

光石韦化学成分研究

张奇龙¹, 徐红¹, 何康^{2*}

(1. 贵阳医学院, 贵阳 550004; 2. 贵阳中医学院, 贵阳 550002)

[摘要] 目的: 对水龙骨科 Polypodiaceae 石韦属植物光石韦 *Pyrrosia clavata* (Bak.) Ching 的化学成分进行研究。方法: 光石韦用 90% 乙醇回流提取, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 对各萃取部分采用各种柱色谱进行分离纯化, 通过波谱数据分析 (¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) 进行结构鉴定。结果: 从中分离鉴定了 8 个化合物, 其中包括 1 个何柏烷型三萜、3 个脂肪酸类化合物, 1 个吡啶酮和 3 个其他类化合物, 分别鉴定为里白烯 (diploptene, **1**), 正三十一烷 (hentriacontane, **2**), 十六烷酸二十八烷酯 (octacosyl palmitate, **3**), 二十二烷酸二十烷酯 (eicosyl behenate, **4**), 芒果苷 (mangiferin, **5**), β -谷甾醇 (β -sitosterol, **6**), 胡萝卜苷 (daucosterol, **7**) 和蔗糖 (sucrose, **8**)。结论: 其中化合物 **1**~**4** 为首次从光石韦中分离得到。

[关键词] 光石韦; 何柏烷型三萜; 吡啶酮; 脂肪酸

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)03-0049-03

[doi] 10.11653/syfy2014030049

Chemical Constituents of *Pyrrosia clavata*

ZHANG Qi-long¹, XU Hong¹, HE Kang^{2*}

(1. Guiyang Medical University, Guiyang 550004, China;

2. Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *P. clavata* (Bak.) Ching. **Method:** The whole plant of air-dried *P. clavata* was extracted with 90% EtOH. The extract was suspended in H₂O and extracted with petroleum ether, EtOAc and *n*-BuOH, successively. The compounds were isolated and purified by column chromatography, and identified based on spectral analyses (MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR). **Result:** Eight compounds were isolated from *P. clavata*, and characterized as diploptene (**1**), hentriacontane (**2**), octacosyl palmitate (**3**), eicosyl behenate (**4**), mangiferin (**5**), β -sitosterol (**6**), daucosterol (**7**) and sucrose (**8**). **Conclusion:** Compounds **1-4** were obtained from *P. clavata* for the first time.

[Key words] *Pyrrosia clavata*; triterpene; xanthone; lipid

光石韦是水龙骨科 Polypodiaceae 石韦属植物, 主要产于贵州、陕西、甘肃、福建、湖南、云南等地, 民间将其用于治疗感冒咳嗽、小便不利、泌尿结石、经闭及外伤出血等^[1]。从中分离得到的化合物较少 (7 个), 包括三萜、甾体和吡啶酮类化合物^[2-3]。本文

通过对光石韦 90% 乙醇回流提取物的各萃取部分进行了化学成分研究, 从其中分离得到 8 个化合物, 包括 1 个何柏烷型三萜、3 个脂肪酸类化合物, 1 个吡啶酮和 3 个其他类化合物, 分别鉴定为里白烯 (diploptene, **1**), 正三十一烷 (hentriacontane, **2**), 十六烷酸二十八烷酯 (octacosyl palmitate, **3**), 二十二烷酸二十烷酯 (eicosyl behenate, **4**), 芒果苷 (mangiferin, **5**), β -谷甾醇 (β -sitosterol, **6**), 胡萝卜苷 (daucosterol, **7**) 和蔗糖 (sucrose, **8**)。其中化合物 **1**~**4** 为首次从光石韦中分离得到的。

1 材料

1.1 仪器与试剂 INOVA 500 MHz 超导核磁共振波谱仪 (美国瓦里安公司), 5973 MSD 质谱仪 (安捷

[收稿日期] 20130411(010)

[基金项目] 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2011] 2287); 贵州省中医药管理局中医药、民族医药科学技术课题研究 (QZY2011-63)

[第一作者] 张奇龙, 副教授, 天然产物化学和功能配合物, Tel: 0851-6908018, E-mail: gzuqlzhang@126.com

[通讯作者] * 何康, 副教授, 民族药与天然药物化学, Tel: 0851-3840100, E-mail: hekang0851@163.com

伦公司), XT-4 型双目显微熔点测定仪, 未校正(北京泰克仪器有限公司), J209A-4 型植物粉碎机(河南黄骅齐家务科学仪器厂)。薄层色谱板(薄层色谱硅胶 GF₂₅₄)和各种规格的柱色谱硅胶(200~300目)均来自于青岛海洋化工厂, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品, 5% 硫酸-乙醇溶液显色剂, 其他试剂均为分析纯。

1.2 样品准备 光石韦于 2011 年 7 月采自贵州省紫云县, 经贵阳中医学院赵俊华教授鉴定为 *Pyrrhosia clavata* (Bak.) Ching, 标本存放于贵阳医学院化学教研室 (No. 2011-07-12)。

2 提取与分离

光石韦(7.5 kg)经粉碎后用 90% 乙醇(50 L), 回流提取 3 次, 每次 1 h, 提取液经减压浓缩得浸膏。所得浸膏加水分散后, 分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取。回收溶剂得到石油醚部分(15 g), 乙酸乙酯部分(70 g), 正丁醇部分(342 g)。石油醚部分(15 g)经硅胶柱色谱(4.0 cm × 45 cm, 200 g), 以石油醚-乙酸乙酯(9:1~1:1)洗脱, 分别得到化合物 2 (122 mg), 化合物 3 (327 mg), 化合物 4 (69 mg)。乙酸乙酯部分(70 g)用三氯甲烷-甲醇溶解吸附于等量硅胶, 在室温下挥干后经硅胶柱(8.0 cm × 50 cm, 800 g)色谱, 用三氯甲烷-甲醇(100:0~0:1)进行梯度洗脱, 经硅胶 TLC 检查后合并得到 Fr. 1~Fr. 4 共 4 个组分。组分 Fr. 2 (5 g)经硅胶柱色谱(4.0 cm × 45 cm, 200 g), 以石油醚-乙酸乙酯(9:1~1:1)洗脱, 得到化合物 1 (23 mg)。组分 Fr. 3 (13 g), 经硅胶柱色谱(4.0 cm × 45 cm, 200 g), 以石油醚-乙酸乙酯(9:1~1:1)洗脱, 得到化合物 6 (525 mg)。正丁醇部分(342 g), 经硅胶柱色谱(9.0 cm × 40 cm, 1 000 g), 以三氯甲烷-甲醇(9:1~1:1)洗脱, 得 3 个流份 Fr. 1~3。Fr. 1 (11 g)经硅胶柱色谱(4.0 cm × 45 cm, 200 g)以三氯甲烷-丙酮(8:2~1:1)洗脱, 再用 Sephadex LH-20 纯化得化合物 5 (687 mg)。Fr. 2 (0.6 g)经硅胶柱色谱(2.0 cm × 35.0 cm, 50 g)以三氯甲烷-甲醇(9:1)洗脱, 得化合物 7 (145 mg)。Fr. 3 (24 g)经硅胶柱色谱(4.0 cm × 45 cm, 200 g), 甲醇重结晶得化合物 8 (348 mg)。

3 化合物结构鉴定

化合物 1 白色粉末(石油醚), mp. 234~235 °C; 易溶于石油醚、三氯甲烷, 5% 硫酸-乙醇溶液显色为紫红色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.73 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24), 0.82 (3H,

s, H-25), 0.87 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-27), 1.72 (3H, s, H-30), 4.75 (3H, s, H-29)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 149.7 (s, C-22), 110.8 (q, C-30), 57.4 (C-5), 55.9 (C-17), 51.1 (C-9), 50.0 (C-13), 47.3 (C-21), 45.3 (C-18), 42.9 (C-3), 42.9 (C-8), 42.5 (C-19), 42.1 (C-14), 41.3 (C-1), 38.3 (C-10), 34.5 (C-15), 34.4 (C-23), 34.3 (C-4), 34.3 (C-7), 28.3 (C-20), 26.2 (C-29), 25.2 (C-12), 22.4 (C-16), 22.3 (C-24), 22.2 (C-11), 19.8 (C-2), 19.6 (C-6), 17.5 (C-26), 17.4 (C-27), 17.2 (C-28), 16.9 (C-25)。根据以上数据与文献[4]对照, 该化合物鉴定为里白烯(diploptene)。

化合物 2 白色粉末(石油醚), mp. 57~58 °C; EI-MS *m/z*: 436 [M]⁺, 407, 380, 365, 351, 309, 295, 281, 253, 225, 211, 193, 169, 141, 113, 99, 71, 57, 43。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.87 (6H, t, *J* = 8.2 Hz, H-Me), 1.25 (58H, m, H-CH₂)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 14.2 (C-1, 31), 22.8 (C-2, 30), 29.5 (C-4, 28), 29.8 (C-5~C-27), 32.0 (C-3, 29)。根据以上数据与文献[5]对照, 鉴定为正三十一烷(hentriacontane)。

化合物 3 白色粉末(石油醚), mp. 67~68 °C; EI-MS *m/z*: 648 [M]⁺, 621, 369, 341, 257。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.87 (6H, t, *J* = 8.0 Hz, H-16, 28'), 1.25~1.29 (72H, m, (H-CH₂)_n), 1.58~1.63 (4H, m, H-3, 4'), 2.28 (2H, t, *J* = 6.5 Hz, H-2), 4.05 (2H, t, *J* = 6.5 Hz, H-1')。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 174.1 (C-1), 64.5 (C-1'), 34.5 (C-2), 32.0 (C-26'), 28.7~29.8 (C-CH₂)_n, 26.0 (C-3), 25.1 (C-3'), 22.8 (C-27'), 14.2 (C-16, 28')。根据以上数据与文献[6]对照, 鉴定为十六酸二十八烷酯(octacosyl palmitate)。

化合物 4 白色粉末(石油醚), mp. 71~73 °C; EI-MS *m/z*: 620 [M]⁺, 588, 572, 544, 257, 152, 125, 111, 97, 83, 69, 57, 43。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.87 (6H, t, *J* = 6.5 Hz, H-Me), 1.22~1.43 (68H, m, H-4~21, 3'~19'), 1.53~1.64 (4H, m, H-3, 2'), 2.34 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2), 3.64 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-1')。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 177.2 (C-1), 63.2 (C-1'), 33.6 (C-2), 32.9 (C-18'), 32.0~29.2 (C-

$\text{CH}_2)_n$, 25.8 (C-3), 24.8 (C-3'), 22.8 (C-19'), 14.2 (C-22, 20')。根据以上数据与文献[7]对照, 鉴定为二十二酸二十烷酯 (eicosyl behenate)。

化合物 5 淡黄色粉末 (甲醇), mp. 257 ~ 259 °C; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3SOCD_3) δ : 7.37 (1H, s, H-8), 6.85 (1H, s, H-5), 6.36 (1H, s, H-4)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3SOCD_3) δ : 179.6 (C-9), 164.4 (C-3), 162.3 (C-1), 156.7 (C-4a), 154.5 (C-6), 151.3 (C-4b), 144.3 (C-7), 112.2 (C-8a), 108.6 (C-2), 108.2 (C-8), 103.1 (C-5), 101.8 (C-8b), 93.8 (C-4), 82.1 (C-5'), 79.5 (C-3'), 73.6 (C-1'), 71.2 (C-4'), 70.8 (C-2'), 62.0 (C-6')。根据以上数据与文献[8]对照, 鉴定为芒果苷 (mangiferin)。

化合物 6 无色结晶 (乙酸乙酯), mp. 138 ~ 140 °C; 根据其核磁数据与文献[9]对照, 鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 7 白色粉末 (甲醇), mp. 297 ~ 298 °C; 根据其核磁数据与文献[10]对照, 鉴定为胡萝卜苷 (daucosterol)。

另外, 化合物 8 mp. 185 ~ 187 °C, 通过其与标准蔗糖对照鉴定为蔗糖。

[参考文献]

- [1] 江苏省植物研究所. 新华本草纲要. 第3册[M]. 上海: 上海科技出版社, 1991: 715.
- [2] 郑兴, 余磷, 廖端芳, 等. 光石韦化学成分的研究[J]. 中草药, 1999, 30(4): 253.
- [3] 包文芳, 席晓虹, 李斌. 光石韦的两个吡啶类化合物[J]. 西北药学杂志, 1989, 4(1): 16.
- [4] 王楠, 王金辉, 程杰, 等. 有柄石韦的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(6): 425.
- [5] 陈敏, 胡芳, 李丰, 等. 川楝子化学成分研究(III)[J]. 中药材, 2011, 34(12): 1879.
- [6] 方成武, 纪开明, 刘守金, 等. 省沽油嫩芽及花蕾的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(14): 1867.
- [7] 刁义平, 束晓云, 唐于平. 槐叶化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(6): 89.
- [8] 张敬莹, 王世盛, 宋其玲, 等. 糙龙胆地上部分化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(1): 24.
- [9] 徐丹洋, 陈佩东, 张丽, 等. 黄芩的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(1): 78.
- [10] 张雅, 李春, 雷国莲. 常山化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 30(5): 40.

[责任编辑 邹晓翠]

欢迎订阅 2014 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》由国家中医药管理局主管, 中国中医科学院中药研究所和中国中西医结合学会中药专业委员会主办的学术刊物, 已成为“中国中文核心期刊”; “中国学术期刊综合评价数据库来源”期刊、“中国期刊网、中国学术期刊光盘版”全文收录期刊、美国《化学文摘》统计源期刊; 并被评为“中国中医药优秀期刊”及“中国学术期刊优秀期刊”。本刊创刊于 1995 年 10 月, 本着提高为主, 提高与普及相结合的办刊方针, 主要设置: 工艺与制剂、化学与分析、资源与鉴定、药物代谢、药理、毒理、临床、数据挖掘、综述、学术交流、信息等栏目, 交流方剂的药理学、毒理学、药物动力学、药物化学、制剂学、质量标准、配伍研究、临床研究、学术专论以及方剂主要组成药物的研究结果与最新进展。本刊的读者对象是从事中医药, 尤其是方剂教学、科研、医疗、生产的高、中级工作者, 以及中医药院校的高年级学生等。

本刊现为半月刊, 16 开本, 192 页, 标准刊号: ISSN1005-9903; CN11-3495/R。每期定价 35 元, 全年 840 元。国内外公开发行, 国内由北京市报刊发行局办理总发行, 邮发代号: 2-417; 国外由中国国际图书贸易总公司办理发行, 代号: SM4655。欢迎订阅。本刊编辑部也办理邮购。地址: 北京市东直门内南小街 16 号, 《中国实验方剂学杂志》编辑部, 邮编: 100700, 联系电话: (010) 84076882, 电子邮件: syfjx_2010@188.com, 网址: www.syfjxzz.com。