

42-45

11

R282.71

栗柄金粉蕨的黄酮成分*

R284

郑兴¹ 余麟 谢志忠 陈凯 王蓉蓉

(衡阳医学院药理学系 衡阳 421001)

许云龙²

(中国科学院昆明植物研究所 昆明 650204)

摘要 从湖南省江华瑶族自治县产的栗柄金粉蕨(*Onychium lucidum*)的地上部分分离得到4个黄酮化合物,经光谱鉴定为:木犀草素-7-葡萄糖甙(1),3,7-二甲氧基槲皮黄素(2),槲皮黄素-3-葡萄糖甙(3)和金粉蕨素(4),均为首次从该植物中获得。

关键词 栗柄金粉蕨, 黄酮

分离 黄酮同成分

中国蕨科金粉蕨属植物栗柄金粉蕨主要分布于东亚,中国民间用于治疗肠炎、黄疸、流感、高烧和用作食物、农药、药物中毒的解毒药^[1],其化学成分未见报道。为阐明其有效成分,我们进行了研究,从中分离得到4个黄酮化合物,经光谱鉴定为:木犀草素-7-葡萄糖甙(1),3,7-二甲氧基槲皮黄素(2),槲皮黄素-3-葡萄糖甙(3)和金粉蕨素(4),均为首次从该植物中获得。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验材料 *Onychium lucidum* 采于湖南省江华瑶族自治县。熔点由 Kofler 显微熔点仪器定(未经校正)。红外光谱由岛津 IR-450 红外光谱仪测定。¹H NMR 与¹³C NMR 由 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定,C₂D₂N 作溶剂,TMS 为内标,化学位移以 δ 表示。质谱仪为 Finnigan-4510。

1.2 提取分离

栗柄金粉蕨 1.0 kg,粉碎,以甲醇热回流提取,回收甲醇后的水混液用乙酸乙酯提取,减压浓缩,回收溶剂,用氯仿-甲醇梯度反复洗脱得到四个黄酮类化合物(1)、(2)、(3)和(4)。

1.3 结构鉴定

木犀草素-7-葡萄糖甙(1),C₂₁H₂₀O₁₂,M464(14 mg,0.0007%),黄色针状结晶(MeOH),mp. 259~261 °C,UV_{λ_{max}}^{EtOH} 256,266,348 nm;IR_{ν_{max}}^{KBr} cm⁻¹ 3420~3100,1646,1585,1485,1436,1365,1330,1253,1167,1075,1020,850,832,775,740,620;EIMS:286(A-环),258,229,153,144,134,124,115,105,91,73,60;¹H NMR(DMSO-d₆,δ)见表1;¹³C NMR(DMSO-d₆,δ):见表2。以上数据与文献^[3]一致。

3,7-二甲氧基槲皮素(2),C₁₇H₁₄O₇,M330(10 mg,0.0005%),黄色针状结晶(MeOH),mp. 259~261 °C;UV_{λ_{max}}^{EtOH} 256,266,348 nm;IR_{ν_{max}}^{KBr} cm⁻¹ 3390,3140,1640,1575,1480,1416,1360,

收稿日期:1999-07-08 修回日期:1999-07-27

* 本研究课题为湖南省科委重点资助项目(No 98SSY1001)与湖南省教委资助项目(No 96B099)

* Project supported by Science Committee(No 98SSY1001)and Educational Committee(No98B099)of Hunan

** 通讯联系人(Corresponder)

1332, 1330, 1225, 1200, 1150, 1115, 1010, 908, 815; EIMS: 330, 312, 301, 287, 271, 257, 244, 203, 167, 151, 137, 122, 109(C-环), 105, 91, 83, 77, 69, 60, 55; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 见表 1; $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 见表 2。以上数据与文献^[4]基本一致。

槲皮黄素-3-葡萄糖甙(3), $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, M464 (11 mg, 0.00055%), 黄色针状结晶 (MeOH), mp. 206~208 $^{\circ}\text{C}$; UV $_{\lambda_{\text{max}}}$ 258, 366 nm; IR $_{\nu_{\text{max}}}$ cm^{-1} 3300, 1645, 1595, 1555, 1490, 1432, 1340, 1290, 1260, 1190, 1160, 1003, 925, 805; EIMS: 302, 286, 273, 229, 200, 153, 137, 123, 109(C-环), 105, 91, 83, 77, 69, 60, 55; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 见表 1; $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 见表 2。以上数据与文献^[5]相符。

金粉蕨素(4), $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$, M564 (3000 mg, 0.15%), 白色针状结晶 (MeOH), mp. 279~280 $^{\circ}\text{C}$; UV $_{\lambda_{\text{max}}}$ 213, 286, 330 nm; IR $_{\nu_{\text{max}}}$ cm^{-1} 3420, 3360, 1655, 1647, 1632, 154, 1500, 1450, 1394, 1342, 1330, 1322, 1294, 1278, 1226, 1180, 1157, 1085, 1050, 1032, 1015, 994, 978, 885, 844, 820, 775, 750; EIMS: 564, 447, 418, 400(M-鼠李糖), 368, 354, 256(M-鼠李糖-葡萄糖), 238, 179, 153, 152, 129, 104, 85, 77(C-环), 71, 55; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 见表 1; $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 见表 2, 以上数据和文献报道的金粉蕨素(onychinn)一致^[2]; TLC 检查, R $_f$ 值与标准品相同。 ^1H - ^{13}C COSY 与 COLOC 数据见表 3。

表 1 化合物(1), (2), (3)(溶剂为二甲亚砜)和(4)(溶剂为吡啶)的氢谱数据

Table 1 $^1\text{H NMR}$ spectra data of compound (1), (2), (3) and (4) in DMSO- d_6

Hydrogen	1	2	3	4*
H-3	6.777 br s,			
H-6	6.744 d, 1.6	6.694 d, 2.0	6.391 d, 1.6	6.731 d, 1.6
H-8	6.430 d, 1.6	6.353 d, 2.0	6.187 d, 1.6	6.672 d, 1.6
H-2'	7.447 d, 2.4	7.579 d, 2.0	7.579 d, 2.4	7.548 d, 7.6
H-3'				7.412 t, 7.6
H-4'				7.364 t, 7.6
H-5'	6.890 d, 7.8	6.900 d, 8.4	6.830 d, 7.8	7.412 t, 7.6
H-6'	7.248 dd, 7.8, 2.4	7.470 dd, 8.4, 2.0	7.569 dd, 7.8, 2.4	7.548 d, 7.6
5-OH	12.976 s,	12.681 s,	12.628 s,	12.459 s,
H-2 β				5.40 dd, 12.8,
H-3 α				2.8
H-3 β				3.20 dd, 17.2, 12.8
Glc-1-H	5.071 d, 7.2		5.454 d, 7.6	2.888 dd, 17.2, 2.8
Glc-H $_6$	3.712~3.168(6H)		3.581~3.069(6H)	5.696 d, 7.6
3-OMe		3.845 s		
7-OMe		3.781 s		
Rha-1-H				
Rha-H $_4$				6.377 s,
Rha-Me				
* in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$				1.778 d, 6.0

表 2 化合物(1),(2),(3)(溶剂为二甲亚砜)和(4)(溶剂为吡啶)的碳谱数据

Table 2 ^{13}C NMR spectra data of compound(1),(2),(3)and(4)in DMSO-d_6

carbon	1	2	3	4*
2	164.40 s	155.91 s	156.13 s	79.40 d
3	103.09 d	137.82 s	133.32 s	43.45 t
4	181.76 s	177.95 s	177.37 s	196.52 s
5	161.05 s	160.88 s	161.18 s	164.43 s
6	99.49 d	97.62 d	98.60 d	97.85 d
7	162.88 s	165.04 s	164.12 s	166.22 s
8	94.68 d	92.13 d	93.43 d	96.23 d
9	156.85 s	156.19 s	156.27 s	163.32 s
10	105.28 s	105.10 s	103.90 s	104.35 s
1'	121.32 s	120.57 s	121.13 s	139.24 s
2'	113.49 d	115.49 d	115.15 d	126.75 d
3'	145.69 s	145.18 s	144.73 s	129.07 d
4'	149.84 s	148.75 s	14.39 s	128.98 d
5'	115.91 d	115.64 d	116.16 d	129.07 d
6'	119.06 d	120.57 d	121.51 d	126.75 d
Glucose				
1	99.92 d		100.94 d	99.40 d
2	73.06 d		74.05 d	77.80 d
3	77.10 d		77.44 d	79.07 d
4	69.56 d		69.92 d	74.01 d
5	76.34 d		76.48 d	78.75 d
6	60.60 t		60.95 t	62.03 t
Rhamnose				
1				102.36 d
2				72.31 d
3				72.68 d
4				71.10 d
5				69.81 d
CH ₃				18.78 q
3-OCH ₃		59.57 q		
7-OCH ₃		55.95 q		
* in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$				

表 3 化合物(4)金粉蕨素(溶剂为吡啶)的¹³C-¹H COSY 和 COLOC 的数据Table 3 ¹³C-¹H COSY and COLOC spectra of Onychin (4) in C₅D₅N

Assignment	¹ H NMR	¹³ C NMR	COLOC observed
H-2β	5.404 dd, 12.8, 2.8	79.40 d	C-4, C-2,
H-3α	3.200 dd, 17.2, 12.8	43.35 t	C-4,
H-3β	2.888 dd, 17.2, 2.8		
H-6	6.731 d, 1.6	97.85 d	C-5, C-7, C-8, C-10,
H-8	6.672 d, 1.6	96.23 d	C-7, C-9, C-10,
H-2', 6'	7.548 d, 7.6	126.75 d	
H-3', 5'	7.412 t, 7.6	129.07 d	
H-4'	7.364 t, 7.6	128.98 d	
Glc-1-H	5.890 d, 7.6	99.40 d	
-2-H	4.501 dd, 9.2, 7.6	77.80 d	
-3-H	4.382 t, 9.2	79.07 d	
-4-H	4.353 t, 9.2	74.01 d	
-5-H	4.040 ddd, 9.2, 4.8, 2.4	78.75 d	
-6-H _a	4.424 dd, 12.0, 2.4	62.03 t	
-6-H _b	4.329 dd, 12.0, 4.8		
Rha-1-H	6.377 s,	102.36 d	Glc-2-C, Rha-3, 5-C,
-2-H	4.792 br s	72.31 d	
-3-H	4.536 dd, 9.6, 2.8	72.68 d	
-4-H	4.260 t, 9.6	71.10 d	
-5-H	4.756 dq, 9.6, 6.0	69.81 d	
-6-Me	1.778 d, 6.0	18.78 q	

致谢 所有光谱数据均由中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室仪器测试中心测定。植物标本由昆明植物研究所分类室武素功研究员鉴定。衡阳医学院药协药理兴趣小组 96 级学生戴洁玉参与部分工作。

参考文献

- 1 江苏省植物研究所. 新华本草纲要(第三册). 上海科技出版社, 1991, 661
- 2 Xu Yunlong *et al.* A cytotoxic flavone glycoside from *Onychium japonicum* structure of Onychin. *Phytochemistry*, 1993, 33(2): 510
- 3 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 人民卫生出版社, 1986, 681
- 4 龚运淮. 天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移. 云南科技出版社, 1986, 183
- 5 马天波等. 小花鬼针草叶中黄酮甙的分离与鉴定. 中草药, 1991, 22(12): 532

FLAVONES CONSTITUENTS OF *ONYCHIUM LUCIDUM*

Zheng Xing^{*,*}, Yu Lin, Xie Zhizhong, Cheng Kai, Wang Rongrong

(Department of Pharmacology, Hengyang Medical College, Hengyang 421001)

Xu Yunlong

(Department of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia sinica, Kunming 650204)

Abstract Four flavones had been isolated from the aerial parts of *Onychium lucidum* for the first time. Those compounds were luteoloside (1), 3,7-dimethoxy-quercetin (2), contigoside B (3) and onychin (4). All of the compounds were identified respectively, on the basis of detailed spectroscopic analysis, in particular, two-dimensional NMR (¹H-¹H COSY; ¹H-¹³C COSY, COLOC) data.

Key words *Onychium lucidum*, flavones