140627.0946.096.html>

[网络出版时间] 2014-06-26 10:47

Chemical Constituents of Rhizomes and Frond Bases of *Matteuccia struthiopteris*

LI Shu-bei, ZHANG Dong, YANG Lan*, LI Yu-jie, ZHU Xiao-xin*, FU Mei-hong, FANG Jing
(Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** The research was conducted to study the chemical constituents of the rhizome of *Matteuccia struthiopteris*. **Method:** The constituents were separated and purified by column chromatography with normal phase silica gel and RP silica gel. Their structures were identified on the basis of physical and chemical properties, in combination of spectral data. **Result:** Six compounds were isolated and identified as 5, 7-dihydroxy-6-methyl-4'-methoxydihydroflavone (1), methoxymatteucin (2), thunberginol C (3), demethoxymatteucinol-7-O- β -D-glucopyranoside (4), matteucinol-7-O- β -D-glucopyranoside (5), gaylussacin (6). **Conclusion:** All compounds were isolated from this plant for the first time, in which compounds 1 and 4 are new natural products.

[Key words] *Matteuccia struthiopteris*; chemical constituents; structure determination

荚果蕨别名黄花香、广东菜,为球子蕨科多年生草本植物。荚果蕨贯众即荚果蕨带叶柄基的干燥根茎为商品贯众主流品种之一,主产于东北三省、河北、四川、陕西及西藏。为阐明荚果蕨贯众的药效作用物质基础,指导临床合理用药,作者对其化学成分进行系统研究,曾从荚果蕨贯众中分离鉴定了 20 余

种化合物^[1-4],现又从中分离鉴定了 6 个化合物,均为首次从荚果蕨植物中得到,其中化合物 1,4 为新的天然产物,其 NMR 数据为首次报道。

1 材料

AVANCE III 600 MHz 核磁共振仪 (Bruker), AEI MS-50 质谱仪 (岛津), 6130 SQ 质谱仪

[收稿日期] 20130820(003)

[基金项目] 国家科技部国际科技合作项目(2011DFA30870)

[第一作者] 李姝蓓, 硕士, 从事中药化学研究, Tel:010-64014347, E-mail: zzyblsb@sina.com

[通讯作者] * 杨岚, 硕士, 研究员, 从事中药化学研究, Tel:010-64014347, E-mail: ylan_66@163.com;

* 朱晓新, 博士, 研究员, 从事中药药理与药代研究, Tel:010-64056154, E-mail: zhuxx59@163.com

(Agilent), LC-20AT 和 LC3000 高效液相色谱仪(岛津), μ BondapakTM C₁₈ (19 mm × 150 mm) 反相制备柱(Waters)。薄层色谱及柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产。

药材由重庆市药物种植研究所易思荣研究员采集并鉴定为 *Matteuccia struthiopteris* (L.) Todaro, 产地为重庆南川金佛山。

2 提取与分离

将 2 kg 药材粉碎成粗粉, 用 95% 的乙醇回流提取 3 次, 合并提取液并减压浓缩成浸膏, 加水混悬后, 用乙酸乙酯等体积萃取, 得乙酸乙酯部分浸膏 220 g。乙酸乙酯部分, 经硅胶色谱柱层析, 以石油醚-丙酮溶剂系统梯度洗脱, 得到 19 个部分(A-1 ~ A-19)。将 A-7 ~ A-10 部分合并, 再经硅胶色谱柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯系统梯度洗脱, 8:2 洗脱部分先后得化合物 1, 2; 将 A-11 ~ A-13 部分合并, 进行硅胶柱层析, 以二氯甲烷-乙酸乙酯系统梯度洗脱, 9:1 洗脱部分得化合物 3; A-14 部分过硅胶色谱柱分离, 以二氯甲烷-甲醇系统梯度洗脱, 9:1 洗脱部分再经制备液相分离, 流动相为甲醇-0.1% 甲酸 44:56, 得化合物 4, 5; A-17 部分经过 2 次硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇系统梯度洗脱, 得化合物 6。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末, ESI-MS m/z 299 [M - H]⁻。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.42 (1H, s, 5-OH), 7.43 (2H, d, J = 9 Hz, 2', 6'-H), 6.97 (2H, d, J = 9 Hz, 3', 5'-H), 5.96 (1H, s, 8-H), 5.45 (1H, dd, J = 3, 12 Hz, 2-H), 3.77 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.23 (1H, dd, J = 12, 17 Hz, 3-H _{α}), 2.70 (1H, dd, J = 3, 17 Hz, 3-H _{β}), 1.87 (3H, s, 7-CH₃)。 ¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 78.5 (C-2), 42.6 (C-3), 196.4 (C-4), 161.2 (C-5), 103.8 (C-6), 166.0 (C-7), 94.9 (C-8), 160.7 (C-9), 101.7 (C-10), 131.3 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 114.4 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 7.5 (7-CH₃), 55.6 (4'-OCH₃)。经 H-HCOSY, HSQC, HMBC 谱分析确定化合物 1 为 5,7-二羟基-6-甲基-4'-甲氧基二氢黄酮^[5], 并归属了 NMR 数据。经文献检索确认该化合物为新天然产物, 且其 NMR 数据为首次报道。

化合物 2 黄色粉末, ESI-MS m/z 329 [M - H]⁻。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 7.02 (1H, d, J = 3 Hz, 6'-H), 6.80 (1H, d, J = 9 Hz, 3'-H), 6.76 (1H, dd, J = 3, 9 Hz, 4'-H),

5.54 (1H, dd, J = 3, 12.5 Hz, 2-H), 3.69 (3H, s, 5'-OCH₃), 2.99 (1H, dd, J = 12.5, 17 Hz, 3-H _{α}), 2.69 (1H, dd, J = 3, 17 Hz, 3-H _{β}), 1.91 (3H, s, 8-CH₃), 1.90 (3H, s, 6-CH₃)。 ¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 73.7 (C-2), 41.9 (C-3), 194.6 (C-4), 167.1 (C-5), 103.8 (C-6), 159.0 (C-7), 103.3 (C-8), 157.6 (C-9), 100.6 (C-10), 127.5 (C-1'), 148.0 (C-2'), 116.5 (C-3'), 114.5 (C-4'), 152.4 (C-5'), 112.8 (C-6'), 8.9 (6-CH₃), 8.3 (8-CH₃), 55.5 (5'-OCH₃)。以上数据与文献[6]对照, 确定化合物 2 为甲氧基荚果蕨辛。

化合物 3 淡棕色结晶, ESI-MS m/z 271 [M - H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.33 (2H, d, J = 9 Hz, 2', 6'-H), 6.83 (2H, d, J = 9 Hz, 3', 5'-H), 6.28 (1H, d, J = 1.8 Hz, 5-H), 6.24 (1H, d, J = 1.8 Hz, 7-H), 5.49 (1H, dd, J = 3, 12 Hz, 3-H), 3.27 (1H, dd, J = 12, 16 Hz, 4-H _{α}), 3.02 (1H, dd, J = 3, 16 Hz, 4-H _{β})。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 170.4 (C-1), 80.7 (C-2), 34.5 (C-4), 106.5 (C-5), 165.0 (C-6), 100.9 (C-7), 164.3 (C-8), 100.3 (C-9), 142.3 (C-10), 129.3 (C-1'), 127.6 (C-2', 6'), 114.9 (C-3', 5'), 157.7 (C-4')。以上数据与文献[7]对照, 确定化合物 3 为二氢异香豆素类化合物 thunberginol C。

化合物 4 淡棕色粉末, ESI-MS m/z 469 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.53 (2H, d, J = 7.4 Hz, 2', 6'-H), 7.44 (2H, t, J = 7.4 Hz, 3', 5'-H), 7.38 (1H, t, J = 7.4 Hz, 4'-H), 5.51 (1H, dd, J = 3, 12.5 Hz, 2-H), 4.74 (1H, d, J = 7.7 Hz, 1''-H), 3.16 ~ 3.80 (m, 2'' ~ 6''-H), 3.14 (1H, dd, J = 12.5, 17 Hz, 3-H _{α}), 2.90 (1H, dd, J = 3, 17 Hz, 3-H _{β}), 2.18 (3H, s, 6-CH₃), 2.17 (3H, s, 8-CH₃)。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 78.7 (C-2), 43.0 (C-3), 198.0 (C-4), 158.5 (C-5), 111.7 (C-6), 161.5 (C-7), 110.6 (C-8), 157.6 (C-9), 104.9 (C-10), 139.2 (C-1'), 125.8 (C-2', 6'), 128.3 (C-3', 5'), 128.1 (C-4'), 104.0 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.2 (C-4''), 76.8 (C-5''), 61.3 (C-6''), 7.7 (6-CH₃), 8.4 (8-CH₃)。经过与化合物 5 数据比对, 确定化合物 4 为去甲氧基荚果蕨素-7-O- β -D-葡萄糖苷, 其波谱数据为首次报道。

化合物 5 淡黄色粉末, ESI-MS m/z 499 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.45 (2H, d, J = 9 Hz, 2', 6'-H), 6.98 (2H, d, J = 9 Hz, 3', 5'-H),

5.43(1H, dd, $J = 3, 13$ Hz, 2-H), 4.74(1H, d, $J = 7.6$ Hz, 1''-H), 3.15(1H, m, 3-H_a), 2.85(1H, dd, $J = 3, 17$ Hz, 3-H_β), 3.83(3H, s, 4'-OCH₃), 3.16 ~ 3.80(m, 2'' ~ 6''-H), 2.16(3H, s, 6-CH₃), 2.15(3H, s, 8-CH₃)。¹³C-NMR(CD₃OD, 150 MHz) δ: 78.5(C-2), 42.9(C-3), 198.3(C-4), 158.5(C-5), 111.6(C-6), 161.4(C-7), 110.5(C-8), 157.7(C-9), 104.9(C-10), 131.1(C-1'), 127.4(C-2', 6'), 113.6(C-3', 5'), 160.0(C-4'), 104.0(C-1''), 74.3(C-2''), 76.5(C-3''), 70.2(C-4''), 76.8(C-5''), 61.3(C-6''), 7.7(6-CH₃), 8.4(8-CH₃), 54.4(4'-OCH₃)。以上数据与文献[8]对照,确定化合物**5**为荚果蕨素 7-*O*-β-D-葡萄糖苷。

化合物**6** 白色结晶, HRESI-MS m/z 417.1174 [M - H]⁻。¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz) δ: 7.89(1H, d, $J = 16$ Hz, 7-H), 7.52(2H, d, $J = 7.6$ Hz, 2', 6'-H), 7.35(2H, t, $J = 7.6$ Hz, 3', 5'-H), 7.26(1H, t, $J = 7.6$ Hz, 4'-H), 6.95(1H, d, $J = 16$ Hz, 8-H), 6.91(1H, d, $J = 2.3$ Hz, 6-H), 6.59(1H, d, $J = 2.3$ Hz, 4-H), 5.03(1H, d, $J = 7.1$ Hz, 1''-H), 3.39 ~ 3.95(m, 2'' ~ 6''-H)。¹³C-NMR(CD₃OD, 150 MHz) δ: 106.3(C-2), 107.4(C-6), 142.9(C-1), 161.6(C-5), 164.1(C-3), 102.9(C-4), 129.1(C-7), 130.8(C-8), 172.8(C-9), 137.6(C-1'), 126.4(C-2', 6'), 128.3(C-3', 5'), 127.4(C-4'), 100.2(C-1''), 73.4(C-2''), 76.5(C-3''), 70.0(C-4''), 77.0(C-5''), 61.1(C-6'')。以上数据与文献[9]对照,确定化合物**6**为二苯乙烯类化合物 gaylussacin。

[参考文献]

- [1] 杨岚,赵玉英,屠呦呦. 荚果蕨贯众的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(3): 278.
- [2] 杨岚,王满元,赵玉英,等. 荚果蕨贯众化学成分研究 II [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(7): 647.
- [3] 杨岚,王满元,赵玉英,等. 荚果蕨贯众化学成分研究 [J]. 药学学报, 2005, 40(3): 252.
- [4] 张东,杨岚,傅梅红,等. 荚果蕨贯众化学成分研究 III [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(14): 1703.
- [5] Matsuura S. Ring closure of chalcones to flavanones in the presence of concentrated orthophosphoric acid III ring closure of chalcones derived from phenol and resorcinol [J]. Yakugaku Zasshi, 1957, 77(3): 298.
- [6] 蒋建勤,周荣汉,王磊,等. 中华荚果蕨化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1994, 25(5): 265.
- [7] Yoshikawa M, Uchida E, Chatani N, et al. Thunberginols C, D, and E, new antiallergic and antimicrobial dihydroisocoumarins, and thunberginol G 3'-*O*-glucoside and (-)-hydrangenol 4'-*O*-glucoside, new dihydroisocoumarin glycosides, from *Hydrangeae dulcis* folium [J]. Chem Pharm Bull, 1992, 40(12): 3352.
- [8] Li X C, Jacob M R, Pasco D S, et al. Phenolic compounds from *Miconia myriantha* inhibiting candida aspartic proteases [J]. J Nat Prod, 2001, 64(10): 1282.
- [9] Miyaichi Y, Imoto Y, Kizu H, et al. Studies on the nepalese crude drugs (X) on the flavonoid and the stilbene constituents of the leaves of *Scutellaria scandens* BUCH.-HAM. ex D. DON [J]. Shoyakugaku Zasshi, 1988, 42(3): 204.

[责任编辑 邹晓翠]