

香鳞毛蕨化学成分的研究 (I)

沈志滨¹, 马英丽², 金哲雄³, 张德连³

(1. 广东药学院, 广东 广州 510224; 黑龙江中医药大学, 黑龙江 哈尔滨 150000;

3. 哈尔滨商业大学, 黑龙江 哈尔滨 150076)

香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* L. 为鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物, 生长于海拔 1 000~1 700 m 的山坡或岩石缝中, 分布于东北、华北各省。民间广泛用其治疗多种皮肤病, 国内外对其研究较少, 只有关于香鳞毛蕨的生药学和药效学研究^[1~3], 笔者对其化学成分进行了研究, 从其乙醇提取物中分离鉴定出 5 个化合物, 为进一步开发其药用价值奠定基础。他们分别为: 绵马素 PB (aspidin PB, I)、香鳞毛蕨素 (dryofragin, II)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, III)、折叶苔醇 (albicanol, IV) 和 10-羟基-15-氧代- α -杜松醇 (10-hydroxyl-15-oxo- α -cadinol, V)。

1 仪器与材料

X-6 型熔点测定仪; 核磁共振谱用 Varian Unity INOVA500 型核磁共振仪测定; 质谱用 VG Autospec-500 质谱仪测定; 制备 HPLC 为 Agilent 1100 series 型。薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。香鳞毛蕨于 2003 年 9 月采自黑龙江省五大连池, 经哈尔滨商业大学药学院金哲雄教授鉴定。

2 提取和分离

取香鳞毛蕨粗粉 2.5 kg, 加 70% 乙醇冷浸 2 d, 滤过, 浓缩, 浸膏用水分散, 正己烷萃取。正己烷提取物滤过, 浓缩得浸膏, 经硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱及制备 HPLC 分离, 得化合物 I~V。

3 结果鉴定

化合物 I: 无色柱状结晶, mp 134~136 °C (MeOH), FAB-MS m/z : 447 ($M + H$)⁺, ($C_{24}H_{30}O_8$)。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.98 (3H, t, $J=7$ Hz, H-11'), 1.17 (3H, t, $J=7$ Hz, H-10), 1.45, 1.53 (3H, H-11, 12), 1.71 (2H, $J=7$ Hz, H-10'), 2.13 (3H, s, H-12'), 3.08 (2H, $J=7$ Hz, H-9'), 3.2 (2H, q, $J=7$ Hz, H-9), 3.57 (2H, H-7), 3.73 (3H, s, H-7'), 10.0 (1H, s, OH-6'), 10.7 (1H,

s, OH-6), 15.6 (1H, s, OH-2'), 18.5 (1H, s, OH-4)。¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.3 (C-10), 9.2 (C-12'), 13.8 (C-11'), 17.1 (C-7), 18.2 (C-10'), 24.3 (C-11), 25.3 (C-12), 34.8 (C-9), 42.8 (C-9'), 44.2 (C-5), 61.5 (C-7'), 107.5 (C-3'), 108.0 (C-3), 109.3 (C-5'), 110.9 (C-1), 112.4 (C-1'), 159.6 (C-4'), 160.2 (C-6'), 162.7 (C-2'), 171.7 (C-6), 187.5 (C-4), 198.2 (C-2), 206.8 (C-8), 207.4 (C-8')。以上数据与文献对照一致^[4]确定该化合物 I 为绵马素 PB。

化合物 II: 无色针状结晶, mp 180~181 °C (MeOH), FAB-MS m/z : 459 ($M + H$)⁺, ($C_{28}H_{42}O_5 + H$)。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.73 (s, H-13), 0.86 (s, H-14, 15), 0.99 (t, $J=7$ Hz, H-11'), 1.34, 1.35 (s, H-12', 13'), 1.66 ($J=7.0$ Hz, H-10'), 2.51 (t, $J=7$ Hz), 2.13 (m, H-9, 12, 7'), 2.98 (dt, $J=7$ Hz, H-9'), 5.71 (dd, $J=1.0, 9.0$ Hz, H-11), 4.08 (d, $J=11.0$ Hz, H-11), 5.64 (H-7), 19.12 (OH-4')。¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.3 (C-1), 18.8 (C-2), 35.8 (C-3), 33.0 (C-4), 49.6 (C-5), 25.2 (C-6), 124.7 (C-7), 136.6 (C-8), 55.0 (C-9), 39.6 (C-10), 63.0 (C-11), 22.3 (C-12), 14.3 (C-13), 22.0 (C-14), 105.5 (C-1'), 197.8 (C-2'), 106.8 (C-3'), 189.0 (C-4'), 42.1 (C-5'), 175.6 (C-6'), 29.7 (C-7'), 203.7 (C-8'), 41.9 (C-9'), 18.5 (C-10'), 14.0 (C-11'), 23.6 (C-12'), 24.5 (C-13')。以上数据与文献对照一致^[4]确定该化合物 II 为香鳞毛蕨素。

化合物 III: 白色针状结晶 (EtOH), mp 138 °C (MeOH), 其 Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 其 ¹H-NMR、TLC 和 R_f 值均与 β -sitosterol 对照品一致, 混合熔点不下降, ¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.67 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-26), 0.84 (3H, t, $J=7.5$ Hz, H-29), 0.93 (3H, d, $J=6$ Hz, H-21), 1.00 (3H, s, H-19), 3.52 (1H, m, H-3),

收稿日期: 2005-09-29

基金项目: 广州市科技局资助 (2005Z3-E5101)

作者简介: 沈志滨 (1964-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为中药药效物质基础研究及新药的研发。

Tel: (020) 39352179 E-mail: szb8113@yahoo.com.cn

5.35(1H, m, H-6)。以上数据与文献对照一致^[5], 确定该化合物Ⅲ为β-谷甾醇。

化合物Ⅳ: 黄色油状物质, ESI-MS m/z : 223 ($M+H$)⁺, ($C_{15}H_{26}O$), ¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.71(3H, s, H-13), 0.80(3H, s, H-15), 0.87(3H, s, H-14), 1.97(1H, $J=6.5$ Hz, H-9 α), 2.02(1H, m, H-7 α), 2.45(1H, m, H-7 β), 3.79(2H, $J_{AX}=5.5$ Hz, $J_{BX}=9$ Hz, $J_{AB}=11$ Hz, H-11), 4.63, 4.94(各 1H, s, H-12)。¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 15.4 (C-13), 19.1 (C-2), 21.6 (C-5), 24.1 (C-6), 33.1 (C-4), 33.5 (C-14), 37.7 (C-1), 38.8 (C-10), 33.9 (C-7), 41.8 (C-3), 55.0 (C-5), 58.5 (C-9), 106.3 (C-12), 147.6 (C-8)。以上数据与文献对照一致^[4], 确定该化合物Ⅳ为折叶苔醇。

化合物Ⅴ: 无色不定形粉末, $[\alpha]_D -29.1$ °C, EI-MS m/z : 223 ($M+H$)⁺, $C_{15}H_{24}O_2$ 。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.35(1H, H-1), 2.18(1H, m, H-2), 2.48(1H, m, H-3), 6.86(1H, H-5), 2.02(1H, m, H-6), 1.22(1H, m, H-7), 1.71(1H, m, H-8), 1.86(1H, m, H-9), 2.24(1H, m, H-11), 0.86(3H, d, $J=$

7.0 Hz, H-12), 0.99(3H, d, $J=7.0$ Hz, H-13), 1.15(3H, s, H-14), 9.45(1H, s, H-15)。¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 49.61 (C-1), 21.35 (C-2), 22.2 (C-3), 141.8 (C-4), 151.6 (C-5), 41.4 (C-6), 45.6 (C-7), 22.1 (C-8), 41.8 (C-9), 72.1 (C-10), 26.2 (C-11), 15.2 (C-12), 21.49 (C-13), 20.5 (C-14), 194.5 (C-15)。以上数据与文献对照一致^[4], 确定该化合物Ⅴ为 10-羟基-15-氧化- α -杜松醇。

References:

- [1] Shen Z B, Jin Z X, Zhang D L. Pharmacological study on psoriasis of *Dryopteris fragrans* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(5): 448-449.
- [2] Shen Z B, Jin Z X, Zhang D L. Pharmacognostical studies on *Dryopteris fragrans* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(7): 661-663.
- [3] Shen Z B, Ma Y L, Jiang W X. Inhibition of *Dryopteris fragrans* against epiphyte [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(5): 735-736.
- [4] Ito H, Muranaka T, Mori K, et al. Ichthyotoxic phloroglucinol derivatives from *Dryopteris fragrans* and their anti-tumor promoting activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(8): 1190-1195.
- [5] Widen C J, Vida G, Ew J V, et al. Progress in the chemistry of organic natural products [J]. *Chim Acta*, 1971, 54: 2824-2850.

女贞花挥发油化学成分的研究

杨 静, 魏彩霞, 边军昌

(西安医学院, 陕西 西安 710068)

女贞子为木犀科女贞属女贞 *Ligustrum lucidum* Ait. 的干燥成熟果实。性平, 味甘、苦, 归肝、肾经, 具有滋补肝肾、明目乌发的功效^[1]。国内外学者对女贞子药理作用、化学成分及炮制进行了广泛深入的研究。王军宪等对女贞花化学成分进行了分析研究^[2], 乙醇提取物中系统分离得到 5 种化学成分, 分别为甘露醇(mannitol)、芸香苷(rutin)、木犀草素-7- β -D-葡萄糖(iuteolin-7- β -D-glucoside)、芹菜素-7- β -D-葡萄糖苷(apigenin-7- β -D-glucoside)、槲皮素(querccetin)等。本实验主要研究女贞花挥发油的化学成分。采用气相色谱分离出 28 个分子离子峰, 经质谱初步鉴定出 18 个成分。

1 实验部分

1.1 仪器与材料: HP5890GC-HP5989B 质谱联用仪, 美国安捷伦公司。女贞花于 2001 年 6 月采于陕

西医学高等专科学校校园内, 经鉴定为女贞 *L. lucidum* Ait. 的花, 样品保存于实验室。

1.2 挥发油提取: 女贞花采用水蒸气蒸馏法提取 5 h, 提取液加乙醚萃取, 回收乙醚得女贞花挥发油。

1.3 仪器条件: 气相色谱条件: 载气为 He, 载气流速 1.0 mL/min, 石英毛细管气相柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, BBI)。柱温: 50~250 °C, 升温程序: 10 °C/min, 进样温度: 250 °C, 柱前压: 10 kPa。质谱条件: 离子源为 EI 源, 离子源温度 300 °C, 电子能量 70 eV, 接口温度 300 °C。

2 结果与结论

用女贞花挥发油直接进样, 得挥发油气相色谱图, 共分离出 28 个分子离子峰。经质谱鉴定, 用 NIST 标准质谱库进行检索, 初步鉴定出 18 个化学

(下转第 752 页)