

- [1] Arif A. Phytochemicals and the breakthrough of traditional herbs in the management of sexual dysfunctions [J]. *Int J Androl*, 2000, 23(2): 82-84.
- [2] Van D, Martien C J M, Van R F, et al. Efficacy of *Ginkgo biloba* special extracts-evidence from randomized clinical trials [J]. *Med Aromat Plants Ind Profiles*, 2000, 12: 385-442.
- [3] Takemura M, Nishida R, Mori N, et al. Acylated flavonol glycoside as probing stimulants of a bean aphid, *Megoura crassicauda*, from *Vicia angustifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(2): 135-140.
- [4] Prescott A G, Stamfor N P J, Wheeler G, et al. In vitro properties of a recombinant flavonol synthase from *Arabidopsis thaliana* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60(6): 589-593.
- [5] Si J Y, Chen D H, Chang Q, et al. Isolation and identification of flavonoids from *Gynostemma Yixingense* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1994, 36(3): 239-243.
- [6] Lou F C, Ling Y, Tang Y P, et al. Isolation, purification and identification of *Ginkgo* terpene lactones [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 2(1): 11-15.
- [7] You S, Yao X S, Cui C B, et al. Study on the structure of ginkgolides in *Ginkgo Biloba Leaves* [J]. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 1995, 5(4): 258-265.
- [8] Silva G L, Char H, Gupta M P, et al. Cytotoxic biflavonoids from *Selaginella willdenowii* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(1): 129-134.
- [9] Joly M, Berrurier M H, Anton R. La 5'-methoxy-bilobetin, une biflavone du *Ginkgo biloba* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(9): 1999-2002.
- [10] Reddy B P, Krupadanam G L D. Chemical constituents of the leaves of Himalayan *Taxus baccata*; Use of DQF-COSY in the structure elucidation of biflavones [J]. *Indian J Chem*, 1996, 35B: 283-285.
- [11] Kim D K, Lee N, Lee J Y, et al. Synthesis and phosphodiesterase 5 inhibitory activity of novel phenyl ring modified sildenafil analogues [J]. *Bioorg Med Chem*, 2001, 9(6): 1609-1616.

香鳞毛蕨化学成分的研究(Ⅱ)

沈志滨¹, 张维库², 马美丽³, 叶文才^{2,4}

(1. 广东药学院, 广东 广州 510224; 2. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009; 3. 黑龙江中医药大学, 黑龙江 哈尔滨 150000; 4. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632)

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抑菌和药效学研究^[1~3]。笔者对其化学成分进行了研究^[4], 从其乙醇提取物中又分离鉴定出 3 个化合物, 分别为: 绵马酚 (aspidinol, I)、十氢-5, 5, 8a-三甲基-2-亚甲基-1-萘甲醇乙酸酯 (albican acetate, II) 和 α -杜松烯 (α -cadinene, III)。

1 仪器与材料

X-6 型熔点测定仪; 核磁共振谱用 Varian Unity INOVA 500 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~III。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶, mp 145~146 °C, ESI-MS m/z : 225 ($M+H$)⁺ ($C_{12}H_{15}O_4$)。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.98 (3H, t, $J=7$ Hz, H-11), 1.73 (2H, d, $J=7$ Hz, H-10), 2.01 (3H, s, H-12), 3.06 (2H, t, $J=7$ Hz, H-9), 3.82 (3H, s, H-7), 5.93 (1H, s, H-5)。¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.1 (C-12), 14.1 (C-11), 18.2 (C-10), 46.1 (C-9), 55.6 (C-7), 85.6 (C-1), 91.5 (C-5), 104.8 (C-3), 159.5 (C-2), 161.1 (C-4), 163.2 (C-6), 206.2 (C-8)。以上数据与文献报道对照一致^[5], 确定该化合物为绵马酚。

化合物 II: 淡黄色油状物质, $[\alpha]_D + 23.2^\circ$ (c 1.18, $CHCl_3$)。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.75 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.88 (3H, s), 2.02 (3H, s), 2.40 (1H, m, H-7), 4.18 (1H, dd, $J=11, 9.5$ Hz, H-11), 4.34 (1H, dd, $J=4, 11$ Hz, H-11), 4.50 (1H, s, H-12), 4.85 (1H, s, H-12)。以上数据与文献报道^[5]对照一致, 确定该化合物为十氢-5, 5, 8a-三甲基-2-亚甲基-1-萘甲醇乙酸酯。

化合物 III: 无色油状物质, $[\alpha]_D - 29.1^\circ$ (c 1.36,

(下转第 1037 页)

回归方程 $Y=15.70 X+0.148 31$, $r=0.999 7$ 。结果表明马钱苷在 4.3~215 $\mu\text{g/mL}$ 与峰面积呈现良好的线性关系。

2.7 稳定性试验:精密吸取同一马钱苷对照品溶液和知柏地黄颗粒供试品溶液,分别于配制后 0、1、2、4、8、24 h 各进样 10 μL ,记录峰面积,结果供试品溶液和对照品溶液在 24 h 内稳定,RSD 分别为 0.78% 和 0.89%。

2.8 精密度试验:精密吸取质量浓度为 43 $\mu\text{g/mL}$ 马钱苷对照品溶液 10 μL ,连续进样 6 次,测定峰面积值,计算得其 RSD 为 0.18%。

2.9 重复性试验:取批号为 20050703 本品 4 包,研细,取细粉 0.85 g,精密称定,共取 6 份,制备供试品溶液,测定,结果马钱苷的质量分数为 2.982 mg/包,RSD 为 0.869%。

2.10 回收率试验:取批号为 20050703 本品(含马钱苷 2.982 mg/包)约 0.637 5 g,精密称定,共取 6 份,各精密加入 0.416 mg/mL 马钱苷对照品溶液 0.6 mL,摇匀,制备供试品溶液并依法测定,结果平均回收率为 100.0%,RSD 为 1.29。

2.11 样品测定:取 10 批样品按上述方法制备供试品溶液。分别精密吸取供试品溶液、马钱苷对照品溶液 10 μL 注入液相色谱仪,测定,计算马钱苷的质量分数,结果见表 1。

根据数批成品的测定结果,暂定本品每包含马

表 1 知柏地黄颗粒中的测定结果 ($n=2$)

Table 1 Results of loganin in Zhibai Dihuang Granule ($n=2$)

批号	马钱苷/(mg·包 ⁻¹)	批号	马钱苷/(mg·包 ⁻¹)
20050702	3.150	20051023	2.754
20050703	2.985	20050912	2.901
20050704	2.679	20050913	2.532
20051021	3.273	20050914	2.388
20051022	3.012	20050915	2.823

钱苷不得少于 2.22 mg。

3 讨论

本品中君药为知母,曾摸索测定知母中菝葜皂苷元,但是由于供试品制备时需要酸水解,操作繁琐;且通过实验发现样品稳定性、重复性较差;山茱萸虽为本品臣药,但为名贵中药,常为伪品,故选用马钱苷作为定量测定指标。

在制备供试品溶液的过程中,样品超声处理后取续滤液,需进一步上氧化铝柱去除杂质。样品经上柱处理后,与杂质峰分离度较好,能够准确测得马钱苷;若样品不经上柱处理,直接进样,则杂质峰较多,分离不好,重现性较差。

曾参照《中国药典》2005 年版一部知柏地黄丸项下测定方法,采用有机溶剂混流动相,结果马钱苷峰形拖尾严重,于是换作缓冲盐溶液作流动相。经筛选发现流动相 pH 4.5 的醋酸盐缓冲液-乙腈-水 (30:15:55) 时分离效果好,峰形对称。

(上接第 995 页)

CDCl_3), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.83, 0.89 (3H, d, $J=7$ Hz, CH_3), 1.68 (6H, s), 5.40, 5.47 (1H, m)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 15.8, 21.3, 21.7, 23.9, 24.5, 24.7, 26.6, 30.5, 36.7, 39.1, 41.0, 121.5, 124.1, 134.4, 136.4。以上数据与文献报道对照一致^[5],确定该化合物为 α -杜松烯。

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] Shen Z B, Ma Y L, Jin Z X, et al. Chemical constituents of *Dryopteris fragrans* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 37(5): 378-379.
[5] 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.

欢 迎 投 稿 欢 迎 订 阅