

- [7] 戴 冕, 付辉政, 周志强, 等. 广东紫珠化学成分研究[J]. 中草药, 2018, 49(9): 2013-2018.
- [8] 冯卫生, 张靖柯, 宋 楷, 等. 一年蓬全草的化学成分研究[J]. 中药材, 2018, 41(4): 868-871.
- [9] 于生洋, 夏桂阳, 孙佳文, 等. 毛酸浆果实化学成分的分离与鉴定[J]. 中草药, 2018, 49(19): 4500-4506.
- [10] 袁桥玉, 刘新桥. 中药毛慈菇的化学成分研究[J]. 中药材, 2018, 41(2): 346-349.
- [11] 郎天琼, 陈 飞, 王 剑, 等. 民族药牛尾巴菜的化学成分研究[J]. 中国民族民间医药, 2018, 27(21): 40-42.
- [12] 张耀堂, 吴伟红, 周福佳, 等. 中药翻白草化学成分的研究[J]. 广州化工, 2018, 46(14): 72-73; 87.
- [13] 李柏榆, 邵玉亭, 曹建新, 等. 景东山橙果实化学成分研究[J]. 中药材, 2018, 41(9): 2112-2115.
- [14] 陈 林, 王 琦, 吴 蓓, 等. 百尾参化学成分分离与鉴定(II)[J]. 中草药, 2018, 49(20): 4803-4807.
- [15] 杨 丹, 程忠泉, 丁中涛, 等. 兜唇石斛的酚类化学成分研究[J]. 中草药, 2017, 48(14): 2839-2842.
- [16] 闵建华, 尚 强, 刘和平, 等. 云南松化学成分研究[J]. 中草药, 2017, 48(18): 3693-3698.
- [17] 张晨辉, 李 敏, 曾金祥, 等. 短管兔耳草化学成分的研究[J]. 中成药, 2019, 41(2): 333-337.
- [18] 张 杰, 杨旭东, 郝 晶, 等. 白毛藤多糖诱导胰腺癌细胞凋亡的研究[J]. 中国食物与营养, 2012, 18(12): 64-65.
- [19] 王光辉, 郭晓宇, 王乃利, 等. 4种9, 10-二氢菲类化合物的体外抗肿瘤活性及机制[J]. 中国药学杂志, 2007, 8(3): 181-183.
- [20] 冯旭琴, 胡兴胜, 张 磊. 木犀草素抗肿瘤作用研究进展[J]. 云南中医中药杂志, 2017, 38(3): 79-82.
- [21] Li C, Wang Q, Shen S, et al. HIF-1 α /VEGF signaling-mediated epithelial-mesenchymal transition and angiogenesis is critically involved in anti-metastasis effect of luteolin in melanoma cells[J]. *Phytother Res*, 2019, 33(3): 798-807.

欧洲凤尾蕨化学成分的研究

卢 健, 潘玲玲, 彭财英, 陈圣加, 刘建群, 舒积成
(江西中医药大学, 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西南昌 330004)

摘要: 目的 研究欧洲凤尾蕨 *Pteris cretica* L. 的化学成分。方法 欧洲凤尾蕨 95% 乙醇提取物采用硅胶、Sephadex LH-20、C₁₈半制备柱等进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为洋芹素-7-O-鼠李糖苷(1)、4', 5, 7-三羟基黄酮(2)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷(3)、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(4)、5, 7-dihydroxychromone-7-O-neohesperidoside(5)、(-)-异落叶松树脂醇 3- α - β -D-葡萄糖苷(6)、7S, 8R-二氢去氢双松柏醇(7)、松脂醇-4-O- β -D-葡萄糖苷(8)、7- β -D-glucosyloxy-5-hydroxy-chromone(9)、邻苯二甲酸二正丁基酯(10)、3-甲氧基-4-O- β -D-吡喃葡萄糖基苯甲酸甲酯(11)、phenyl β -D-glucopyranoside(12)、dearabinosyl pneumonanthoside(13)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 除化合物 2、4、11 外, 均为首次从凤尾蕨属中分离得到。

关键词: 欧洲凤尾蕨; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2019)12-2932-06

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2019.12.021

Chemical constituents from *Pteris cretica*

LU Jian, PAN Ling-ling, PENG Cai-ying, CHEN Sheng-jia, LIU Jian-qun, SHU Ji-cheng

(Key Laboratory of Modern Preparation of Traditional Chinese Medicines, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicines, Nanchang 330004, China)

收稿日期: 2019-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(81760721, 81760703); 江西省自然科学基金(20181BAB205077, 20161BAB205219); 江西省卫生厅课题(2016A062)

作者简介: 卢 健(1994—), 男, 硕士生, 从事中药活性成分及药效物质基础研究。Tel: (0791) 87119027, E-mail: 1121135109@qq.com

* 通信作者: 舒积成(1980—), 男, 教授, 从事中药活性成分及药效物质基础研究。Tel: (0791) 87118658, E-mail: shujc210@163.com

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from *Pteris cretica* L.. **METHODS** The 95% ethanol extract from *P. cretica* was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20 and C₁₈ semi-preparative column, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Thirteen compounds were isolated and identified as apigenin-7-*O*-rhamnoside (**1**), 4', 5, 7-trihydroxyflavone (**2**), apigenin-7-*O*-β-*D*-glucoside (**3**), luteolin-7-*O*-β-*D*-glucoside (**4**), 5, 7-dihydroxychromone-7-*O*-neohesperidoside (**5**), (-) -isolariciresinol 3-α-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**6**), 7*S*, 8*R*-dihydrodehydroconiferyl alcohol (**7**), pinoresinol-4-*O*-β-*D*-glucoside (**8**), 7-β-*D*-glucosyloxy-5-hydroxy-chromone (**9**), 1, 2-benzenedicarboxylic acid-dibutyl ester (**10**), 3-methoxyl-4-*O*-β-*D*-glucopyranosyloxybenzoic acid methyl ester (**11**), phenyl β-*D*-glucopyranoside (**12**), dearabinosyl pneumonanthiside (**13**). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from this plant for the first time, and the rest except compounds **2**, **4**, **11** are first isolated from genus *Pteris*. **KEY WORDS:** *Pteris cretica* L.; chemical constituents; isolation and identification

凤尾蕨属为凤尾蕨科植物, 全属约有 300 种植物, 我国现知有 66 种, 其中供药用 19 种, 如凤尾草 *Pteris multifida* Poir、欧洲凤尾蕨 *Pteris cretica* L.、蜈蚣草 *Pteris Vittata* L. 等, 多具有清热、解毒、消肿、止痢等功效^[1], 表明凤尾蕨属植物资源蕴藏量丰富, 且有广泛的药用基础。通过文献调研发现, 此属植物除凤尾草有较深入的研究外^[2-6], 鲜有对其他植物的研究报道。据此, 本课题组对欧洲凤尾蕨进行系统的化学成分研究, 从中分离得到 13 个单体化合物, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 除化合物 **2**、**4**、**11** 外, 均为首次从凤尾蕨属中分离得到。

1 材料

LCQ DECAXP plus 质谱仪 (美国 Thermo 公司); Bruker AM 600 MHz 型核磁共振仪 (TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司); LC 3000 I 型高效液相色谱仪 (北京钢臣科技有限公司); 薄层层析硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); 柱层析硅胶 (青岛海洋化工厂); ODS 柱色谱材料、C₁₈ 半制备型色谱柱 (日本 YMC 公司); 旋转蒸发器 N-1100 型 (日本 Eyela 公司); 自动部分收集器 BSZ-100 (上海沪西分析仪器厂); 电子天平 BS224S 型 (北京赛多利斯仪器系统有限公司)。试剂均为分析纯或色谱纯 (西陇科学股份有限公司)。

欧洲凤尾蕨 2017 年 10 月采于江西庐山, 室内阴干, 经江西中医药大学付小梅教授鉴定为欧洲凤尾蕨 *Pteris cretica* L. 全草, 凭证标本 (标本号 20171009) 收藏于江西中医药大学现代教育部重点实验室。

2 提取与分离

将阴干的欧洲凤尾蕨植物 5 kg 粉碎, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 收集提取液并减压

回收得浸膏 (803 g), 将浸膏用适量的水捣溶, 再依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收各萃取液, 分别得各相应的部位 81、108、154、132 g。取正丁醇部位 130 g, 经硅胶柱层析 (二氯甲烷-甲醇 10 : 1~0 : 10), 薄层色谱检测各流份, 合并得到 33 个部分 (Fr. 1~33)。Fr. 1 (1.4 g) 用硅胶柱进行分离, 以二氯甲烷-甲醇 (8 : 1~4 : 1) 梯度洗脱, 得 15 个流分 Fr. 1.1~15, 将 Fr. 1.4 经 Sephadex LH-20 (甲醇), 硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (7 : 1) 洗脱, 得化合物 **1** (6.2 mg)、**2** (7.3 mg)。将 Fr. 1.9 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 分离后得化合物 **3** (10.1 mg)。Fr. 4 (2.3 g) 经硅胶柱, 以二氯甲烷-甲醇 (8 : 1~2 : 1) 梯度洗脱, 合并后得 10 个流分 Fr. 4.1~10, Fr. 4.4 经 Sephadex LH-20 (甲醇), 再经制备液相色谱 (甲醇-水 31 : 69) 得化合物 **5** (4.9 mg)、**6** (5.1 mg)。Fr. 4.6 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 后再经制备液相 (甲醇-水 49 : 51) 得化合物 **4** (8.5 mg)。Fr. 5 (0.8 g) 经硅胶柱, 以二氯甲烷-甲醇 (6 : 1) 洗脱, 得 4 个流分 Fr. 5.1~4, 将 Fr. 5.3 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 得化合物 **7** (21.5 mg)。Fr. 7 (1.5 g) 经硅胶柱, 以二氯甲烷-甲醇 (10 : 1~2 : 1) 梯度洗脱, 得 11 个流分 Fr. 7.1~11, 将 Fr. 7.3 经 Sephadex LH-20 (甲醇), 再经制备液相色谱 (甲醇-水 41 : 59) 得化合物 **8** (6.8 mg)、**11** (5.4 mg)。Fr. 10 (2.8 g) 经硅胶柱, 以二氯甲烷-甲醇 (12 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得 13 个流分 Fr. 10.1~13, Fr. 10.2 经硅胶柱二氯甲烷-甲醇 (6 : 1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 (甲醇) 分离, 最后经制备液相色谱 (甲醇-水 50 : 50) 得化合物 **9** (4.1 mg)、**10** (6.6 mg)。Fr. 10.6~7 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇, 4 : 1)

分离之后,再经 Sephadex LH-20 (甲醇) 进行分离,经制备液相色谱(甲醇-水 38:42) 得化合物 **12** (8.3 mg)、**13** (7.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末,分子式 $C_{21}H_{20}O_9$, ESI-MS m/z : 417.4 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 7.96 (2H, d, $J=7.0$ Hz, H-2', 6'), 7.25 (2H, d, $J=7.0$ Hz, H-3', 5'), 6.64 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6), 5.57 (1H, s, H-glc-1), 3.32~4.04 (4H, m, H-glc-2, 3, 4, 5), 1.24 (3H, d, $J=5.1$ Hz, H-glc-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 162.2 (C-2), 102.0 (C-3), 182.4 (C-4), 158.0 (C-5), 99.8 (C-6), 165.3 (C-7), 95.0 (C-8), 160.9 (C-9), 105.8 (C-10), 120.2 (C-1'), 124.7 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 159.3 (C-4'), 101.5 (C-rham-1), 70.6 (C-rham-2), 70.4 (C-rham-3), 72.2 (C-rham-4), 69.5 (C-rham-5), 15.6 (C-rham-6)。以上数据与文献 [7] 基本一致,故鉴定为洋芹素-7-O-鼠李糖苷。

化合物 **2**: 黄色无定形粉末,盐酸-镁粉反应呈阳性,提示化合物为黄酮类。分子式 $C_{15}H_{10}O_5$, ESI-MS m/z : 269.2 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 7.85 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-3', 5'), 6.59 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, br. s, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 167.2 (C-2), 103.8 (C-3), 183.8 (C-4), 159.5 (C-5), 100.3 (C-6), 166.3 (C-7), 95.4 (C-8), 163.3 (C-9), 105.2 (C-10), 123.4 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 117.2 (C-3', 5'), 162.9 (C-4')。以上数据与文献 [8] 基本一致,故鉴定为 4', 5, 7-三羟基黄酮。

化合物 **3**: 黄色粉末,分子式 $C_{21}H_{20}O_{10}$, ESI-MS m/z : 431.3 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 7.86 (2H, d, $J=7.8$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J=7.8$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, s, H-8), 6.63 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, s, H-6), 4.95 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H-glc-1), 3.92 (1H, dd, $J=5.7, 11.9$ Hz, H-glc-6a), 3.71 (1H, dd, $J=4.9, 11.9$ Hz, H-glc-6b), 3.29-3.60 (4H, m, H-glc-2, 3, 4, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 163.0 (C-2), 104.2 (C-3), 184.2 (C-4), 163.0 (C-5), 101.3 (C-6), 164.8 (C-7),

96.2 (C-8), 159.1 (C-9), 107.1 (C-10), 123.0 (C-1'), 129.8 (C-2'), 117.2 (C-3'), 166.9 (C-4'), 117.2 (C-5'), 129.8 (C-6'), 101.7 (C-glc-1), 74.7 (C-glc-2), 77.9 (C-glc-3), 71.3 (C-glc-4), 78.4 (C-glc-5), 62.4 (C-glc-6)。以上数据与文献 [9] 基本一致,故鉴定为芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **4**: 淡黄色粉末,分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$, ESI-MS m/z : 447.3 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 7.40 (1H, dd, $J=8.2, 2.3$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.58 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.05 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 3.92 (1H, dd, $J=12.0, 2.0$ Hz, H-glc-6a), 3.71 (1H, dd, $J=12.0, 5.9$ Hz, H-glc-6b), 3.53~3.40 (4H, m, H-glc-2, 3, 4, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 167.3 (C-2), 104.4 (C-3), 184.5 (C-4), 165.1 (C-5), 101.5 (C-6), 163.3 (C-7), 96.3 (C-8), 159.2 (C-9), 107.4 (C-10), 123.8 (C-1'), 114.5 (C-2'), 147.5 (C-3'), 151.8 (C-4'), 117.2 (C-5'), 120.9 (C-6'), 101.9 (C-glc-1), 75.1 (C-glc-2), 78.3 (C-glc-3), 71.6 (C-glc-4), 78.7 (C-glc-5), 62.7 (C-glc-6)。以上数据与文献 [9] 基本一致,故鉴定为木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色结晶,分子式 $C_{21}H_{26}O_{13}$, ESI-MS m/z : 487.4 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 8.00 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-2), 6.61 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-8), 6.42 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.21 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-3), 5.22 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-1''), 5.13 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, $J=3.0, 1.8$ Hz, H-2''), 3.84 (2H, m, H-6'), 3.65 (1H, dd, $J=10.2, 5.4$ Hz, H-2'), 3.55 (1H, t, $J=5.4$ Hz, H-3'), 3.36 (1H, dd, $J=9.6, 3.0$ Hz, H-4'), 3.46 (1H, m, H-5'), 1.26 (1H, d, $J=6.6$ Hz, H-6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 159.1 (C-2), 112.4 (C-3), 184.0 (C-4), 163.7 (C-5), 101.4 (C-6), 164.9 (C-7), 96.3 (C-8), 159.8 (C-9), 108.9 (C-10), 100.1 (C-1'), 79.3 (C-2'), 79.5 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.6 (C-5'), 62.6 (C-6'), 103.0 (C-1''), 72.6 (C-2''), 72.6 (C-3''), 74.3 (C-4''), 70.4 (C-5''), 18.5 (C-6'')。

以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为 5, 7-dihydroxychromone-7-*O*-neohesperidoside。

化合物 6: 无色粉末, 分子式 $C_{26}H_{34}O_{11}$, ESI-MS m/z : 521.1 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 6.62~6.74 (4H, m, H-2, 2', 5', 6'), 6.19 (1H, s, H-5), 2.73 (1H, m, H-7a), 2.88 (1H, m, H-7b), 1.95 (2H, m, H-8, 8'), 3.10-3.85 (10H, m, H-9, 9', 2', 3', 4', 5', 6'), 4.03 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-1'), 3.77 (3H, s, 3-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 129.1 (C-1), 111.8 (C-2), 147.1 (C-3), 145.8 (C-4), 117.0 (C-5), 133.4 (C-6), 34.1 (C-7), 41.5 (C-8), 65.8 (C-9), 138.5 (C-1'), 113.5 (C-2'), 148.7 (C-3'), 145.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 123.3 (C-6'), 49.1 (C-7'), 45.5 (C-8'), 70.5 (C-9'), 103.6 (C-glc-1), 74.7 (C-glc-2), 77.6 (C-glc-3), 71.1 (C-glc-4), 77.8 (C-glc-5), 62.6 (C-glc-6), 55.8 (3-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃)。以上数据与文献 [11] 基本一致, 故鉴定为 (-)-异落叶松树脂醇 3- α -*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 7: 淡黄色油状物, 分子式 $C_{20}H_{20}O_6$, ESI-MS m/z : 383.147 2 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 8.01 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 7.88 (1H, dd, $J=7.8, 1.8$ Hz, H-6), 7.82 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 7.79 (2H, s, H-2', 6'), 6.55 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-7), 4.81 (1H, m, H-9), 4.63 (2H, t, $J=6.6$ Hz, H-9'), 4.53 (1H, dd, $J=12.6, 6.6$ Hz, H-8), 3.68 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-7'), 2.88 (2H, m, H-8'), 4.91 (3H, s, 3-OCH₃), 4.87 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 134.9 (C-1), 110.5 (C-2), 149.2 (C-3), 147.7 (C-4), 116.4 (C-5), 119.8 (C-6), 89.1 (C-7), 55.6 (C-8), 65.0 (C-9), 130.0 (C-1'), 147.6 (C-2'), 145.3 (C-3'), 114.2 (C-4'), 137.0 (C-5'), 118.0 (C-6'), 33.0 (C-7'), 35.9 (C-8'), 62.4 (C-9'), 56.8 (-OCH₃), 56.5 (-OCH₃)。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定为 7*S*, 8*R*-二氢去氢双松柏醇。

化合物 8: 无色粉末, 分子式 $C_{26}H_{32}O_{11}$, ESI-MS m/z : 543.5 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 7.17 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 7.05 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d, $J=$

1.2 Hz, H-2'), 6.93 (1H, dd, $J=8.4, 1.2$ Hz, H-6), 6.82 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5'), 4.89 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 4.77 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-7), 4.72 (1H, d, $J=4.2$ Hz, H-7'), 4.25 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.73~3.38 (5H, m, sugar-H), 3.13 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 137.2 (C-1), 111.3 (C-2), 147.0 (C-3), 150.7 (C-4), 117.8 (C-5), 119.6 (C-6), 86.8 (C-7), 55.1 (C-8), 72.4 (C-9), 133.5 (C-1'), 110.7 (C-2'), 147.2 (C-3'), 148.9 (C-4'), 115.8 (C-5'), 119.8 (C-6'), 87.1 (C-7'), 55.3 (C-8'), 72.5 (C-9'), 102.5 (C-glc-1), 74.6 (C-glc-2), 77.6 (C-glc-3), 71.0 (C-glc-4), 77.9 (C-glc-5), 62.1 (C-glc-6), 56.4 (3-OCH₃), 55.3 (3'-OCH₃)。以上数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定为松脂醇-4-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 9: 黄色粉末, 分子式 $C_{15}H_{16}O_9$, ESI-MS m/z : 341.2 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 8.03 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-2), 6.69 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.50 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.25 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-3), 5.02 (1H, d, $J=6.6$ Hz, H-glc-1), 3.69 (1H, dd, $J=12.6, 6.0$ Hz, H-glc-6a), 3.38-3.79 (5H, m, H-glc-2, 3, 4, 5, 6b); ¹³C-NMR (150 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 158.0 (C-2), 110.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.7 (C-5), 99.8 (C-6), 163.5 (C-7), 94.7 (C-8), 157.2 (C-9), 106.9 (C-10), 100.1 (C-glc-1), 73.1 (C-glc-2), 77.0 (C-glc-3), 69.7 (C-glc-4), 76.4 (C-glc-5), 60.5 (C-glc-6)。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为 7- β -*D*-glucosyloxy-5-hydroxy-chromone。

化合物 10: 无色油状物, 分子式 $C_{16}H_{22}O_4$, ESI-MS m/z : 277.3 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 7.73 (2H, dd, $J=5.4, 3.5$ Hz, H-3, 6), 7.62 (2H, dd, $J=5.4, 3.0$ Hz, H-4, 5), 4.30 (4H, t, $J=6.5$ Hz, H-8, 8'), 1.73 (4H, m, H-9, 9'), 1.48 (4H, m, H-10, 10'), 0.99 (6H, t, $J=7.2$ Hz, H-7, 7'), 1.0 (6H, t, $J=7.2$ Hz, H-11, 11'-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CH₃OH-*d*₄) δ : 133.3 (C-1, 2), 129.6 (C-3, 6), 132.1 (C-4, 5), 169.0 (C-7, 7'), 66.1 (C-8, 8'), 31.1 (C-9, 9'),

19.6 (C-10, 10'), 13.6 (C-11, 11')。以上数据与文献 [15] 基本一致, 故鉴定为邻苯二甲酸二正丁基酯。

化合物 11: 白色粉末, 分子式 $C_{15}H_{20}O_9$, ESI-MS m/z : 367.1 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 7.58 (1H, dd, $J=1.8, 8.3$ Hz, H-6), 7.56 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 7.17 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 4.98 (1H, d, $J=7.5$ Hz, glc-1), 3.85 (3H, s, 3-OCH₃), 3.83 (3H, s, OCH₃), 3.65 (1H, dd, $J=12.0, 6.0$ Hz, H-glc-6a), 3.49-3.36 (5H, m, H-glc-2, 3, 4, 5, 6b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 125.8 (C-1), 116.8 (C-2), 152.6 (C-3), 150.8 (C-4), 114.5 (C-5), 124.9 (C-6), 168.6 (C-7), 102.3 (C-glc-1), 75.1 (C-glc-2), 78.7 (C-glc-3), 71.5 (C-glc-4), 78.2 (C-glc-5), 62.7 (C-glc-6), 57.0 (3-OCH₃), 52.9 (-OCH₃)。以上数据与文献 [16] 基本一致, 故鉴定为 3-甲氧基-4-O- β -D-吡喃葡萄糖基苯甲酸甲酯。

化合物 12: 淡黄色粉末, 分子式 $C_{12}H_{16}O_6$, ESI-MS m/z : 255.2 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 7.41 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-3, 5), 7.18 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-2, 6), 7.10 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H-4), 5.07 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-glc-1), 3.86 (1H, dd, $J=5.0, 12.0$ Hz, H-glc-6a), 3.31-3.95 (5H, m, H-glc-2, 3, 4, 5, 6b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 157.9 (C-1), 115.8 (C-2, 6), 128.2 (C-3, 5), 121.3 (C-4), 100.2 (C-glc-1), 73.1 (C-glc-2), 76.1 (C-glc-3), 69.7 (C-glc-4), 76.8 (C-glc-5), 60.8 (C-glc-6)。以上数据与文献 [17] 基本一致, 故鉴定为 phenyl β -D-glucopyranoside。

化合物 13: 黄色粉末, 分子式 $C_{19}H_{30}O_7$, ESI-MS m/z : 393.1 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 5.89 (1H, s, H-4), 5.77 (1H, dd, $J=15.6, 6.6$ Hz, H-8), 5.66 (1H, dd, $J=15.6, 9.0$ Hz, H-7), 4.41 (1H, m, H-9), 4.35 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-glc-1), 3.82 (1H, dd, $J=12.0, 2.4$ Hz, H-glc-6a), 3.67 (1H, dd, $J=12.0, 5.4$ Hz, H-glc-6b), 3.35 (1H, m, H-glc-3), 3.28 (1H, m, H-glc-4), 3.21 (1H, m, H-glc-5), 3.17 (1H, m, H-glc-2), 2.43 (1H, d, $J=16.9$ Hz, H-2a), 2.06 (1H, d, $J=16.9$ Hz, H-2b), 2.68 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-6), 1.31 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-10), 1.03

(3H, s, H-11), 0.98 (3H, s, H-12), 1.96 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, CH_3OH-d_4) δ : 37.2 (C-1), 48.4 (C-2), 202.2 (C-3), 126.2 (C-4), 166.0 (C-5), 56.9 (C-6), 128.9 (C-7), 138.3 (C-8), 77.1 (C-9), 21.0 (C-10), 27.7 (C-11), 28.1 (C-12), 23.9 (C-13), 102.5 (C-glc-1), 75.3 (C-glc-2), 78.2 (C-glc-3), 71.6 (C-glc-4), 78.1 (C-glc-5), 62.7 (C-glc-6)。以上数据与文献 [18] 基本一致, 故鉴定为 dearabinosyl pneumanthoside。

4 讨论

凤尾蕨属植物 300 多种, 部分植物形态接近, 难于鉴别, 利用化学分类鉴别本属植物可能是较好的辅助手段。凤尾蕨属植物中主要成分有萜类、酚酸类、木质素类、生物碱类、黄酮及其苷类等。本实验从欧洲凤尾蕨分离鉴定出的化合物主要为萜类 (1H-萜-1-酮)、黄酮及其苷类成分。虽成分类别与多数凤尾蕨属植物相同, 但化合物的结构不一, 分离鉴定出的多个化合物为凤尾蕨属植物中首次报道, 表明其结果具有较好的化学分类意义。另外, 据文献 [19-20] 报道, 黄酮及萜类化合物具有较明显的抗菌、抗氧化、降血脂等多种药理活性, 与本植物的临床应用相符, 表明分离鉴定的化合物为此药用植物药效物质, 而所分离的化合物是否确实具有相关活性, 还需后续实验进一步验证。

参考文献:

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 北京科学出版社, 1990: 28.
- [2] 龚先玲, 陈志红, 梁念慈, 等. 凤尾蕨属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(14): 1382-1387.
- [3] 高燕萍, 吴强, 张亚梅, 等. 凤尾草化学成分及药理活性研究进展[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(29): 126-130.
- [4] 师洪鹏. 蕨类中药凤尾草有效成分的提取分离[J]. 海峡药学, 2018, 30(3): 8-10.
- [5] 毛效贤, 邹娟, 吴成忠. 凤尾草在贵州少数民族中的用药经验[J]. 中国民族医药杂志, 2018, 24(8): 36-37.
- [6] 陈家明, 张美琴, 陈宁, 等. 凤尾草中黄酮提取物对小鼠光老化损伤皮肤的修复作用[J]. 中国医药导报, 2017, 14(25): 13-16.
- [7] Abbas D, Mohammad R D, Narges Y, et al. Essential oil composition and isolation of freeradical-scavenging phenolic glycosides from the aerial parts of *Ajuga chamaepitys* growing in Iran [J]. *Rev Bras Farmacogn*, 2012, 22(2): 299-305.
- [8] 吴秋燕, 王平平, 王奎武, 等. 四川山姜的化学成分研究[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(1): 121-124.

- [9] Toshmatov Z O, Eshbakova K A, Aisa H A, *et al.* Glycoside flavonoids from *Dracocephalum komarovii* [J]. *Chem Nat Compd*, 2018, 54(2): 358-359.
- [10] Bhardwaj D K, Bisht M S, Jain R K. Phenolics from the seeds of *Argemone Mexicana* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(8): 2154-2156.
- [11] 彭财英, 刘建群, 舒积成, 等. 草莓番石榴叶化学成分研究[J]. *中药材*, 2014, 37(12): 2201-2203.
- [12] 田晓卉, 周超, 喻长远, 等. 茵陈配方颗粒中的化学成分分离鉴定[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2017, 23(3): 55-59.
- [13] Woo K W, Lee K R. Phytochemical constituents of *Allium victorialis* var. *Platyphyllum* [J]. *Nat Prod Sci*, 2013, 19(3): 221-226.
- [14] Backhouse N, Delporte C, Negrete R. Bioactive phenolic derivatives from *Acaena splendens* methanol extract [J]. *Phytother Res*, 2002, 16(6): 562-566.
- [15] 延在昊, 成亮, 孔令义, 等. 黑老虎化学成分及其抗氧化活性研究[J]. *中草药*, 2013, 44(21): 2969-2973.
- [16] 商艳丽, 史荣军. 八角茴香果实中酚苷类成分的研究[J]. *中成药*, 2016, 38(1): 107-110.
- [17] Roscher R, Steffen J P, Herderich M, *et al.* Synthesis of phenyl 6'-*O*-malonyl- β -*D*-glucopyranoside. facile preparation of malonylated glycoconjugates [J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44(7): 626-629.
- [18] 朱玲娟, 燕菲, 陈金鹏, 等. 莢果蕨地上部分萜类化学成分研究[J]. *中草药*, 2015, 46(12): 1737-1741.
- [19] Farooq S, Muhammad T J, Hammad S, *et al.* Phytochemical, antimicrobial and antioxidant activities of *Pteris cretica* L. (pteridaceae) extracts [J]. *Acta Pol Pharm*, 2016, 73(5): 1397-1403.
- [20] Luo X, Li C, Luo P, *et al.* Pterisin sesquiterpenoids from *Pteris cretica* as hypolipidemic agents via activating liver X receptors [J]. *J Nat Prod*, 2016, 79(12): 3014-3021.

美丽芍药化学成分的研究

梁文娟¹, 王洪玲², 贯玉宽¹, 姜露琼¹, 李青馨¹

(1. 云南农业大学食品科学技术学院, 云南 昆明 650201; 2. 江西中医药大学中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004)

摘要: 目的 研究美丽芍药 *Paeonia mairei* Levl. 的化学成分。方法 美丽芍药 70% 乙醇提取物采用硅胶、D101 大孔树脂、中压 RP-18、Sephadex LH-20 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为 4-(α -*L*-rhamnopyranosyloxy) benzaldehyde (1)、niazirin (2)、vanilloside (3)、3-hydroxy-5 α , 6 α -epoxy- β -ionone (4)、pyrrolemarumine 4''-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside (5)、对羟基苯甲酸 (6)、5-甲氧基-4, 6-二羟基-苯甲酸乙酯 (7)、对苯二酚 (8)、4, 5, 6-三羟基苯甲酸甲酯 (9)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 美丽芍药; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2019)12-2937-04

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2019.12.022

Chemical constituents from *Paeonia mairei*

LIANG Wen-juan¹, WANG Hong-ling², GUAN Yu-kuan¹, JIANG Lu-qiong¹, LI Qing-xin¹

(1. College of Food Science and Technology, Yunnan University of Agricultural, Kunming 650201, China; 2. Research Center for the Resourcing of Traditional Chinese Medicine and Minority Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

收稿日期: 2019-01-25

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (31600279); 云南省应用基础研究计划面上项目 (2017FB029)

作者简介: 梁文娟 (1985—), 女, 博士, 讲师, 研究方向为天然产物化学和活性。Tel: 13619683504, E-mail: liangwenjuan2007@163.com

网络出版日期: 2019-06-13

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1368.r.20190612.1525.004.html>