

槲蕨根茎脂溶性成分的研究

中国药科大学植化分类研究室(南京 210038)

周铜水* 周荣汉

摘要 从槲蕨根茎石油醚提取物中分离并鉴定了15个化合物:里白烯(diploptene, I)、何帕-21-烯(hop-21-ene, II)、里白醇(diplopterol, III)、羊齿-9(11)-烯(fern-9-(11)-ene, IV)、环劳顿醇(cyclolaudenol, V)、环麻根醇(cyclomargenol, VI)、环劳顿酮(cyclolaudenone, VII)、三十二烷酸(n-dotriacontanic acid, VIII)、 β -谷甾醇(IX)、25-烯-环阿尔廷醇(25-en-cycloartenol, X)、25-烯-环阿尔廷酮(25-en-cycloartenone, XI)、24-烯-环阿尔廷醇(24-en-cycloartenol, XII)、24-烯-环阿尔廷酮(24-en-cycloartenone, XIII)、5-豆甾烯-3-醇(5-stigmasten-3-ol, XIV)、5-豆甾烯-3-酮(5-stigmasten-3-one, XV)。除化合物I、IV和IX外,余均为从该植物中首次发现。

关键词 槲蕨根茎 脂溶性成分 分离 鉴定

槲蕨 *Drynaria fortunei* (Kunze) J.Sm. 根茎是中国药典(1990)收载的骨碎补正品之一,也是目前骨碎补商品的主流品种,具有补肾强骨、续伤止痛等功效。现代药理实验表明骨碎补合用可减轻卡那霉素对耳蜗的毒性作用^[1];对心肌细胞有起搏作用,并能增强搏动频率^[2];对骨关节软骨有刺激细胞代偿性增生作用^[3]。其化学成分研究很少^[4,5],因此有必要进行系统研究,以便合理评价品质和开发资源。另一方面,该种是槲蕨类 *Drynarioid ferns* 的原始种群,关于该类植物的起源、演化、系统地位和分类学处理仍存在许多争论,系统研究该种植物的化学成分,对于解决上述问题至为重要。

我们从槲蕨根茎石油醚提取物中分离鉴定了9个单体化合物:里白烯(diploptene, I)、何帕-21-烯(hop-21-ene, II)、里白醇(diplopterol, III)、羊齿-9(11)-烯[fern-9(11)-ene, IV]、环劳顿醇(cyclolaudenol, V)、环麻根醇(cyclomargenol, VI)、环劳顿酮(cyclolaudenone, VII)、三十二烷酸(n-dotriacontanic acid, VIII)、 β -谷甾醇(IX)。其中化合物I、III、V、VI、VII、VIII为首次从该植物中分得。另外,采用GC-MS-计算机联用仪检索,并与标准谱对照,分离鉴定了2组共6个混合物组分,即25-烯-环阿尔廷醇(25-en-cycloartenol, X)、25-烯-环阿尔廷酮(25-en-cycloartenone, XI)、24-烯-环阿尔廷醇(24-en-cycloartenol, XII)、24-烯-环阿尔廷酮(24-en-cycloartenone, XIII)、5-豆甾烯-3-醇(5-stigmasten-3-ol, XIV)、5-豆甾烯-3-酮(5-stigmasten-3-one, XV)。X、XI、XII、XIII、XIV、XV均为该植物首次发现。

1 材料和仪器

X4型显微熔点测定仪(未校正);岛津-400和SSXC-FTIR红外光谱仪;JMS-D300质谱仪;JEOL Fx900核磁共振仪;ZAB-HS双聚集GC-MS-DS联用仪。色谱条件:SE-30毛细管柱(25m),柱温:270℃;进样室温度:290℃;分离器温度:250℃;柱前压:98.0665×10³Pa,质谱电离电压:70eV;分流比:1:20。

* Address: Zhou Tongshui, Laboratory of of Plant Chemotaxonomy, China Pharmaceutical University, Nanjing

△ 国家自然科学基金资助项目

2 提取和分离

榭蕨根茎(未去鳞片)5kg,粉碎,分批用工业酒精提取3次,回收溶媒,浓缩液拌以硅藻土,用石油醚洗脱至无色,回收石油醚,得糖浆状浸膏108g。分2次,用低压柱层析分离,用不同梯度的石油醚-乙酸乙酯洗脱。得到A₁、D₁、E₁及I₁4个部分。

A₁部分析出粗晶2g,再经低压柱层析(硅胶H,110℃活化1h)以石油醚洗脱,从前到后洗脱液分别得到化合物Ⅳ(500mg)和Ⅰ(100mg)(石油醚重结晶),中间部分未得分离。D₁部分浓缩后为糖浆状,置于冰箱中析出蜡状物。再经低压柱层析(活化硅胶H),以石油醚-乙酸乙酯(10:1)洗脱,分别得化合物Ⅱ(20mg),Ⅷ(250mg),Ⅷ'(40mg),Ⅲ(8mg)(石油醚重结晶)。E₁部分析出粗晶5.1g,取2.0g,再经低压柱层析,以石油醚-乙酸乙酯(5:1)洗脱,得到化合物Ⅵ(400mg)(丙酮重结晶)。未得分离部分用20%AgNO₃络合薄层分离,得到化合物Ⅴ(50mg)(丙酮重结晶)。I₁部分用丙酮重结晶,得到化合物Ⅸ(800mg)。E₁部分用气相色谱分离出现4个峰,其主要成分为化合物Ⅴ;分得化合物Ⅷ的母液浓缩,得一结晶(Ⅷ'),用气相色谱分离得4个峰,其主要成分为化合物Ⅷ。E₁和Ⅷ'-之未知组份分别用GC-MS-计算机联用仪分离鉴定。

3 化合物鉴定

化合物Ⅰ:为无色针状结晶(石油醚),mp208~211℃,SbCl₃反应和Liebermann反应均呈紫红色。分子式C₃₀H₅₀,M⁺410.3954(计算值410.3915);IR(KBr)cm⁻¹:3070,1638,885(异丙烯基);¹HNMR(CDCl₃)δ:0.82(3H,s,C₂₃-H),0.77(3H,s,C₂₄-H),0.79(3H,s,C₂₅-H),0.94(3H,s,C₂₆-H),0.93(3H,s,C₂₇-H),0.70(3H,s,C₂₈-H),4.78(2H,br s,C₂₉-H),1.73(3H,s,C₃₀-H)。EIMS m/z(%):410(M⁺,22),218(11),205(13),191(100),189(73)。各种数据与文献报道化合物hop-22(29)-ene相符^[6],气相色谱与标准品保留时间相同,混合熔点不下降,因此确定该化合物为hop-22(29)-ene,即里白烯(diploptene)。

化合物Ⅱ:无色片状结晶(石油醚),mp.168~169℃,SbCl₃反应和Liebermann反应均呈紫红色。分子式C₃₀H₅₀,M⁺410.3818(计算值410.3915);IR(KBr)cm⁻¹:1450(C=C);¹HNMR(CDCl₃)δ:0.83(3H,s,C₂₃-H),0.78(3H,s,C₂₄-H),0.81(3H,s,C₂₅-H),0.94(6H,s,C₂₆,₂₇-H),0.58(3H,s,C₂₈-H),1.23(6H,s,C₂₉,₃₀-H)。EIMS m/z(%):410(M⁺,49),395(M⁺-15,15),367(M⁺-43,35),231(29),218(11),203(18),191(100),189(88)。据此确定该化合物为何帕-21-烯(hop-21-ene),各种数据与文献报道相符^[6]。

化合物Ⅲ:无色片状结晶(石油醚),mp242.5~244℃SbCl₃反应和Liebermann反应均呈蓝紫红色。分子式C₃₀H₅₂O,M⁺428.4026(计算值428.4018);IR(KBr)cm⁻¹:3446,1155(OH);¹HNMR(CDCl₃)δ:0.83(3H,s,C₂₃-H),0.78(3H,s,C₂₄-H),0.80(3H,s,C₂₅-H),0.95(6H,s,C₂₆,₂₇-H),0.74(3H,s,C₂₈-H),1.17(3H,s,C₂₉-H),1.19(3H,s,C₃₀-H)。EIMS m/z(%):428(M⁺,19),410(M⁺-18,14),207(23),191(100),189(71)。据此确定该化合物为hopan-22-ol,即里白醇(diplopterol)。各种数据与文献报道相符^[7]。

化合物Ⅳ:无色针状结晶(石油醚),mp171~173℃,SbCl₃反应和Liebermann反应均呈紫红色。分子式C₃₀H₅₀,M⁺410.3891(计算值:410.3915);IR(KBr)cm⁻¹:1640,

860,805 (环内双键); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.80 (3H, s, $\text{C}_{23}\text{-H}$), 0.87 (3H, s, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 1.02 (3H, s, $\text{C}_{25}\text{-H}$), 0.70 (3H, s, $\text{C}_{26}\text{-H}$), 0.76 (3H, s, $\text{C}_{27}\text{-H}$), 0.72 (3H, s, $\text{C}_{28}\text{-H}$), 0.73 (3H, d, $J=6.0\text{Hz}$, $\text{C}_{29}\text{-H}$), 0.83 (3H, d, $J=6.0\text{Hz}$, $\text{C}_{30}\text{-H}$), 5.26 (1H, dd, $J=4.5, 3.3\text{Hz}$, $\text{C}_{11}\text{-H}$)。EIMS m/z (%): 410 (M^+ , 21), 395 (M^+-15 , 71), 257 (23), 243 (100), 331 (18), 191 (9), 189 (5)。据此确定该化合物为羊齿-9(11)-烯[fern-9(11)-ene], 各种数据与文献报道相符[5]。经与标准品对照, 混合熔点不下降, 气相色谱具相同保留时间。

化合物V: 无色片状结晶(丙酮), mp 137~138.5°C, SbCl_3 反应呈蓝紫色, Liebermann反应呈棕黄色。分子式 $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}$, $\text{M}^+440.3976$ (计算值440.4072); IR(KBr) cm^{-1} : 5034 (OH), 3090, 1640, 885 (异丙烯基), 3070 (环丙烷); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.13 (1H, d, $J=3.8\text{Hz}$), 0.37 (1H, d, $J=3.8\text{Hz}$, $\text{C}_{19}\text{-H}$), 0.80 (3H, s, $\text{C}_{31}\text{-H}$), 0.85 (6H, s, $_{21}$, $\text{C}_{32}\text{-H}$), 0.94 (6H, s, C_{18} , $_{30}\text{-H}$), 0.98 (3H, s, $\text{C}_{28}\text{-H}$), 1.48 (3H, s, $\text{C}_{26}\text{-H}$), 3.13 (1H, brs, $\text{C}_{3a}\text{-H}$), 4.63 (1H, d, $J=2.2\text{Hz}$), 4.71 (1H, d, $J=2.2\text{Hz}$, $\text{C}_{27}\text{-H}$)。EIMS m/z (%): 440 (M^+ , 6), 300 (10), 175 (30), 121 (41), 55 (100)。推定该化合物为24-methyl-9, 19-cyclolanost-25-en-3 β -ol, 即环劳顿醇(cyclolaudenol) [2,8,10]。

化合物VI: 无色片状结晶(丙酮), mp 110~113°C, SbCl_3 反应呈紫红色, Liebermann反应呈棕黄色。分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}$, $\text{M}^+454.4134$ (计算值454.4228); IR(KBr) cm^{-1} : 3400 (OH), 3070, 1640, 880 (异丙烯基), 3040 (环丙烷); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.28 (1H, d, $J=3.8\text{Hz}$), 0.53 (1H, d, $J=3.8\text{Hz}$, $\text{C}_{18}\text{-H}$), 0.77 (3H, s, C_{29} , $_{31}\text{-H}$), 0.83 (6H, s, C_{31} , $_{32}\text{-H}$), 0.92 (6H, s, C_{18} , $_{30}\text{-H}$), 1.5 (3H, s, $\text{C}_{26}\text{-H}$), 3.22 (1H, m, $\text{C}_{3a}\text{-H}$), 4.64 (1H, brs), 4.69 (1H, brs, $\text{C}_{27}\text{-H}$)。EIMS m/z (%): 454 (M^+ , 3), 436 (M^+-18 , 20), 425 (10), 422 (37), 407 (33), 175 (39), 135 (46), 123 (43), 109 (66), 95 (91), 69 (84), 55 (100)。推定该化合物为24-ethyl-9, 19-cyclolanost-25-en-3 β -ol, 即环麻根醇(cyclomargenol) [8,9]。

化合物VII: 无色片状结晶(石油醚), mp 108~112°C, SbCl_3 反应呈紫红色, Liebermann反应呈棕黄色。分子式 $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}$, $\text{M}^+438.3841$ (计算值438.3915); IR(KBr) cm^{-1} : 1709 ($\text{C}=\text{O}$), 3070, 1643, 885 (异丙烯基), 3040 (环丙烷); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.38 (1H, d, $J=3.8\text{Hz}$), 0.63 (1H, d, $J=3.8\text{Hz}$, $\text{C}_{18}\text{-H}$), 0.88 (6H, s, C_{21} , $_{32}\text{-H}$), 0.94 (3H, s, $\text{C}_{18}\text{-H}$), 0.98 (6H, s, C_{29} , $_{31}\text{-H}$), 1.00 (3H, s, $\text{C}_{30}\text{-H}$), 1.56 (3H, s, $\text{C}_{26}\text{-H}$), 4.64 (1H, brs), 4.72 (1H, brs, $\text{C}_{27}\text{-H}$)。EIMS m/z (%): 438 (M^+ , 21), 299 (32), 149 (24), 123 (40), 109 (41), 95 (71), 55 (100)。推定该化合物为24-methyl-9, 19-cyclolanost-25-en-3-one, 即环劳顿酮(cyclolaudenone) [8,9]。

化合物VIII: 白色粉末, mp 54.0~55.5°C, SbCl_3 不显色, 与硫酸呈紫红色。分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_2$, $\text{M}^+480.4753$; IR(KBr) cm^{-1} : 1700 ($-\text{COOH}$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 9.72 (1H, brs, COOH), 1.2 [s, ($-\text{CH}_2-$) $_n$], 0.85 (3H, t, $J=5.8\text{Hz}$, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ : 179.967 ($-\text{COOH}$); EIMS m/z (%): 480 (M^+ , 0.3), 43 (100), 55 (66), 57 (93), 90 (55), 69 (45), 71 (49), 85 (28), 129 (28)。质谱显示长直链脂肪酸的特征裂

解; ¹HNMR及¹³CNMR谱表明分子中不含双键, 也无任何支链, 因此推定该化合为三十二烷酸 (n-dotriacontanic acid)。

化合物X、Ⅱ、Ⅲ、XⅡ、XⅣ和XⅤ的鉴定结果见表。

致谢: 安徽省石台县药材公司季炳煥同志提供实验样品; 本校理化测试中心和江苏省理化测试中心测定光谱数据; 本室张学琴等同志给予大力协助。

表 化合物X、Ⅱ、Ⅲ、XⅡ、XⅣ和XⅤ分离与鉴定

峰号	分子量	化合物名称
E ₁	1 414	5-stigmasten-3β-ol (XⅣ)
	2 426	9,19-cyclolanost-24-en-3β-ol (Ⅱ)
	3 426	9,19-cyclolanost-25-en-3β-ol (X)
	4 440	24-methyl-9,19-cyclolanost-25-en-3β-ol (V)
Ⅵ	1 412	5-stigmasten-3-one (XⅤ)
	2 424	9,19-cyclolanost-24-en-3-one (XⅢ)
	3 424	9,19-cyclolanost-25-en-3-one (Ⅳ)
	4 438	24-methyl-9,19-cyclolanost-25-en-3-one (Ⅶ)

参 考 文 献

1 广西医学院耳鼻喉科. 新医学, 1977, 8 (4~5): 168
2 王维信, 等. 中国药学会庆祝建会80周年学术会议. 1986. 06-k·2
3 赵湘洪, 等. 中药通报, 1987, 12 (10): 41
4 Yang Tsanghsiung, et al. 台湾药学杂志 1966, 18 (1): 38
5 Tanaka Y, et al. Shoyakugaku Zasshi, 1978, 32 (4): 260
6 Ageta H, et al. Phytochem, 1983, 22 (8): 1801
7 Ageta H, et al. Chem Commun, 1968 (21): 1372
8 Ageta H, et al. Tetrahedron Lett, 1963 (22): 1447
9 Ageta H, et al. Chemistry Lett, 1982 (6): 881
10 Aolin RT, et al. J Chem Soc, 1966, (B): 1078

土荆皮中的三萜内酯

李珠莲, 等. J Nat Prod, 1993, 56 (7): 1114

松科植物土荆皮*Pseudolarix kaempferi*的籽实中求得4个新三萜内酯, 分别命名为pseudolarolides A, B, C及D。

Pseudolarolide A: 片状物(甲醇), C₃₀H₄₄O₄, mp 257~259°C. 经光谱及化学方法确定其结构如I。(见图)

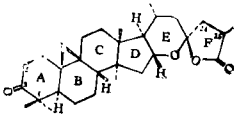


图 I 结构式

pseudolarolide B: 针状(丙酮), C₃₀H₄₄O₄, mp 229~231°C, 其结构和I相同, 仅在C-24~C-25间

为不饱和双键。

Pseudolarolide C: 菱形(丙酮), C₃₁H₄₆O₅, mp 205.5~207.5°C, 结构同I, 但A环在C-3和C-4间开环形成C-2接有甲氧羰基而C-4保留羟基。

pseudolarolide D: 针状(丙酮), C₃₀H₄₄C₂, mp 222~223°C, 结构同I, 而C-2的甲氧羰基和C-4的羟基形成内酯。

pseudolarolide B按美国肿瘤研究所(NIC)体外筛选方案测试, 对人体KB鼻咽癌、A-549肺癌、HCT-8结肠癌及鼠类P 388白血病细胞系显示细胞毒活性, 其ED₅₀分别为0.49、0.67、0.73及0.79μg/ml。

(史玉俊 摘)

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Studies on the Chemical Components of Chinese Drug Yuzhizi I. Hederagenin 3-O-Glycosides of the seeds of Austral Akebia (*Akebia trifoliata* var. *australis*)

Ma Shuangcheng, Chen Dechang and Zhao Shujie

Yuzhizi is the seed of *Akebia quinata* (Thunb.), *A. trifoliata* (Thunb.) Koidz. and *A. trifoliata* (Thunb.) Koidz. var. *australis* (Diels) Rehd.. Two triterpenoid saponins of hederagenin 3-O-glycosides have been isolated from the seeds of *A. trifoliata* (Thunb.) Koidz. var. *australis* (Diels) Rehd. for the first time. They were identified by spectroscopic (EI-MS, FAB-MS, ^1H , ^{13}C NMR and ^2D NMR) and chemical methods (acid/base hydrolysis) as I: 3-O- β -D-xylo-pyranosyl- (1 $\rightarrow$ 2) - α -L-arabinopyranoside hederagenin (saponin B); II, hederagenin 3-O- β -D-glucopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 2) - α -L-arabinopyranoside (saponin C).

(Original article on page 171)

Studies on the Liposoluble Components from the Rhizomes of Fortune's *Drynaria* (*Drynaria fortunei*)

Zhou Tongshui and Zhou Ronghan

Fifteen liposoluble compounds were isolated and identified from the rhizomes of *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm.. They are: diploptene (I), hop-21-ene (II), diplopterol (III), fern-9(11)-ene (IV), cyclolaudenol (V), cyclomargenol (VI), cyclolaudenone (VII), n-dotriac-ontanic acid (VIII), β -sitosterol (IX), 25-en-cycloartenol (X), 25-en-cycloartenone (XI), 24-en-cycloartenol (XII), 24-en-cycloartenone (XIII), 5-stigmasten-3-ol (XIV), 5-stigmasten-3-one (XV). Apart from I, IV and IX, the rest had not been found in this fern since.

(Original article on page 175)

Studies on the Chemical Constituents of Leaves of Sweet potato (*Ipomoea batatas*) Introduced from Brazil

Xiang Rende, Ding Jianxin, Han Ying, et al

Seven compounds were isolated from the alcohol extract of leaves of *Ipomoea batatas* Lam, by column chromatography on silica gel. They were identified by physical and chemical methods as quercetin-3-glucoside (I), kaempferol-4', 7-dimethyl ether (II), ombuin (III), quercetin (IV), quercetin-3', 4', 7-trimethyl ether (V), β -sitosterol (VI) and sucrose (VII). All of them were isolated from this plant for the first time.

(Original article on page 179)

Pharmaceutical Study on "901" Anti-Influenza Complex Granule

Tang Minghui, Shao Lizheng, Xie Yanjun, et al

The manufacturing process, quality Control and Stability test of "901" anti-influenza complex granule were presented. The granule tallied with requirements of Chinese Pharmacopoeia (1990th edition). Its main components (*Scutellaria baicalensis* Georgi. and *Bupleurum chinense* DC.) were identified with TLC. First derivative spectrometry was used to determine