

荚果蕨地上部分萜类化学成分研究

朱玲娟^{1,3}, 燕菲^{1,3}, 陈金鹏^{1,3}, 张楠^{1,3}, 张雪^{1,2,3*}, 姚新生^{1,3,4}

1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

2. 中国医学科学院 北京协和医学院药物研究所 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

3. 沈阳药科大学 基于靶点的药物设计与研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

4. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

摘要: 目的 研究荚果蕨 *Matteuccia struthiopteris* 地上部分的化学成分。方法 采用 Diaion HP20、硅胶、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱以及制备高效液相色谱等多种色谱学方法进行分离纯化, 并根据理化性质和现代波谱学技术鉴定化合物的结构。结果 从荚果蕨地上部分 60%乙醇提取物中分离并鉴定 12 个化合物, 其中 10 个为 megastigmane 型降倍半萜类化合物, 分别鉴定为 4,7-megastigmadiene-3,9-diol (1)、blumenol A (2)、去氢催吐萝芙木醇 (3)、bridelionol F (4)、bridelionol B (5)、3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (6)、5 β ,6 α -dihydroxy-3 β -(β -D-glucopyranosyloxy)-7-megastigmen-9-one (7)、byzantionoside A (8)、dearabinosyl pneumonanthoside (9)、3-hydroxy- β -damascone glucoside (10), 另外 2 个为倍半萜类化合物, 分别鉴定为反枝菟萜 IV (11)、icaraside C₃ (12)。结论 化合物 1~12 均为首次从荚果蕨属植物中分离得到。

关键词: 荚果蕨; megastigmane 型降倍半萜类; 倍半萜; 去氢催吐萝芙木醇; 反枝菟萜 IV

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)12-1737-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.12.005

Study on terpenoids from aerial parts of *Matteuccia struthiopteris*

ZHU Ling-juan^{1,3}, YAN Fei^{1,3}, CHEN Jin-peng^{1,3}, ZHANG Nan^{1,3}, ZHANG Xue^{1,2,3}, YAO Xin-sheng^{1,3,4}

1. College of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

2. State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

3. Key Laboratory of Structure-Based Drug Design & Discovery, Ministry of Education, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

4. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in 60% ethanol extract from the aerial parts of *Matteuccia struthiopteris*.

Methods Diaion HP20 macroporous adsorption resin column chromatography (CC), silica gel CC, ODS CC, Sephadex LH-20 CC, and PHPLC were used for the isolation and purification. Structures were identified on the basis of chemical evidences and spectroscopic analyses. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as 4,7-megastigmadiene-3,9-diol (1), blumenol A (2), dehydrovomifoliol (3), bridelionol F (4), bridelionol B (5), 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (6), 5 β ,6 α -dihydroxy-3 β -(β -D-glucopyranosyloxy)-7-megastigmen-9-one (7), byzantionoside A (8), dearabinosyl pneumonanthoside (9), 3-hydroxy- β -damascone glucoside (10), amarantholidoside IV (11), and icaraside C₃ (12). **Conclusion** Compounds 1—12 are reported from the plants of *Matteuccia* Todaro for the first time.

Key words: *Matteuccia struthiopteris* (L.) Todaro; megastigmane; sesquiterpenoids; dehydrovomifoliol; amarantholidoside IV

荚果蕨 *Matteuccia struthiopteris* (L.) Todaro 为球子蕨科 (Onocleaceae) 荚果蕨属 *Matteuccia* Todaro 多年生草本植物, 又名小叶贯众、黄瓜香^[1]。荚果

蕨带叶柄基的根茎入药称为“荚果蕨贯众”, 味苦、性微寒, 民间用于预防流行性感、流行性乙型肝炎、流行性腮腺炎等病毒感染性疾病^[2]。荚果蕨卷

收稿日期: 2015-03-05

基金项目: 天然药物活性物质与功能国家重点实验室开放课题基金 (GTZK201304)

作者简介: 朱玲娟 (1986—), 浙江嘉善人, 讲师, 博士, 从事天然药物及中药复方的药效物质基础研究。E-mail: zhulingjuanadele@163.com

*通信作者 张雪 (1979—), 女, 辽宁沈阳人, 副教授, 博士, 从事中药和天然药物活性成分及质量控制研究。

Tel: (024)23993994 E-mail: syzalice@163.com

曲未展的嫩叶散发出诱人的黄瓜清香味,是我国东北地区百姓喜食的山野菜,在日本、加拿大、美国东北部等地亦被广泛栽种^[3-5]。迄今为止,对莢果蕨化学成分和生物活性的研究多集中于根茎部分^[6-7],对其地上部分的研究报道很少。在对莢果蕨地上部分的化学成分和生物活性进行研究的过程中,通过多种色谱学方法以及波谱学鉴定手段,从中分离并鉴定了12个萜类化合物,包括10个megastigmane型降倍半萜类化合物(1~10)和2个倍半萜类化合物(11、12),分别为4,7-megastigmadiene-3,9-diol(1)、blumenol A(2)、去氢催吐萝芙木醇(dehydrovomifoliol, 3)、bridelionol F(4)、bridelionol B(5)、3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one(6)、5 β ,6 α -dihydroxy-3 β -(β -D-glucopyranosyloxy)-7-megastigmen-9-one(7)、byzantionoside A(8)、dearabinosyl pneumonanthoside(9)、3-hydroxy- β -damascone glucoside(10)、反枝菟苣 IV(amarantholidoside IV, 11)、icariside C₃(12)。所有化合物均为首次从莢果蕨属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker esquire 2000 型低分辨质谱仪; Bruker AVANCE-400 型和 Bruker AVANCE-600 型超导核磁共振仪(TMS 为内标); 分析用高效液相色谱仪[G1311A HPLC pump 泵, G1315D DAD 检测器, C₁₈ 色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m), Phenomenex Gemini]; 制备用高效液相色谱仪[Shimadzu LC-6A 泵, SPD-20A 检测器, C₁₈ 色谱柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m), Phenomenex Gemini]。TLC 用硅胶 GF₂₅₄、硅胶 G 及柱色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司)。大孔树脂 Diaion HP20 填料(日本 Mitsubishi Chemical 公司),反相 ODS 填料(日本 YMC 公司), Sephadex LH-20 填料(瑞典 Amersham Biosciences 公司),色谱甲醇(山东禹王实业有限公司化工分公司、天津市康科德科技有限公司以及美国 Sigma-Aldrich 公司产品),分析纯化学试剂(天津大茂化学试剂厂)。

药材于2011年9月采自辽宁草河口,经沈阳药科大学中药学院路金才教授鉴定为莢果蕨 *Matteuccia struthiopteris* (L.) Todaro 的地上部分,标本保存于沈阳药科大学中药学院。

2 提取与分离

莢果蕨地上部分 8.8 kg,用 60%乙醇(70 L)浸泡 12 h,加热回流提取 2 次,每次 2 h,合并提取

液,减压回收得总浸膏 800 g。将其混悬于适量水中,采用 Diaion HP20 大孔吸附树脂柱色谱分离,乙醇-水梯度洗脱。其中 30%乙醇洗脱部位(45.0 g)经过 ODS 柱色谱分离,30%甲醇-水洗脱部分经过硅胶柱色谱分离,其中二氯甲烷-甲醇(95:5)洗脱部分经反复制备 HPLC(乙腈-水 13:87),得到化合物 5(34 mg)。50%乙醇洗脱部位(18.3 g)采用硅胶柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱,得到 10 个部分 Fr. 1~10。Fr. 1 经 ODS 柱色谱以及制备 HPLC(甲醇-水 30:70),得到化合物 3(72 mg)和 6(18 mg); Fr. 2 经过 ODS 柱色谱以及制备 TLC(氯仿-甲醇 9:1),得到化合物 1(9 mg); Fr. 3 经过 ODS 柱色谱以及制备 HPLC(甲醇-水 20:80),得到化合物 2(24 mg); Fr. 5 经过 ODS 柱色谱以及制备型 HPLC(甲醇-水 20:80),得到化合物 4(5 mg); Fr. 6 经过 ODS 柱色谱以及制备型 HPLC(甲醇-水 30:70),得到化合物 7(12 mg)、8(9 mg)、9(3 mg)、10(3 mg)、11(12 mg)和 12(6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 233 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.34 (1H, dd, J = 12.8, 9.6 Hz, H-2a), 1.27 (1H, overlap, H-2b), 4.20 (1H, m, H-3), 5.46 (1H, brs, H-4), 2.06 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-6), 5.47 (1H, dd, J = 15.2, 8.8 Hz, H-7), 5.55 (1H, dd, J = 15.2, 6.0 Hz, H-8), 4.30 (1H, m, H-9), 1.26 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 0.92 (3H, s, H-11), 0.85 (3H, s, H-12), 1.62 (3H, brs, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 34.3 (C-1), 40.8 (C-2), 66.7 (C-3), 124.8 (C-4), 137.5 (C-5), 54.0 (C-6), 130.2 (C-7), 136.4 (C-8), 68.7 (C-9), 23.6 (C-10), 29.1 (C-11), 27.0 (C-12), 22.4 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[8],故鉴定化合物 1 为 4,7-megastigmadiene-3,9-diol。

化合物 2: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 471 $[2M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.35 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-2a), 2.06 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-2b), 5.78 (1H, brs, H-4), 5.64 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 5.70 (1H, dd, J = 15.6, 4.4 Hz, H-8), 4.18 (1H, m, H-9), 1.11 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 0.91 (3H, s, H-11), 0.93 (3H, s, H-12), 1.81 (3H, brs, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 40.9 (C-1), 49.4 (C-2), 197.3 (C-3), 125.4 (C-4), 164.3 (C-5), 77.8 (C-6), 135.9 (C-7), 127.9 (C-8), 66.1 (C-9), 24.0

(C-10), 23.0 (C-11), 23.9 (C-12), 18.9 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为 blumenol A。

化合物 **3**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 245 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.60 (1H, d, $J=17.2$ Hz, H-2a), 2.27 (1H, d, $J=17.2$ Hz, H-2b), 5.93 (1H, brs, H-4), 7.00 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 6.43 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 2.31 (3H, s, H-10), 1.06 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12), 1.90 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 42.6 (C-1), 50.5 (C-2), 200.2 (C-3), 128.0 (C-4), 164.5 (C-5), 79.9 (C-6), 148.3 (C-7), 131.7 (C-8), 200.6 (C-9), 27.7 (C-10), 23.5 (C-11), 24.7 (C-12), 19.2 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为去氢催吐萝芙木醇。

化合物 **4**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 249 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.78 (1H, t, $J=12.4$ Hz, H-2a), 1.44 (1H, ddd, $J=12.4, 3.6, 1.2$ Hz, H-2b), 3.76 (1H, dt, $J=12.4, 3.6$ Hz, H-3), 3.84 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-4), 6.03 (1H, dd, $J=16.0, 1.0$ Hz, H-7), 5.52 (1H, dd, $J=16.0, 6.4$ Hz, H-8), 4.30 (1H, qd, $J=6.4, 1.0$ Hz, H-9), 1.27 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-10), 1.07 (3H, s, H-11), 1.04 (3H, s, H-12), 1.83 (3H, brs, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 37.7 (C-1), 41.7 (C-2), 67.9 (C-3), 72.6 (C-4), 128.9 (C-5), 142.4 (C-6), 126.8 (C-7), 140.5 (C-8), 69.5 (C-9), 23.8 (C-10), 27.7 (C-11), 30.3 (C-12), 19.8 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为 bridelionol F。

化合物 **5**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 267 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.63 (1H, t, $J=12.0$ Hz, H-2a), 1.45 (1H, ddd, $J=12.0, 4.4, 2.4$ Hz, H-2b), 4.05 (1H, m, H-3), 1.78 (1H, m, H-4a), 1.74 (1H, t, $J=12.4$ Hz, H-4b), 6.06 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 5.78 (1H, dd, $J=16.0, 6.4$ Hz, H-8), 4.34 (1H, q, $J=6.4$ Hz, H-9), 1.27 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-10), 1.14 (3H, s, H-11), 0.84 (3H, s, H-12), 1.20 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 40.6 (C-1), 46.4 (C-2), 65.2 (C-3), 45.7 (C-4), 77.8 (C-5), 78.9 (C-6), 131.1 (C-7), 136.1 (C-8), 69.5 (C-9), 24.2 (C-10), 26.2 (C-11), 27.1 (C-12), 27.5 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 bridelionol B。

化合物 **6**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 471 $[2M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.58 (1H, m, H-2a), 1.27 (1H, dd, $J=12.4, 10.8$ Hz, H-2b), 3.77 (1H, m, H-3), 2.31 (1H, m, H-4a), 1.66 (1H, dd, $J=14.4, 9.2$ Hz, H-4b), 7.17 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 6.18 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8), 2.29 (3H, s, H-10), 1.18 (3H, s, H-11), 0.96 (3H, s, H-12), 1.19 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 34.2 (C-1), 45.7 (C-2), 62.5 (C-3), 39.4 (C-4), 66.8 (C-5), 68.9 (C-6), 143.4 (C-7), 131.9 (C-8), 198.3 (C-9), 23.3 (C-10), 27.8 (C-11), 25.5 (C-12), 18.1 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one。

化合物 **7**: 淡黄色固体。ESI-MS m/z : 409 $[M+Na-H_2O]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.79 (1H, ddd, $J=13.2, 3.2, 1.2$ Hz, H-2a), 1.46 (1H, dd, $J=13.2, 10.0$ Hz, H-2b), 3.96 (1H, m, H-3), 2.46 (1H, ddd, $J=14.8, 4.8, 1.2$ Hz, H-4a), 1.86 (1H, dd, $J=14.8, 8.4$ Hz, H-4b), 7.22 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 6.23 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8), 2.34 (3H, s, H-10), 1.01 (3H, s, H-11), 1.26 (3H, s, H-12), 1.24 (3H, s, H-13), 4.39 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 3.18 (1H, m, H-2'), 3.41 (1H, m, H-3'), 3.35 (1H, m, H-4'), 3.33 (1H, m, H-5'), 3.90 (1H, dd, $J=12.0, 1.6$ Hz, H-6'a), 3.72 (1H, dd, $J=12.0, 5.2$ Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 36.0 (C-1), 45.2 (C-2), 72.8 (C-3), 38.2 (C-4), 68.3 (C-5), 71.2 (C-6), 145.2 (C-7), 133.8 (C-8), 200.2 (C-9), 27.5 (C-10), 25.5 (C-11), 29.4 (C-12), 20.2 (C-13), 103.0 (C-1'), 75.1 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 5 β ,6 α -dihydroxy-3 β -(β -D-glucopyranosyloxy)-7-megastigmen-9-one。

化合物 **8**: 淡黄色固体。ESI-MS m/z : 393 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.87 (1H, dd, $J=13.6, 5.6$ Hz, H-2a), 1.62 (1H, dd, $J=13.6, 6.0$ Hz, H-2b), 4.39 (1H, m, H-3), 5.78 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-4), 2.61 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-6), 6.71 (1H, dd, $J=16.0, 10.0$ Hz, H-7), 6.16 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 2.30 (3H, s, H-10), 0.95 (3H, s, H-11), 1.08 (3H, s, H-12), 1.67 (3H, s, H-13), 4.44 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 3.20 (1H, m, H-2'), 3.40 (1H, m, H-3'), 3.34 (1H, m, H-4'), 3.32 (1H, m, H-5'), 3.92 (1H, m,

H-6'a), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 34.6 (C-1), 40.8 (C-2), 74.1 (C-3), 126.0 (C-4), 136.8 (C-5), 55.9 (C-6), 149.8 (C-7), 134.5 (C-8), 200.9 (C-9), 27.2 (C-10), 29.7 (C-11), 25.4 (C-12), 22.9 (C-13), 103.2 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 byzantionoside A。

化合物 **9**: 淡黄色固体。ESI-MS m/z : 393 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.44 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2a), 2.05 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2b), 5.88 (1H, brs, H-4), 2.68 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 5.64 (1H, dd, $J = 15.6, 9.0$ Hz, H-7), 5.77 (1H, dd, $J = 15.6, 6.6$ Hz, H-8), 4.40 (1H, m, H-9), 1.29 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 1.01 (3H, s, H-12), 1.94 (3H, brs, H-13), 4.35 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.17 (1H, m, H-2'), 3.33 (1H, m, H-3'), 3.28 (1H, m, H-4'), 3.21 (1H, m, H-5'), 3.82 (1H, dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 37.1 (C-1), 48.3 (C-2), 202.0 (C-3), 126.1 (C-4), 165.9 (C-5), 56.8 (C-6), 128.8 (C-7), 138.2 (C-8), 77.0 (C-9), 21.0 (C-10), 27.6 (C-11), 28.1 (C-12), 23.8 (C-13), 102.5 (C-1'), 75.3 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为 dearabinosyl pneumonanthoside。

化合物 **10**: 淡黄色固体。ESI-MS m/z : 393 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 1.88 (1H, ddd, $J = 12.0, 3.6, 1.2$ Hz, H-2a), 1.60 (1H, m, H-2b), 4.20 (1H, m, H-3), 2.48 (1H, dd, $J = 16.8, 6.0$ Hz, H-4a), 2.11 (1H, dd, $J = 16.8, 8.4$ Hz, H-4b), 6.14 (1H, dd, $J = 15.6, 1.8$ Hz, H-8), 6.84 (1H, dq, $J = 15.6, 6.6$ Hz, H-9), 1.94 (1H, dd, $J = 6.6, 1.8$ Hz, H-10), 1.13 (3H, s, H-11), 0.97 (3H, s, H-12), 1.54 (3H, s, H-13), 4.45 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.17 (1H, m, H-2'), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.31 (1H, m, H-4'), 3.28 (1H, m, H-5'), 3.87 (1H, dd, $J = 12.0, 1.8$ Hz, H-6'a), 3.68 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 37.0 (C-1), 38.5 (C-2), 72.8 (C-3), 46.6 (C-4), 140.9 (C-5), 129.8 (C-6), 204.2 (C-7), 135.3 (C-8), 149.7 (C-9), 21.3 (C-10), 29.5 (C-11), 30.2 (C-12), 18.5 (C-13), 102.5 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据

与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 3-hydroxy- β - damascone glucoside。

化合物 **11**: 淡黄色固体。ESI-MS m/z : 441 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.14 (1H, dd, $J = 17.2, 1.2$ Hz, H-1a), 4.98 (1H, dd, $J = 10.8, 1.2$ Hz, H-1b), 5.87 (1H, dd, $J = 17.2, 10.8$ Hz, H-2), 1.49 (2H, m, H-4), 2.00 (2H, m, H-5), 5.19 (1H, overlap, H-6), 2.26 (1H, m, H-8a), 2.14 (1H, m, H-8b), 1.41 (2H, m, H-9), 3.37 (1H, m, H-10), 1.09 (3H, s, H-12), 1.13 (3H, s, H-13), 1.56 (3H, s, H-14), 1.21 (3H, s, H-15), 4.40 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.23 (2H, m, H-2', 3'), 3.33 (2H, m, H-4', 5'), 3.82 (1H, dd, $J = 11.6, 2.4$ Hz, H-6'a), 3.69 (1H, dd, $J = 11.6, 4.8$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 112.0 (C-1), 146.3 (C-2), 74.8 (C-3), 43.5 (C-4), 23.7 (C-5), 126.2 (C-6), 136.1 (C-7), 37.0 (C-8), 30.8 (C-9), 90.4 (C-10), 73.9 (C-11), 26.4 (C-12), 23.9 (C-13), 16.1 (C-14), 27.6 (C-15), 106.4 (C-1'), 76.0 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为反枝菟萋 IV。

化合物 **12**: 淡黄色固体。ESI-MS m/z : 441 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.36 (1H, dd, $J = 17.6, 0.8$ Hz, H-1a), 5.21 (1H, dd, $J = 10.8, 0.8$ Hz, H-1b), 6.28 (1H, dd, $J = 17.6, 10.8$ Hz, H-2), 2.27 (1H, m, H-4a), 1.78 (1H, m, H-4b), 2.29 (2H, m, H-5), 5.33 (1H, overlap, H-6), 2.62 (1H, m, H-8a), 2.04 (1H, m, H-8b), 1.76 (2H, m, H-9), 3.74 (1H, m, H-10), 1.48 (3H, s, H-12), 1.51 (3H, s, H-13), 1.58 (3H, s, H-14), 1.64 (3H, s, H-15), 4.97 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 4.02 (1H, m, H-2'), 4.22 (2H, m, H-3', 4'), 3.86 (1H, m, H-5'), 4.48 (1H, dd, $J = 11.6, 2.4$ Hz, H-6'a), 4.33 (1H, dd, $J = 11.6, 5.3$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 115.2 (C-1), 145.0 (C-2), 80.5 (C-3), 42.7 (C-4), 23.4 (C-5), 125.4 (C-6), 135.9 (C-7), 31.2 (C-8), 38.0 (C-9), 79.2 (C-10), 73.0 (C-11), 26.4 (C-12), 23.9 (C-13), 16.7 (C-14), 26.5 (C-15), 100.2 (C-1'), 75.8 (C-2'), 78.8 (C-3'), 72.3 (C-4'), 78.5 (C-5'), 63.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 icaraside C₃。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.

- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 第2版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] 矫艳春. 莢果蕨的开发利用 [J]. 生物学通报, 2000, 35(1): 43.
- [4] Kimura T, Suzuki M, Takenaka M, *et al.* l-O-Caffeoylhomoserine from *Matteuccia struthiopteris* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 423-426.
- [5] Bushway A A, Serreze D V, McGann D F, *et al.* Effect of processing method and storage time on the nutrient composition of *Fiddlehead Greens* [J]. *J Food Sci*, 1985, 50(5): 1491-1492.
- [6] Zhang D, Li S B, Yang L, *et al.* Two new C-methyl flavanones from the rhizomes and frond bases of *Matteuccia struthiopteris* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(11): 1163-1167.
- [7] 杨 岚, 王满元, 赵玉英, 等. 莢果蕨贯众化学成分研究 [J]. 药学学报, 2005, 40(3): 252-254.
- [8] Behr D, Wahlberg I, Nishida T, *et al.* Tobacco chemistry. 47. (3*S*,6*R*,7*E*,9*R*)- and (3*S*^{*},6*R*^{*},7*E*,9*S*^{*})-4,7-megastigmadiene-3,9-diol. Two new nor-carotenoids of *Greek Tobacco* [J]. *Acta Chem Scand*, 1978, 32B: 391-394.
- [9] Fan W Q, Xiong M X, Ma Z, *et al.* Chemical constituents of *Alternanthera philoxeroides* [J]. *Chin J Nat Med*, 2008, 6(2): 112-115.
- [10] Park J H, Lee D G, Yeon S W, *et al.* Isolation of megastigmane sesquiterpenes from the silkworm (*Bombyx mori* L.) droppings and their promotion activity on HO-1 and SIRT1 [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34(4): 533-542.
- [11] Sueyoshi E, Liu H, Matsunami K, *et al.* Bridelionosides A—F: Megastigmane glucosides from *Bridelia glauca* f. *balansae* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(22): 2483-2493.
- [12] Sun Y, Zhan Y C, Sha Y, *et al.* Norisoprenoids from *Ulva lactuca* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(4): 321-325.
- [13] Zhang F, Wu Z J, Sun L N, *et al.* Iridoid glucosides and a C₁₃-norisoprenoid from *Lamiophlomis rotata* and their effects on NF-κB activation [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2012, 22(13): 4447-4452.
- [14] Takeda Y, Zhang H, Masuda T, *et al.* Megastigmane glucosides from *stachys byzantine* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(7): 1335-1337.
- [15] Champavier Y, Comte G, Vercauteren J, *et al.* Nortriterpenoid and sesquiterpenoid glucosides from *Juniperus phoenicea* and *Galega officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(7): 1219-1223.
- [16] Skouroumounis G K, Sefton M A. Acid-catalyzed hydrolysis of alcohols and their β-D-glucopyranosides [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(6): 2333-2339.
- [17] Fiorentino A, DellaGreca M, D'Abrosca B, *et al.* Unusual sesquiterpene glucosides from *Amaranthus retroflexus* [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(38): 8952-8958.
- [18] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, *et al.* Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* MORR. var. *thunbergianum* (MIQ.) NAKAI. I [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 35(3): 1109-1117.