

华南毛蕨化学成分的分离鉴定

唐万贵, 谭家珍*

(恩施土家族苗族自治州中心医院, 湖北 恩施 445000)

[摘要] 目的:研究华南毛蕨(*Cyclosorus parasiticus*)全草乙酸乙酯萃取物的化学成分。方法:取华南毛蕨全草,甲醇渗滤提取后得到总浸膏,然后将总浸膏用适量蒸馏水分散,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,对乙酸乙酯萃取物采用硅胶柱色谱、LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20)柱色谱,ODS 柱色谱和半制备高效液相色谱法进行分离纯化,通过红外、质谱、核磁共振技术(^1H 和 ^{13}C -NMR)和相关文献数据鉴定结构。结果:从华南毛蕨的乙酸乙酯萃取物中共分离纯化了 16 个化合物,分别鉴定结构为大黄素甲醚(1),*ent*-kaur-16-ene-2 β ,15 α -diol(2),*ent*-3 β -hydroxy-kaur-16-ene(3),5,7,8,4'-四甲氧基黄酮(4),齐墩果酸(5),5-羟基-7,4'-二甲氧基黄酮(6),1,7-dihydroxyxanthone(7),瘤节毛蕨素 B(8),槲皮素(9),芹菜素(10),山柰酚(11),阿福豆昔(12),芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(13),山柰酚-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(14), β -胡萝卜苷(15), β -谷甾醇(16)。结论:化合物 1~7 和 9~15 为首次从该植物中分离得到,该研究为阐明华南毛蕨的药效物质基础和质量控制提供了理论依据。

[关键词] 华南毛蕨; 黄酮类化合物; 乙酸乙酯萃取物; 瘤节毛蕨素 B; 5, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮

[中图分类号] R284.2;R282.6;R22;R243 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)20-0131-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20191911

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190617.0938.003.html>

[网络出版时间] 2019-06-17 16:05

Isolation and Identification of Chemical Constituents from *Cyclosorus parasiticus*

TANG Wan-gui, TAN Jia-zhen*

(Central Hospital of Enshi Tujia and Miao Autonomous Prefecture, Enshi 445000, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from the ethyl acetate extract of *Cyclosorus parasiticus*. **Method:** The whole plant of *C. parasiticus* were repeatedly percolated with MeOH. The MeOH residue was dispersed in H₂O and successively extracted with petroleum ether, ethyl acetate and butyl alcohol. The chemical constituents from the ethyl acetate fraction were isolated by silica gel, Sephadex LH-20 and ODS columns, and semi-prep high performance liquid chromatography, and their chemical structures were determined on the basis of IR, MS, NMR analysis (^1H and ^{13}C -NMR) and spectroscopic data from literatures. **Result:** Sixteen compounds were isolated from the ethyl acetate fraction, and their chemical structures were identified as physcion (1), *ent*-kaur-16-ene-2 β ,15 α -diol (2), *ent*-3 β -hydroxy-kaur-16-ene (3), 5, 7, 8, 4'-tetramethoxyflavone (4), oleanolic acid (5), 5-hydroxy-7, 4'-dimethoxyflavone (6), 1, 7-dihydroxyxanthone (7), interruptin B (8), quercetin (9), apigenin (10), kaempferol (11), afzelin (12), apigenin-7-*O*- β -D-glucopyranosid (13), kaempferol-7-*O*- β -D-glucopyranoside (14), β -daucosterol (15) and β -sitosterol (16). **Conclusion:** Compounds 1-7 and 9-15 were isolated from the *C. parasiticus* for the first time. These results provide a foundation for studying the pharmacodynamics material basis and quality control of *C. parasiticus*.

[Key words] *Cyclosorus parasiticus*; flavonoids; ethyl acetate extract; interruptin B; 5, 7, 8, 4'-tetramethoxyflavone

[收稿日期] 20181103(009)

[基金项目] 2016 年湖北省科技计划项目(2016CFB668)

[第一作者] 唐万贵,主管药师,从事医院制剂质量管理及新制剂的研究开发,E-mail: 706365841@qq.com

[通信作者] *谭家珍,主管中药师,从事中药民族药药效物质基础研究,E-mail: 691040355@qq.com

华南毛蕨又名大风寒、冷蕨棵、金星草,广泛分布于我国南方地区,在民间作为药用植物历史悠久,《中华本草》记载其具有祛风除湿、止痢的功效^[1],现代临床上主要用于治疗风寒感冒、风湿筋骨痛、痢疾发热等^[2]。虽然其临床疗效较为显著、应用较为广泛,但是目前国内外关于其药效物质基础和生物活性研究还相对较少,仅魏涵^[2]报道采用多种柱色谱技术从其叶的二氯甲烷提取物中分离鉴定了 18 个成分,具体包括 parasiticins A, parasiticins B, parasiticins C, 5, 7-二羟基-6, 8-二甲基二氢黄酮, 瘤节毛蕨素 B, 植醇, 叶黄素, 5-羟基-3, 7-二甲氧基黄酮, β -谷甾醇, 黑麦草内酯, 扭马尾藻酚, 9Z, 12Z-十八碳二烯酸等, 并采用 Sulforhodamine B 比色法对分离的黄酮类化合物的抗肿瘤作用进行了初步研究。本课题组前期对华南毛蕨开展了初步的生物活性研

究,发现其水提取物和甲醇提取物具有较好的抑菌活性。为了更加深入研究与开发华南毛蕨,明确其药效物质基础,确保其临床安全药用,本文对其全草乙酸乙酯萃取物的化学成分进行了较为系统地研究,结果共分离纯化了 16 个化合物,分别鉴定为大黄素甲醚(1), *ent*-kaur-16-ene-2 β , 15 α -diol(2), *ent*-3 β -hydroxy-kaur-16-ene(3), 5, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮(4), 齐墩果酸(5), 5-羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮(6), 1, 7-dihydroxyxanthone(7), 瘤节毛蕨素 B(8), 槲皮素(9), 芹菜素(10), 山柰酚(11), 阿福豆苷(12), 芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(13), 山柰酚-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(14), β -胡萝卜苷(15), β -谷甾醇(16), 其中化合物 1~7 和 9~15 为首次从该植物中分离得到,各化合物的结构图见图 1。

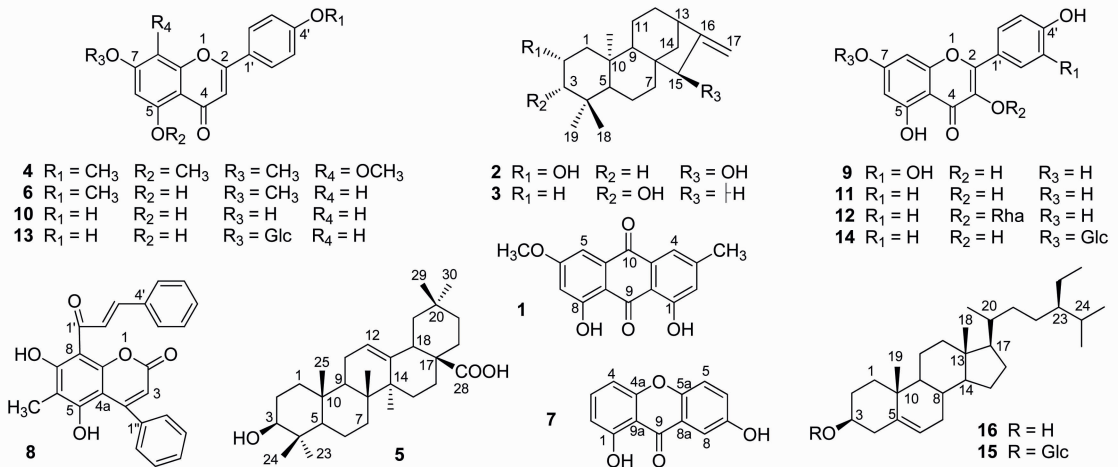


图 1 化合物 1~16 的结构

Fig.1 Chemical structures of compounds 1-16

1 材料

Bruker-500 MHz 型核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司);LCQ Fleet™ 型离子阱质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);X-4 型数字显示显微熔点仪(巩义市科瑞仪器有限公司);IKA 型旋转蒸发器(德国艾卡公司);MS105 型电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司);LC-20AT 分析型高效液相色谱仪(日本岛津公司);2545 型半制备型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, 瑞士 Pharmacia & Upjohn 公司);常压柱色谱硅胶(100~200, 300~400 目)及薄层色谱 GF₂₅₄ 预制板(青岛海洋化工有限公司);反相硅胶(Fluka Bio Chemika 公司);其余试剂均为重蒸工业纯。

华南毛蕨药材于 2014 年 8 月采集于广东省罗浮山地区,由湖北省恩施州中心医院张思波主任药

师鉴定为金星蕨科华南毛蕨 *Cyclosorus parasiticus* 的全草,标本保存于湖北省恩施州中心医院药学部。

2 提取分离

取自然干燥的华南毛蕨全草 5.3 kg 适当粉碎,用甲醇在室温下渗滤提取,收集滤液减压回收溶剂后得到浸膏 330 g。取浸膏 300 g 用适量蒸馏水分散后,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇多次萃取,回收萃取溶剂后得到各部位浸膏,其中乙酸乙酯部位浸膏为 105 g。取乙酸乙酯部位浸膏通过常压硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇(100:1~0:1)梯度洗脱,采用薄层色谱法分析合并相同洗脱液后得到 10 个主要流分 Fr. 1~Fr. 10。Fr. 1 部分(2.6 g)先经硅胶柱色谱分离、石油醚-丙酮(60:1~1:1)梯度洗脱,然后通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法(三氯甲烷-甲醇 1:1)分离得到得到化合物 1(15 mg)和

16(137 mg)。Fr. 2 部分(8.3 g)先采用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法(三氯甲烷-甲醇 1:1)分离,接着通过硅胶柱色谱分离、三氯甲烷-甲醇(50:1~0:1)梯度洗脱,最后采用半制备高效液相色谱法(甲醇-水 55:45)分离得到化合物 **2**(12 mg), **3**(9 mg), **4**(26 mg)。Fr. 4 部分(16.9 g)先采用硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯(45:1~2:1)梯度洗脱,然后通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法(三氯甲烷-甲醇 1:1)分离,最后采用半制备高效液相色谱法(乙腈-水 38:62)分离得到 **5**(7 mg), **6**(45 mg), **7**(20 mg), **8**(9 mg)。Fr. 6 部分(7.1 g)先采用硅胶柱色谱分离、三氯甲烷-甲醇(30:1~0:1)梯度洗脱,然后再通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法(三氯甲烷-甲醇 1:1)分离得到化合物 **9**(254 mg), **10**(70 mg), **11**(191 mg)。Fr. 7 部分(5.2 g)先采用硅胶柱色谱分离、石油醚-乙酸乙酯(25:1~1:1)梯度洗脱,然后再通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法(三氯甲烷-甲醇 1:1)分离得到化合物 **12**(5 mg)和 **15**(83 mg)。Fr. 9 部分(12.6 g)先应用硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇 20:1~0:1), ODS 柱色谱(甲醇-水 20:80~100:0)分离,最后反复通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇 1:1)分离得到化合物 **13**(128 mg)和 **14**(88 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 橙红色针状结晶(三氯甲烷), mp 201~202 °C; ESI-MS m/z 283 [M - H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 12.35 (1H, s, 8-OH), 12.09 (1H, s, 1-OH), 7.61 (1H, s, H-5), 7.29 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-4), 7.11 (1H, s, H-7), 6.74 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2), 3.92 (3H, s, OCH₃), 2.51 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 165.3 (C-1), 108.3 (C-2), 166.9 (C-3), 107.2 (C-4), 121.2 (C-5), 145.0 (C-6), 124.3 (C-7), 162.9 (C-8), 191.1 (C-9), 182.2 (C-10), 135.3 (C-4a), 110.5 (C-8a), 114.0 (C-9a), 133.7 (C-10a), 56.0 (OCH₃), 22.1 (CH₃)。以上数据与文献[3]报道一致,故鉴定化合物 **1** 为大黄素甲醚。

化合物 **2** 白色无定形粉末(甲醇), 10% 硫酸乙醇显紫红色, mp 217~219 °C; ESI-MS m/z 305 [M + H]⁺。IR ν_{\max} (KBr): 3 375 (OH), 2 980, 2 935, 1 668 (C = C), 1 458, 1 187, 896 cm⁻¹。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.17 (1H, s, H-17), 5.06 (1H, s, H-17), 3.98 (1H, m, H-2), 3.80 (1H, m, H-15), 1.09 (3H, s, CH₃-20), 0.98 (3H, s, CH₃-18),

0.93 (3H, s, CH₃-19), 0.88 (1H, dd, $J = 11.2, 1.0$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 49.9 (C-1), 65.4 (C-2), 51.3 (C-3), 42.9 (C-4), 56.1 (C-5), 19.3 (C-6), 19.1 (C-7), 48.5 (C-8), 54.3 (C-9), 35.2 (C-10), 36.8 (C-11), 42.0 (C-12), 33.0 (C-13), 35.4 (C-14), 83.0 (C-15), 160.3 (C-16), 108.8 (C-17), 34.1 (C-18), 23.2 (C-19), 18.5 (C-20)。以上数据与文献[4]报道一致,故鉴定化合物 **2** 为 *ent*-kaur-16-ene-2 β ,15 α -diol。

化合物 **3** 白色无定形粉末(三氯甲烷), 10% 硫酸乙醇显紫红色, mp 160~162 °C; ESI-MS m/z 289 [M + H]⁺。IR ν_{\max} (KBr): 3 351 (OH), 2 924, 2 819, 1 655 (C = C), 1 488, 1 091, 880 cm⁻¹。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.80 (1H, m, H-17a), 4.73 (1H, m, H-17b), 3.19 (1H, m, H-3), 2.61 (1H, m, H-13), 1.07 (1H, m, H-9), 1.02 (3H, s, CH₃-20), 0.95 (3H, s, CH₃-18), 0.83 (3H, s, CH₃-19), 0.75 (1H, m, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 38.5 (C-1), 27.9 (C-2), 79.9 (C-3), 39.3 (C-4), 55.7 (C-5), 20.1 (C-6), 41.2 (C-7), 44.5 (C-8), 55.9 (C-9), 39.3 (C-10), 18.5 (C-11), 39.8 (C-12), 44.0 (C-13), 33.7 (C-14), 49.1 (C-15), 155.8 (C-16), 28.4 (C-18), 15.3 (C-19), 17.5 (C-20)。以上数据与文献[5-6]报道一致,故鉴定化合物 **3** 为 *ent*-3 β -hydroxy-kaur-16-ene。

化合物 **4** 浅黄色无定形粉末(甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, mp 253~255 °C; ESI-MS m/z 343 [M + H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.94 (2H, dd, $J = 8.8, 1.6$ Hz, H-2', 6'), 7.05 (2H, dd, $J = 8.8, 1.6$ Hz, H-3', 5'), 6.99 (1H, s, H-6), 6.73 (1H, s, H-3), 3.95 (3H, s, OCH₃), 3.81 (3H, s, OCH₃), 3.76 (3H, s, OCH₃), 3.74 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.9 (C-2), 105.8 (C-3), 176.1 (C-4), 157.6 (C-5), 95.0 (C-6), 157.8 (C-7), 128.3 (C-8), 152.1 (C-9), 108.8 (C-10), 122.5 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.9 (C-4'), 61.3 (OCH₃), 56.9 (OCH₃), 56.6 (OCH₃), 55.8 (OCH₃)。以上数据与文献[7]报道一致,故鉴定化合物 **4** 为 5,7,8,4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **5** 白色无定形粉末(三氯甲烷), 10% 硫酸乙醇显紫红色, mp 307~309 °C; ESI-MS m/z 455 [M - H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.21 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-12), 3.19 (1H, dd, $J = 16.0, 6.6$ Hz, H-3), 1.15 (3H, s, CH₃-30), 1.01

(3H, s, CH₃-29), 0.93 (3H, s, CH₃-25), 0.92 (3H, s, CH₃-27), 0.90 (3H, s, CH₃-26), 0.83 (3H, s, CH₃-23), 0.79 (3H, s, CH₃-24); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 39.8 (C-1), 28.5 (C-2), 80.3 (C-3), 40.1 (C-4), 56.8 (C-5), 19.8 (C-6), 34.1 (C-7), 40.6 (C-8), 48.8 (C-9), 37.4 (C-10), 24.0 (C-11), 123.9 (C-12), 145.5 (C-13), 42.5 (C-14), 29.2 (C-15), 24.0 (C-16), 47.1 (C-17), 41.5 (C-18), 46.3 (C-19), 31.7 (C-20), 35.1 (C-21), 34.1 (C-22), 28.3 (C-23), 16.4 (C-24), 15.9 (C-25), 17.8 (C-26), 26.4 (C-27), 182.1 (C-28), 33.6 (C-29), 24.5 (C-30)。以上数据与文献[8]报道一致,故鉴定化合物 5 为齐墩果酸。

化合物 6 浅黄绿色无定形粉末(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性, mp 148 ~ 150 °C; ESI-MS *m/z* 297 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.95 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.26 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-3), 6.74 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.29 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 3.80 (3H, OCH₃), 3.37 (3H, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.8 (C-2), 103.4 (C-3), 181.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.5 (C-6), 165.7 (C-7), 93.6 (C-8), 157.1 (C-9), 104.6 (C-10), 122.0 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 114.9 (C-3', 5'), 161.7 (C-4'), 55.8 (OCH₃), 55.0 (OCH₃)。以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定化合物 6 为 5-羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物 7 浅黄色针状结晶(甲醇), mp 238 ~ 240 °C; ESI-MS *m/z* 229 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.70 (1H, t, *J* = 8.1 Hz, H-3), 7.54 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-8), 7.56 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5), 7.29 (1H, dd, *J* = 8.3, 3.0 Hz, H-6), 6.91 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-4), 6.70 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 162.5 (C-1), 110.3 (C-2), 138.3 (C-3), 107.9 (C-4), 120.1 (C-5), 126.2 (C-6), 155.4 (C-7), 109.0 (C-8), 183.2 (C-9), 157.6 (C-4a), 151.4 (C-5a), 112.0 (C-8a), 109.5 (C-9a)。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定化合物 7 为 1, 7-dihydroxyxanthone。

化合物 8 浅黄色粉末(三氯甲烷), mp 221 ~ 223 °C; ESI-MS *m/z* 397 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (1H, d, *J* = 15.1 Hz, H-3'), 7.90 (1H, d, *J* = 15.1 Hz, H-2'), 7.71 ~ 7.69

(2H, m, H-5', 9'), 7.41 ~ 7.33 (3H, m, H-6', 7', 8'), 6.10 (1H, s, H-3), 2.37 (3H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 158.4 (C-2), 113.2 (C-3), 153.5 (C-4), 101.0 (C-4a), 157.1 (C-5), 109.5 (C-6), 167.8 (C-8), 155.0 (C-8a), 191.7 (C-1'), 128.0 (C-2'), 143.1 (C-3'), 135.0 (C-4'), 128.9 (C-5', 9'), 130.2 (C-7'), 129.5 (C-6', 8'), 137.0 (C-1''), 127.4 (C-2'', 6''), 130.6 (C-4''), 130.1 (C-3'', 5''), 10.1 (CH₃)。以上数据与文献[11]报道一致,故鉴定化合物 8 为瘤节毛蕨素 B。

化合物 9 黄色无定形粉末(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性, mp 310 ~ 312 °C; ESI-MS *m/z* 301 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.85 (1H, s, 5-OH), 7.74 (1H, dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, H-6'), 7.59 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.47 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 146.5 (C-2), 135.7 (C-3), 176.9 (C-4), 157.4 (C-5), 99.8 (C-6), 164.5 (C-7), 93.0 (C-8), 160.1 (C-9), 103.8 (C-10), 122.1 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.1 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.0 (C-6')。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定化合物 9 为槲皮素

化合物 10 浅黄色无定形粉末(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性, mp 320 °C; ESI-MS *m/z* 269 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.94 (1H, s, 5-OH), 7.95 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.71 (1H, s, H-3), 6.53 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 6.19 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.9 (C-2), 102.7 (C-3), 181.5 (C-4), 161.2 (C-5), 94.3 (C-6), 161.8 (C-7), 98.7 (C-8), 159.1 (C-9), 103.9 (C-10), 121.3 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 164.2 (C-4')。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定化合物 10 为芹菜素。

化合物 11 黄色无定形粉末(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性, mp 272 ~ 274 °C; ESI-MS *m/z* 285 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.85 (1H, s, 5-OH), 7.99 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-3', 5'), 6.48 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 147.3 (C-2), 135.9 (C-3), 175.8 (C-4), 158.2 (C-5), 98.6 (C-6), 161.1 (C-7), 93.2 (C-8), 156.9 (C-9), 103.2 (C-10),

121.5 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 164.4 (C-4')。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定化合物**11**为山柰酚。

化合物**12** 浅黄色无定形粉末(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性, mp 168 ~ 170 °C; ESI-MS m/z 431 [M - H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.88 (1H, s, 5-OH), 7.81 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.03 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.49 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.29 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-1''), 0.85 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.9 (C-2), 133.8 (C-3), 176.5 (C-4), 158.5 (C-5), 97.1 (C-6), 163.4 (C-7), 92.3 (C-8), 157.0 (C-9), 104.1 (C-10), 120.5 (C-1'), 128.1 (C-2', 6'), 113.9 (C-3', 5'), 160.8 (C-4'), 100.2 (C-1''), 68.5 (C-2''), 68.7 (C-3''), 70.2 (C-4''), 69.1 (C-5''), 14.5 (C-6'')。以上数据与文献[14]报道一致,故鉴定化合物**12**为阿福豆苷。

化合物**13** 浅黄色无定形粉末(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性, mp 226 ~ 228 °C; ESI-MS m/z 477 [M + HCOO]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.91 (2H, dd, J = 8.6, 1.9 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, dd, J = 8.6, 1.9 Hz, H-3', 5'), 6.81 (1H, s, H-3), 6.79 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.35 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.03 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.3 (C-2), 102.9 (C-3), 181.1 (C-4), 161.7 (C-5), 95.3 (C-6), 161.2 (C-7), 99.0 (C-8), 156.4 (C-9), 105.2 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 162.5 (C-4'), 100.1 (C-1''), 72.8 (C-2''), 76.5 (C-3''), 78.2 (C-4''), 69.3 (C-5''), 60.9 (C-6'')。以上数据与文献[15]报道一致,故鉴定化合物**13**为芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物**14** 黄色无定形粉末(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性, mp 267 ~ 268 °C; ESI-MS m/z 432 [M + HCOO]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.53 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.30 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.19 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.1 (C-2), 136.2 (C-3), 176.5 (C-4), 159.6 (C-5), 98.5 (C-6), 162.4 (C-7), 93.7 (C-8), 155.3 (C-9), 104.8 (C-10), 121.3 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 159.1 (C-4'), 100.1 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.5 (C-3''), 69.5 (C-

4''), 76.3 (C-5''), 60.5 (C-6'')。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定化合物**14**为山柰酚-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物**15** 白色无定形粉末(三氯甲烷), 10%硫酸乙醇显紫红色, mp 290 ~ 292 °C; ESI-MS m/z 575 [M - H]⁻。与 β -胡萝卜素对照品共薄层分析时 Rf 值一致,混合熔点不下降,故鉴定化合物**15**为 β -胡萝卜素。

化合物**16** 白色无定形粉末(三氯甲烷), 10%硫酸乙醇显紫红色, mp 136 ~ 137 °C; ESI-MS m/z 413 [M - H]⁻。与 β -谷甾醇对照品共薄层分析时 Rf 值一致,混合熔点不下降,故鉴定化合物**16**为 β -谷甾醇。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999.
- [2] 魏涵. 披针新月蕨和华南毛蕨的化学成分及生物活性研究[D]. 武汉:华中科技大学,2014.
- [3] 戴鸥,仰莲,周勤梅,等. 白及化学成分分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(14):43-47.
- [4] Woerdenbag H J, Lutke L R, Bos R, et al. Isolation of two cytotoxic diterpenes from the fern *Pteris multifida* [J]. Z Naturforsch C, 1996, 51(9/10):635-638.
- [5] 王佳娜,张艳,宋丽艳,等. 刺齿凤尾蕨化学成分及其体外抗肿瘤活性研究[J]. 中国中药杂志,2017,42(21):4159-4164.
- [6] Dutra L M, Bomfim L M, Rocha S L A, et al. Ent-Kaurane diterpenes from the stem bark of *Annona vepretorum* (Annonaceae) and cytotoxic evaluation [J]. Bioorganic, 2014, 24(15):3315-3320.
- [7] 董发武,段玲慧,饶高雄,等. 橘叶化学成分的分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(21):46-50.
- [8] 邹菊英,陈卫红,苏维,等. 胡颓子根的化学成分分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(9):59-63.
- [9] 侯凤飞,郑亚夫,张海鸣,等. 蒙药白益母草的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2009,15(9):18-20.
- [10] 李宛霏,邹娟,李继新,等. 岩凤尾蕨化学成分的研究[J]. 中草药,2016,47(8):1278-1281.
- [11] Quadri-Spinelli T, Heilmann J, Rali T, et al. Bioactive coumarin derivatives from the fern *Cyclosorus interruptus* [J]. Planta Med, 2000, 66(8):728-733.
- [12] 黄艳萍,宋家玲,吴继平,等. 凉粉草化学成分分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(6):77-81.
- [13] 郭秀娟,王黎,管丽娜,等. 泥胡菜黄酮类化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(9):107-110.
- [14] 陆弘,周福军,单淇,等. 黄杞叶化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报,2016,33(12):945-949.
- [15] 卢海啸,李家洲,农秀珍,等. 乌蕨乙酸乙酯部位化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(9):114-117.

[责任编辑 顾雪竹]