

网藓 *Syrrhophoden japonicus* 化学成分的研究^{*}

刘吉开¹⁾ 张 力²⁾ 曾陇梅¹⁾ 林邦娟²⁾

(1)中山大学化学系,广州 510275; 2)中国科学院华南植物研究所)

摘 要 应用高压液相色谱和高分辨核磁共振技术从网藓中分离鉴定了 4 个化合物.文献中未见报道,这些化合物被发现存在于藓中.

关键词 苔藓,网藓,化学成分

分类号 O 656.4

近年来的研究表明:低等植物苔藓中含有多种次生代谢产物,有些具有新颖的结构骨架,有些显示出值得重视的生物活性^[1].然而,以往的研究主要集中于苔类,至于藓类的化学成分研究报道较少.我们从网藓 *Syrrhophoden japonicus* (Bensch.) Broth. 中分离得到 4 个化合物,其结构通过现代波谱技术被鉴定为 1, 2, 3 和 4.文献未见报道,这些化合物存在于藓类植物中.

1 材料和方法

网藓 *Syrrhophoden japonicus* 于 1992 年采于广东车八岭国家自然保护区.标本贮存于中国科学院华南植物研究所标本馆. Perkin-Elmer 241 旋光测定仪测定旋光.红外光谱采用 KBr 压片在 Perkin-Elmer FT-IR 2000 上测定.所用的质谱仪为 Finnigen MAT 90.所有核磁共振谱均在 DRX 500 上测定.真空液相层析和薄层层析硅胶为 Silica gel GF 254 15 μ m (Merck). 高压液相层析柱: Lichrospher Si, 5 μ m, 254 mm \times 4 mm (Merck).

取新鲜网藓 1 500 g, 室温下用乙醇提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩至干得残渣 70 g. 该残渣用氯仿 (共 500 mL) 浸提 3 次, 得氯仿提取物 50 g. 此提取物于石油醚 (40~ 60 $^{\circ}$ C): 甲醇: 水 (15: 10: 0.5) 两相间分配, 有机层浓缩, 用硅胶拌料. 进行真空液相层析 (VLC). 依次用正己烷, 正己烷: 乙酸乙酯 (9: 1, 8: 2 和 7: 3) 混合溶剂洗脱, 在 9: 1 和 8: 2 部分得一组分, 先用制备薄层纯化 (正己烷: 乙酸乙酯, 8: 2, R_f 约 0.4), 然后, 用高压液相色谱分离 (正己烷: 乙酸乙酯 30: 1, 洗脱速度 1.6 mL/min, 检测器 RI) 得到 1, 2 和 3. 水层浓缩, 用硅胶拌料, 然后进行真空液相层析, 用正己烷: 乙酸乙酯 (9: 1, 8: 2 和 7: 3) 混合溶剂洗脱, 组分 2 浓缩后用正己烷: 乙酸乙酯混合液少量溶出, 转移至小试管中, 放置数天后, 有白色晶析出, 抽滤得 4 (3.6 mg).

2 结果与讨论

化合物 1 为无色结晶 (正己烷), θ_{mp} 111~ 113 $^{\circ}$ C, 质谱中分子离子峰为 m/z 224, 其它主

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-03-10 刘吉开, 男, 33 岁, 教授

要碎片离子峰有 m/z 196, 178, 150, 122。¹H-NMR (CDCl₃): 1.40 (3H, t, $J = 7$ Hz, COOCH₂CH₃), 2.53 (3H, s, Me), 4.41 (2H, q, $J = 7$ Hz, COOCH₂CH₂), 6.27 (1H, s, ArH), 10.32 (1H, s, CHO), 12.39 (1H, s, OH), 12.97 (1H, s, OH)。由此该化合物被定为 Ethyl Hematomate^[21]。

化合物 2, $[\alpha]_D^{20}$ 为 +6° (c 0.38, CHCl₃); 质谱中分子离子峰为 m/z 220。¹H-NMR 中显示有两个环外双键质子 4.63, 4.62 ppm (均为单峰, H-12 a, b); δ_H 3.70 ppm 处的单峰为 H-1β, 2.31 ppm 处的单峰为 H-7; δ_H 1.22, 1.07, 0.94 ppm 3 个单峰, 各为 3 个质子, 分别归为 H-13, H-14 和 H-15。¹³C-NMR 证实有一环外双键 δ_C 151.3 ppm (季碳, C-8), 108.9 ppm (CH-, C-12), 两个次甲基峰分别出现在 91.8, 62.8 ppm, 3 个甲基峰分别为 19.8, 24.7, 28.8 ppm; 另外, 碳谱在 45~55 ppm 范围还有 3 个季碳, 在 25~40 ppm 范围有 5 个亚甲基。以上这些数据证实该化合物为 gymnomitrol^[31]。

化合物 3, $[\alpha]_D^{20}$ 为 -75° (c 0.25, CHCl₃); 质谱中出现分子离子峰 m/z 218。¹³C-NMR 显示在芳香区有 152.8 (s, C-2), 147.0 (s, C-6), 129.8 (d, C-4), 120.0 (s, C-3) 和 117.5 ppm (d, C-5) 6 个峰。其余 9 个峰出现在 15~50 ppm 之间。根据 DEPT, 其中有 5 个季碳, 3 个次甲基, 3 个亚甲基和 4 个甲基。据此, 该化合物的分子式为 C₁₅H₂O。¹H-NMR 表示该化合物含有一个 1, 2, 4-三取代的苯环 (δ_H 7.00 ppm, 1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4; 6.82 ppm, 1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-5; 6.76 ppm, 1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1)。4.52 ppm 处出现一个单峰, 此峰归于酚羟基。芳环上连接的甲基信号以单峰出现在 2.20 ppm。另外 3 个甲基的信号均也是单峰, 分别在 0.56, 1.04 和 1.21 ppm。根据这些数据推定并与文献对照^[4], 该化合物应为 (s)-(-)- δ -Cuparenol。

化合物 4 为白色结晶, θ_{mp} 260~262°C (乙醇), 分子离子峰 426 (30)。DEPT 表明分子中含有 4 个 CH-, 1 个 CH₂-, 8 个 CH₃- 和 6 个季碳, 一个酮羰基。因此, 分子式为 C₃₀H₆₀O。综合 ¹H 和 ¹³C-NMR 数据特征, 该化合物被确定为 3-Friedelanone^[5]。红外光谱与其标准红外图谱对照一致。

参 考 文 献

- 1 刘吉开,吴大刚,曾陇梅.苔藓植物化学成分研究进展.化学通报,1993,(2): 1
- 2 Ahad A M, Goto Y, Kiuchi F, et al. Nematocidal principle in "oakmoss absolute" and nematocidal activity of 2,4- dihydroxybenzoates. Chem Pharm Bull, 1991, 39: 1043
- 3 Connolly J D, Harding A E, Thornton I M S. Gymnomitrol, a novel tricyclic sesquiterpenoid from the liverwort *Gymnomitrium obtusum*. J Chem Soc Chem Comm, 1972 1320
- 4 Matsuo A, Nakayama M, Hayashi S. δ - Cuparenol, a new sesquiterpene phenol from the liverwort *Bazzania pompeana*. Chem Letters, 1972 341
- 5 Petra A, Chaudhuri S K. Assignment of carbon-13 Nuclear magnetic resonance spectra of some friedelanes. Mag Reson Chem, 1987, 25 95

Studies on the Chemical Constituents of *Syrrhopoden japonicus*

Liu Jikai* Zhang Li Zeng Longmei Lin Bangjuan

Abstract From an alcohol extract of *Syrrhopoden japonicus* (Bensch.) Broth. four compounds were isolated and identified as ethyl hematommate, gymnomitrol, (s)-(-)- δ -cuparenol and 3-friedelanone by spectral methods, respectively.

Keywords *Syrrhopoden japonicus*, chemical constituents

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275