

## • 化学成分 •

## 蛇鳞草化学成分研究

钟希文<sup>1,2</sup>, 张文霞<sup>3</sup>, 卢海啸<sup>3</sup>, 高幼衡<sup>3\*</sup>

1. 广州中医药大学附属中山市中医院, 广东 中山 528400

2. 中山市中医药研究所, 广东 中山 528400

3. 广州中医药大学, 广东 广州 510006

**摘要:** 目的 研究蛇鳞草 *Pronephrium triphyllum* 的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱进行分离纯化, 并通过理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从蛇鳞草中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为(2*S*, 4*R*)-4'-methoxy-8-methyl-[(4, 2'')-(11, 2''')]dioxido flavan-5, 7-di-*O*-β-*D*-glucopyranoside(蛇鳞草苷 A, **1**)、正丁基-β-*D*-吡喃果糖苷(**2**)、三羽新月蕨苷 A(**3**)、6, 7-二羟基香豆素(**4**)、胡萝卜苷(**5**)、β-谷甾醇(**6**)。结论 化合物 **1** 为新化合物, 命名为蛇鳞草苷 A。化合物 **2** 和 **4** 为首次从该属植物中分离得到, 除化合物 **3** 外, 其余化合物均首次从该植物中得到。

**关键词:** 蛇鳞草; 蛇鳞草苷 A; 正丁基-β-*D*-吡喃果糖苷; 三羽新月蕨苷 A; 6, 7-二羟基香豆素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)09-1673-05

Chemical constituents in herb of *Pronephrium triphyllum*

ZHONG Xi-wen<sup>1,2</sup>, ZHANG Wen-xia<sup>3</sup>, LU Hai-xiao<sup>3</sup>, GAO You-heng<sup>3</sup>

1. Zhongshan Hospital of Traditional Chinese Medicine Affiliated to Guangzhou University of Chinese Medicine, Zhongshan 528400, China

2. Zhongshan Institute of Traditional Chinese Medicine Research, Zhongshan 528400, China

3. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents in herb of *Pronephrium triphyllum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified with silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were identified by spectral data and physicochemical properties. **Results** Six compounds were isolated and identified as (2*S*, 4*R*)-4'-methoxy-8-methyl-[(4, 2'')-(11, 2''')]dioxido flavan-5, 7-di-*O*-β-*D*-glucopyranoside (shelincaioide A, **1**), *n*-butyl-β-*D*-fructopyranoside (**2**), triphyllin A (**3**), 6, 7-dihydroxycoumarin (**4**), daucosterol (**5**), and β-sitosterol (**6**), respectively. **Conclusion** Compound **1** is a new compound named shelincaioide A. Compounds **2** and **4** are firstly isolated from the plants of *Pronephrium* Presl. and all compounds except **3** are obtained from *P. triphyllum* for the first time.

**Key words:** *Pronephrium triphyllum* (Sw.) Holtt.; shelincaioide A; *n*-butyl-β-*D*-fructopyranoside; triphyllin A; 6, 7-dihydroxycoumarin

蛇鳞草为金星蕨科新月蕨属三羽新月蕨 *Pronephrium triphyllum* (Sw.) Holtt. 的全草。在广东地区作为民间草药使用, 具有清热解毒、消肿散瘀、化痰止咳等功效, 主要用于痈疮疔肿, 毒蛇咬伤, 湿疹, 皮肤瘙痒, 急、慢性气管炎等<sup>[1]</sup>。金星蕨科药用植物主要含有黄酮类化合物, 其中黄烷-4-醇类化合物是该科植物特征性成分<sup>[2]</sup>。目前为止, 已从

蛇鳞草中分出三羽新月蕨苷 A、B、C 3 个黄烷-4-醇类化合物<sup>[3]</sup>。本实验对广东省中山市产蛇鳞草化学成分进行了研究, 从中分离鉴定出 6 个化合物, 经理化常数和波谱数据鉴定为: (2*S*, 4*R*)-4'-methoxy-8-methyl-[(4, 2'')-(11, 2''')]dioxido flavan-5, 7-di-*O*-β-*D*-glucopyranoside(蛇鳞草苷 A, **1**)、正丁基-β-*D*-吡喃果糖苷 (*n*-butyl-β-*D*-fructopyranoside, **2**)、三

收稿日期: 2011-01-08

基金项目: 中山市科技计划立项项目(20071A036)

作者简介: 钟希文(1968—), 女, 广东中山人, 主任中药师, 副教授, 硕士生导师, 主要从事新药开发与中药药理研究。

Tel: (0760)88815106 E-mail: zszxw@163.com

\*通讯作者 高幼衡 Tel: (020)39358083 E-mail: gaoyouheng@yahoo.com.cn

羽新月蕨苷 A (triphyllin A, **3**)、6, 7-二羟基香豆素 (6, 7-di-hydroxycomnarin, **4**)、胡萝卜苷 (daucosterol, **5**)、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, **6**)。其中化合物 **2** 和 **4** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为蛇鳞草苷 A (shelincaoid A), 该化合物已以快报形式报道<sup>[4]</sup>。

### 1 仪器与材料

Bruker Avance AV 400 型核磁共振仪; LCQ DECA XP 液相色谱-质谱联用仪; 岛津高端质谱仪 LCMS—IT—TOF; DSQ (Thermo) EI 低分辨质谱仪; X—4 显示显微熔点仪 (北京泰克仪器有限公司); Nicolet Avatar 330 型傅里叶变换红外光谱仪; RE—2000 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); 薄层用硅胶 GF<sub>254</sub> 及柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯; TLC 显色剂: 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇, 碘蒸气。

蛇鳞草全草于 2007 年采自广东省中山市五桂山, 由广州中医药大学潘超美教授鉴定为三羽新月蕨 *Pronephrium triphyllum* (Sw.) Holtt., 标本保存于中山市中医院。

### 2 提取分离

蛇鳞草干燥全草 8.5 kg 粉碎后, 95%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 764 g。浸膏用水分散, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩, 回收溶剂, 分别得石油醚部分 175 g, 醋酸乙酯部分 80 g 和正丁醇部分 24 g。正丁醇部分经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得化合物 **1** (9 mg)、**2** (23 mg)、**3** (4.8 mg); 醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 经过反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 得到化合物 **4** (32 mg)、**5** (24 mg); 石油醚部分经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮梯度洗脱, 分离得到化合物 **6** (34 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (甲醇-水), mp 302~304 °C; CD (*c* 0.004 8, MeOH),  $\lambda$  ( $\Delta\epsilon$ ) 239 (-0.57), 282 (+1.91); UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 212, 280; IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 422, 2 926, 1 610, 1 517, 1 461, 1 252, 1 133, 1 085, 834; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)和 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)数据见表 1; HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 *m/z*: 643.120 08 [M+Na]<sup>+</sup>, 计算值为 643.200 3 (C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>14</sub>Na)。经碳、氢谱确定分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>14</sub>, 不饱和度为 13。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 212, 280 nm, 显示该化合物有简单的发色团。IR 光谱显示有

羟基 (3 422 cm<sup>-1</sup>) 和苯环 (1 610, 1 517, 1 461 cm<sup>-1</sup>)。

<sup>1</sup>H-NMR 数据 (表 1) 显示化合物 **1** 结构中存在 1 个 AA'BB' 耦合系统  $\delta$  7.43 (2H, d, *J* = 8.7 Hz), 7.02 (2H, d, *J* = 8.7 Hz), 表明有 1 个对位取代的苯环, 2 个糖的端基质子信号  $\delta$  4.39 (1H, d, *J* = 7.3 Hz)、5.16 (1H, d, *J* = 8.5 Hz), 1 个甲基  $\delta$  2.06 (3H, s), 1 个甲氧基  $\delta$  3.78 (3H, s)。

<sup>13</sup>C-NMR 数据 (表 1) 显示 30 个碳信号, 低场区显示 10 个芳香碳信号 ( $\delta$  108.0, 113.6, 113.9, 118.3, 127.8, 132.0, 148.0, 153.0, 154.4, 159.1), 其中 113.9 和 127.8 信号异常增强, 提示此两处有碳信号重叠, 由此推断化合物 **1** 含有两个苯环结构, 结合 DEPT 谱可知两苯环上除  $\delta$  113.9 和 127.8 所对应的 4 个次甲基外, 其余均为季碳, 即两苯环除一对位取代苯环外 (<sup>1</sup>H-NMR 谱中 AA'BB' 耦合系统可知), 另一苯环为全取代苯环; 高场区显示两个葡萄糖的碳原子信号 ( $\delta$  60.5, 60.9, 69.4, 70.1, 73.9, 74.2, 74.6, 77.6, 77.9, 85.7, 100.0, 102.9), 1 个甲基  $\delta$  8.7, 1 个甲氧基  $\delta$  55.1, 2 个次甲基  $\delta$  73.3、64.5 及 1 个亚甲基  $\delta$  35.7。

<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱中, H-2 ( $\delta$  4.83) 与 H-3 ( $\delta$  2.24、2.12), H-3 与 H-4 ( $\delta$  5.06) 分别相关, 表明分子结构中存在 -CH-CH<sub>2</sub>-CH- 结构单元; H-2 ( $\delta$  4.83) 与 C-2', 6' ( $\delta$  127.8), H-2' ( $\delta$  7.43) 与 C-2 ( $\delta$  73.3) 的 HMBC 远程耦合相关 (图 1), 表明上述结构片段的一端与 1 个对位取代的苯环相连; H-4 ( $\delta$  5.06) 分别与 C-5 ( $\delta$  148.0)、C-9 ( $\delta$  153.0)、C-10 ( $\delta$  108.0) HMBC 相关, 提示该片段的另一端与另一全取代苯环相连, 而根据化学位移可知 C-2 ( $\delta$  73.3) 为邻氧碳, 且在环中。综上所述, 推测该化合物为黄烷苷类化合物。HMBC 谱中, H-1'' ( $\delta$  5.16) 与 C-5 ( $\delta$  148.0) 及 H-1''' ( $\delta$  4.39) 与 C-7 ( $\delta$  154.4) 相关, 表明两个糖分别位于苷元的 C-5 位和 C-7 位。H-11 ( $\delta$  5.16, 4.24) 与 C-6 ( $\delta$  118.3)、C-2''' ( $\delta$  85.7) 分别相关, 表明  $\delta$  63.7 (C-11) 信号对应的亚甲基连于苷元的 C-6 位, 且推测 C-7 位葡萄糖的 C-2''' 与苷元 C-11 之间形成了 1 个醚键, 故在葡萄糖环和苷元之间形成 1 个 7 元环。Me-8 ( $\delta$  2.06) 与 C-8 ( $\delta$  113.6) 相关, 表明甲基位于苷元的 C-8 位, 至此全取代苯环所有取代已全部归属, 而对位取代苯环还未归属完全, 结合 HSQC、HMBC 和 DEPT 谱可知其两取代只能连于  $\delta$  132.0, 159.1 季碳上, HMBC 谱中 MeO- ( $\delta$  3.78) 与  $\delta$  159.1 所对应的碳原子相关, 故该碳原子作为对位取代苯环的 C-4' 位与甲氧基相连。

表 1 化合物 1、abacopterin D 和 abacopterin I 的 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 和 <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 数据  
Table 1 <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR (100 and 400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) data of compound 1, abacopterin D, and abacopterin I

碳位	1		abacopterin D		abacopterin I	
	$\delta_C$	$\delta_H$	$\delta_C$	$\delta_H$	$\delta_C$	$\delta_H$
2	73.3	4.83 (br d, $J = 11.6$ Hz)	72.4	5.25 (dd, $J = 1.6, 12.0$ Hz)	73.8	4.98 (br d, $J = 12.0$ Hz)
3	35.7	2.24 (br d, $J = 14.6$ Hz) 2.12 (m)	36.5	2.06 (m) 1.86 (br t, $J = 12.0$ Hz)	37.1	2.27 (br d, $J = 14.0$ Hz) 1.96 (ddd, $J = 14.0, 12.0, 3.0$ Hz)
4	64.5	5.06 (br d, $J = 3.3$ Hz)	56.7	4.95 (s)	65.8	5.19 (d, $J = 3.0$ Hz)
5	148.0		150.3		151.3	
6	118.3		119.8		116.5	
7	154.4		153.9		156.1	
8	113.6		114.8		117.3	
9	153.0		152.7		152.0	
10	108.0		115.5		109.0	
11	63.7	5.16 d (br d, $J = 13.1$ Hz) 4.24 (br d, $J = 13.6$ Hz)	64.1	5.43 (br d, $J = 13.0$ Hz) 4.34 (br d, $J = 13.0$ Hz)		
Me-6					11.1	2.87 (s)
Me-8	8.7	2.06 (s)	9.1	2.02 (s)	10.7	2.65 (s)
1'	132.0		133.3		133.4	
2', 6'	127.8	7.43 (d, $J = 8.7$ Hz)	127.7	7.38 (d, $J = 8.8$ Hz)	128.2	7.25 (d, $J = 8.7$ Hz)
3', 5'	113.9	7.02 (d, $J = 8.7$ Hz)	114.8	6.96 (d, $J = 8.8$ Hz)	114.2	6.97 (d, $J = 8.7$ Hz)
4'	159.1		159.0		159.9	
OMe-4'	55.1	3.78 (s)	55.2	3.76 (s)	55.2	3.76 (s)
O-Glc-5						
1''	100.0	5.16 (d, $J = 8.5$ Hz)	105.3	4.44 (d, $J = 7.6$ Hz)	102.2	5.58 (d, $J = 8.4$ Hz)
2''	74.6	3.08 (t, $J = 8.8$ Hz)	73.9	3.22~3.26 (m)	79.6	4.02 (m)
3''	74.2	3.42 (m)	76.2	3.22 (m)	76.1	4.01 (m)
4''	70.1	2.94 (m)	70.1	3.11 (m)	71.7	3.96 (br t, $J = 8.5$ Hz)
5''	77.6	3.22~3.26 (m)	76.7	3.16 (m)	76.5	4.34 (m)
6''	60.9	3.66 (m) 3.41 (m)	61.0	3.43 (dd, $J = 6.6, 11.5$ Hz) 3.64 (br d, $J = 11.5$ Hz)	62.8	4.55 (br d, $J = 11.1$ Hz) 4.36 (m)
O-Glc-7						
1'''	102.9	4.39 (d, $J = 7.3$ Hz)	102.2	4.33 (d, $J = 7.2$ Hz)	106.0	5.41 (d, $J = 7.4$ Hz)
2'''	85.7	3.20 (m)	85.8	3.18 (m)	75.8	4.32 (m)
3'''	73.9	3.22~3.29 (m)	73.9	3.22~3.26 (m)	78.3	4.30 (m)
4'''	69.4	3.22~3.26 (m)	69.6	3.20 (m)	71.4	4.28 (m)
5'''	77.9	3.22~3.26 (m)	78.0	3.21 (m)	78.5	3.87 (m)
6'''	60.5	3.72 (m) 3.53 (m)	60.5	3.50 (dd, $J = 2.9, 11.7$ Hz) 3.68 (br d, $J = 11.7$ Hz)	62.8	4.38 (m) 4.35 (m)
OH-3''		4.92 (d, $J = 5.4$ Hz)				
OH-4''		5.09 (d, $J = 4.8$ Hz)				
OH-6''		4.52 (t, $J = 7.3$ Hz)				
OH-3'''		5.17 (d, $J = 4.3$ Hz)				
OH-4'''		5.09 (d, $J = 4.8$ Hz)				
OH-6'''		4.65 (t, $J = 5.8$ Hz)				

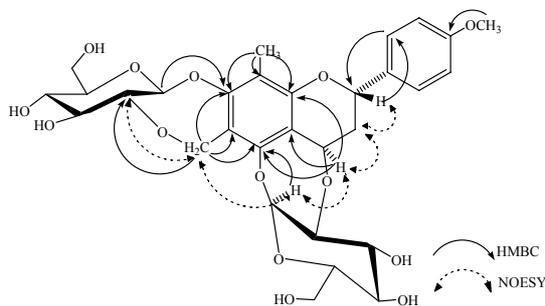


图 1 化合物 1 主要的 HMBC 和 NOESY 相关

Fig. 1 Key HMBC and NOESY correlations of compound 1

将化合物 1 与黄烷-4-醇苷类化合物 (2*S*, 4*R*)-4-hydroxy-4'-methoxy-8-methyl-11, 2''-oxido-flavan-5, 7-di-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (abacopterin D) 比较<sup>[2]</sup>, 发现两者碳谱数据除 C-4, C-10 和 C-1'' 位相差较大外, 其余数据极为相近 (见表 1)。此外, 还发现化合物 1 相对分子质量比 abacopterin D 刚好少 18, 且碳谱数据中 C-4 ( $\delta$  64.5) 较 abacopterin D 中 C-4 ( $\delta$  56.7) 的化学位移高出 7.8, 而与另一化合物 (2*S*, 4*R*)-6, 8-dimethyl-4'-methoxy-4, 2''-oxido-flavan-5, 7-di-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (abacopterin I)<sup>[5]</sup> 中 C-4 ( $\delta$  65.8) 的化学位移十分接近 (见表 1), 故推测 C-5 位葡萄糖的 C-2'' 与苷元之间也形成了一个醚键, HMBC 谱中 H-2'' ( $\delta$  3.08) 与 C-2 ( $\delta$  73.3), C-4 ( $\delta$  56.7) 与 C-4'' ( $\delta$  70.1)、C-5'' ( $\delta$  77.6) 的远程相关, 证实了这一推断。运用重水交换氢谱和  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱对活泼氢进行完全归属: 5.17 (d,  $J = 4.3$  Hz, OH-3''), 4.92 (d,  $J = 5.4$  Hz, OH-3''), 5.09 (d,  $J = 4.8$  Hz, OH-4'', 4''), 4.65 (t,  $J = 5.8$  Hz, OH-6''), 4.52 (t,  $J = 5.8$  Hz, OH-6''), 未发现与 C-2'' 相对应的活泼氢, 也证实了 C-4 和 C-2'' 的连接关系。

$^1\text{H}$ -NMR 谱中两个糖的端基质子信号 4.39 (d,  $J = 7.3$  Hz), 5.16 (d,  $J = 8.5$  Hz), 表明两个糖的苷键构型均为  $\beta$ -构型, 因为已确定糖为  $\beta$ -*D*-葡萄糖, 且糖的 C-1'' 和 C-2'' 和苷元之间形成了一个七元环, 所以糖的端基质子 H-1'' 朝向面内, NOESY 谱上 H-4 与 H-1'' 相关 (图 1), 提示 H-4 和 H-1'' 空间指向相同, 均朝向面内, 故 C-4 的绝对构型为 *R* 构型, 由 H-2 (br d,  $J = 11.6$  Hz) 和 H-4 (br d,  $J = 3.3$  Hz) 的偶合常数可知 H-2 与 H-4 为反式构型<sup>[6]</sup>, CD 谱在 282 nm 显示正性 Cotton 效应, 与化合物 abacopterin I 一致, 故化合物 1 的绝对构型为 2*S*, 4*R*。综上所述, 该化合物为 (2*S*, 4*R*)-4'-methoxy-8-methyl-[(4, 2''), (11, 2'')]-dioxido-flavan-5, 7-di-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside,

为一新化合物, 命名为蛇鳞草苷 A。

化合物 2: 无色针晶 (氯仿-甲醇), mp 150~151 °C, Molish 反应阳性。ESI-MS  $m/z$ : 235  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 4.24 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-3), 3.73 (1H, dd,  $J = 3.5, 9.8$  Hz, H-6a), 3.67 (1H, m, H-5), 3.60 (1H, dd,  $J = 3.4, 9.6$  Hz, H-4), 3.56 (1H, d,  $J = 11.2$  Hz, H-1a), 3.52 (1H, d,  $J = 11.7$  Hz, H-1b), 3.47 (1H, dd,  $J = 1.2, 11.3$  Hz, H-6b), 3.39 (2H, m, CH<sub>2</sub>-7), 1.45 (2H, m, CH<sub>2</sub>-8), 1.33 (2H, m, CH<sub>2</sub>-9), 0.88 (3H, t,  $J = 7.3$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 100.0 (C-2), 69.3 (C-5), 68.8 (C-4), 69.2 (C-3), 62.1 (C-1), 63.8 (C-6), 59.4 (C-7), 31.8 (C-8), 18.9 (C-9), 13.8 (C-10)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 2 为正丁基- $\beta$ -*D*-吡喃果糖苷。

化合物 3: 无色棱柱结晶 (乙醇-水), mp 192~193 °C; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 400, 2 921, 1 601, 1 517, 1 459, 1 384, 1 249, 1 154, 1 077, 1 032;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.40 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 5.25 (1H, dd,  $J = 1.5, 12.0$  Hz, H-2), 5.08 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''), 4.91 (1H, br s, H-4), 4.68, 4.53 (各 1H, d,  $J = 9.8$  Hz, CH<sub>2</sub>OH-6), 4.56 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'''), 3.77 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4'), 2.14 (3H, s, CH<sub>3</sub>-8), 2.07 (1H, br d,  $J = 13.0$  Hz, H-3a), 1.86 (1H, br t,  $J = 12.4$  Hz, H-3b);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 72.1 (C-2), 36.6 (C-3), 56.9 (C-4), 152.0 (C-5), 120.9 (C-6), 154.1 (C-7), 115.7 (C-8), 152.8 (C-9), 115.3 (C-10), 53.0 (CH<sub>2</sub>OH-6), 9.4 (CH<sub>3</sub>-8), 133.4 (C-1'), 127.4 (C-2', 6'), 113.9 (C-3', 5'), 158.9 (C-4'), 55.1 (4'-OCH<sub>3</sub>), 104.1 (C-1''), 74.0 (C-2''), 76.3 (C-3''), 70.1 (C-4''), 77.1 (C-5''), 61.0 (C-6''), 103.7 (C-1'''), 74.0 (C-2'''), 76.2 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 76.6 (C-5'''), 60.9 (C-6'''); ESI-MS  $m/z$ : 679  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 477  $[\text{M}-\text{Glc}+\text{H}]^+$ , 297  $[\text{M}-2\text{Glc}+\text{H}]^+$ 。以上数据与文献报道一致<sup>[2]</sup>, 故鉴定化合物 3 为三羽新月蕨苷 A。

化合物 4: 黄色针晶 (氯仿-甲醇), mp 252~253 °C, UV 365 nm 下显示强蓝色荧光。  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 10.15 (br s, OH), 9.36 (br s, OH), 7.86 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4), 6.97 (1H, s, H-5), 6.74 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 160.7 (C-2), 112.3 (C-3), 144.3 (C-4), 111.4 (C-5), 142.8 (C-6), 150.3 (C-7), 102.6 (C-8), 148.4 (C-9), 110.7 (C-10); EI-MS  $m/z$ : 178  $[\text{M}]^+$ , 150  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ , 121, 94, 69, 51。以上数据与文献报道一

致<sup>[8]</sup>，故鉴定化合物4为6,7-二羟基香豆素。

化合物5：白色粉末（甲醇），Liebermann-Burchard反应及Molish反应均显阳性，薄层色谱硫酸乙醇显紫红色。与胡萝卜苷对照品共薄层，在3种不同的展开系统中Rf值及显色均一致，且与对照品混合后熔点不下降，故鉴定化合物5为胡萝卜苷。

化合物6：无色针晶（氯仿），薄层色谱硫酸乙醇显色呈紫红色。Liebermann-Burchard反应显紫红色。TLC的Rf值在3种不同的展开剂条件下与β-谷甾醇对照品一致，与对照品混合后熔点不下降，故鉴定化合物6为β-谷甾醇。

参考文献

[1] 《中华本草》编辑委员会. 中华本草 [M]. 第2卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.  
 [2] Zhao Z X, Ruan J L, Jin J, et al. Flavan-4-ol glycosides from the rhizomes of *Abacopteris penangiana* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69: 265-268.

[3] Tanaka N, Murakami T, Wada H, et al. Chemical and chemotaxonomical studies of Filices. LXI. Chemical studies on the constituents of *Pronephrium triphyllum* Holtt. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(12): 5231-5238.  
 [4] Zhong X W, Zhang W X, Lu H X, et al. A new flavan-4-ol-glycoside from *Pronephrium triphyllum* [J]. *Chin Herb Med*, 2011, 3(3): 161-164.  
 [5] Zhao Z X, Jin J, Ruan J L, et al. Anti-oxidant flavonoid glycosides from aerial parts of the fern *Abacopteris penangiana* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(10): 1683-1686.  
 [6] Pouget C, Fagnere C, Basly J P, et al. Synthesis and structure of flavan-4-ols and 4-methoxyflavans as new potential anticancer drugs [J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(33): 6047-6052.  
 [7] Zhang C Z, Xu X Z, Li C. Fructosides from *Cynomorium songaricum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 975-976.  
 [8] Tan J J, Jiang S H, Zhu D Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Pleurospermum lindleyanum* [J]. *J Nat Prod Res Dev*, 2005, 17(3): 267-271.

欢迎订阅《中草药》杂志1996—2009年增刊

为了扩大学术交流，提高新药研究水平，经国家新闻出版主管部门批准，我部从1996年起，每年出版增刊一册。

- 1996年增刊：**特邀了国内知名专家就中药新药研究的方向、法规及如何与国际接轨等热点问题撰文阐述。  
**1997年增刊：**包括紫杉醇的化学成分、提取工艺及组织培养等方面的科研论文，并特邀国内从事紫杉醇研究的知名专家撰写综述文章，充分反映了紫杉醇研究方面的新成果、新进展和新动态。  
**1998年增刊：**以当今国际研究的热点银杏叶为专论重点，包括银杏叶的化学成分、提取工艺、质量控制、药理作用及临床应用等方面，充分反映了国内银杏叶开发研究方面的新成果、新进展和新动态。  
**1999年增刊：**为“庆祝《中草药》杂志创刊30周年”会议论文集，特邀中国工程院院士、国家药品监督管理局药品评审中心及知名专家就中药新药研究热点问题撰写了综述文章。  
**2000年增刊：**以“中药新理论、新剂型、新工艺和新技术”为主要内容。  
**2001年增刊：**特邀了中国工程院院士、专家就加快中药现代化的进程，我国入世后中药产业的发展新对策及西部药用植物资源的保护、开发和利用等撰写综述文章。  
**2002年增刊：**以“中药现代化”和“中药指纹图谱”为主要内容。  
**2003—2008年增刊：**包括中药创新药物开发的思路和方法、中药现代化研究、中药知识产权保护、中药专利的申请及中药走向国际等热点内容。  
**2009年增刊：**为庆祝“《中草药》杂志创刊40周年”和“《中草药》英文版（*Chinese Herbal Medicines*, CHM）创刊”，以中药创新药物开发的思路和方法、活性天然产物的发现及其作用机制研究、中药代谢组学研究、生药学研究、中药的安全性评价和不良反应监控、中药新药审评法规的最新进展、中药知识产权保护和专利的申请、民族药研究为主要内容；学术水平高，内容丰富，信息量大。

以上各卷增刊选题广泛、内容新颖、学术水平高、科学性强，欢迎广大读者订阅。以上增刊为我部自办发行，邮局订阅《中草药》不含增刊，但能提供订阅凭证者，购买增刊7折优惠，款到寄刊。

地址：天津市南开区鞍山西道308号

邮编：300193

网址：www.tiprpress.com; www.中草药杂志社.中国

电话：(022)27474913 23006821

传真：(022)23006821

E-mail: zcy@tiprpress.com

《中草药》杂志编辑部