

• 化学成分 •

壮药龙骨风化学成分研究

卢汝梅^{1*}, 曹敏², 廖彭莹¹, 韦建华¹

1. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530001

2. 广西轻工业科学技术研究院, 广西 南宁 530031

摘要: 目的 研究壮药杪椌 *Alsophila spinulosa* 茎的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、Sephadex LH-20 柱色谱等方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从龙骨风 95%乙醇和 50%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为东北贯众醇-30-*O*- β -D-吡喃木糖苷(1)、海松酸(2)、9 α -羟基-1 β -甲氧基石竹烷醇(3)、6 β -羟基-24-乙基胆甾-4-烯-3-酮(4)、十六烷酸甘油酯(5)、丁香烷二醇(6)、decumbic acid(7)、正二十四烷(8)、对香豆酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(9)、反式咖啡酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(10)、杪椌诺生 A(11)、原儿茶醛(12)、原儿茶酸(13)、豆甾烷-3, 6-二酮(14)、 β -谷甾醇(15)和胡萝卜苷(16)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为龙骨风新苷 A, 化合物 2~11 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 龙骨风; 东北贯众醇-30-*O*- β -D-吡喃木糖苷; 龙骨风新苷 A; 海松酸; 9 α -羟基-1 β -甲氧基石竹烷醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)16-2195-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.16.001

Chemical constituents in stems of Zhuang Medicine *Alsophila spinulosa*LU Ru-mei¹, CAO Min², LIAO Peng-ying¹, WEI Jian-hua¹

1. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China

2. Light Industry Research Institute of Guangxi, Nanning 530031, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the stems of Zhuang Medicine *Alsophila spinulosa*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, polyamide, and Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were elucidated by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Sixteen compounds were isolated from the 50% and 95% ethanol extracts and identified as 30-*O*- β -D-xylopyranosyl-dryocrassol (1), pimaric acid (2), 9 α -hydroxy-1 β -methoxycaryolanol (3), 6 β -hydroxy-24-ethyl-cholest-4-en-3-one (4), 1-*O*-hexadecanolenin (5), clovandiol (6), decumbic acid (7), *n*-tetracosane (8), 4-*O*- β -D-glucopyranosyl-*p*-coumaric acid (9), (*E*)-4-*O*- β -D-glucopyranosyl caffeic acid (10), cyathenosin A (11), protocathechualdehyde (12), protocathechuic acid (13), stigmastane-3, 6-dione (14), β -sitosterol (15), and daucosterol (16). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named alspineoside A, and compounds 2~11 are isolated from the stems of *A. spinulosa* for the first time.

Key words: stems of *Alsophila spinulosa*; 30-*O*- β -D-xylopyranosyl-dryocrassol; alspineoside A; pimaric acid; 9 α -hydroxy-1 β -methoxycaryolanol

壮药龙骨风, 又名飞天螭蛭、大贯众、树蕨等, 为杪椌科杪椌属植物杪椌 *Alsophila spinulosa* (Wall. ex Hook.) Tryon 的茎, 主产于我国广西、福建、台湾、广东、四川等地, 具有祛风除湿、活血通络、止咳平喘、清热解毒、杀虫等功效^[1]。研究表明龙骨风含有黄酮^[2]、三萜^[2-3]、甾体^[2,4]、酚酸^[4-5]等

成分, 药理研究表明其具有一定的抗肿瘤^[6]和抗菌活性^[7]。龙骨风是广西壮族地区民间常用药, 壮医临床主要用于治疗风湿痛、骨痛、肾炎水肿、偏瘫、胃脘痛、牙痛^[8]。为了从龙骨风中寻找更多活性成分及先导化合物, 本研究对其化学成分进行了研究, 从龙骨风 95%乙醇和 50%乙醇提取物中分离得到 16 个化

收稿日期: 2013-03-25

基金项目: 广西高校优秀人才培养计划项目 (J10002)

*通信作者 卢汝梅 (1969—), 女, 博士, 教授, 研究方向为中药民族药活性成分研究。

Tel: (0771)3137585 13507714262 E-mail: lrm1969@163.com

合物,分别鉴定为东北贯众醇-30-*O*- β -*D*-吡喃木糖苷(30-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-dryocrassol, **1**)、海松酸(pimaric acid, **2**)、9 α -羟基-1 β -甲氧基石竹烷醇(9 α -hydroxy-1 β -methoxycaryolanol, **3**)、6 β -羟基-24-乙基-胆甾-4-烯-3-酮(6 β -hydroxy-24-ethyl-cholest-4-en-3-one, **4**)、十六烷酸甘油酯(1-*O*-hexadecanolenin, **5**)、丁香烷二醇(clovandiol, **6**)、decumbic acid(**7**)、正二十四烷(*n*-tetracosane, **8**)、对香豆酸-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(4-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-*p*-coumaric acid, **9**)、反式咖啡酸-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷[(*E*)-4-*O*- β -*D*-glucopyranosyl caffeic acid, **10**]、桫欏诺生 A(cyathenosin A, **11**)、原儿茶醛(protocatechualdehyde, **12**)、原儿茶酸(protocatechuic acid, **13**)、豆甾烷-3,6-二酮(stigmastane-3,6-dione, **14**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **15**)和胡萝卜苷(daucosterol, **16**)。其中化合物**1**为新化合物,命名为龙骨风新苷 A,化合物**2**~**11**均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker DRX-500 核磁共振仪, Bruker AM-400 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪(美国 Finnigan 质谱公司); 薄层色谱硅胶及柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 聚酰胺(国药集团化学试剂有限公司); AB-8 大孔吸附树脂(南开大学树脂厂); Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia 公司); 反相硅胶(加拿大 Silicycle 公司)。

龙骨风药材产于广西靖西县,经广西中医药大学韦松基教授鉴定为桫欏科桫欏属植物桫欏 *Alsophila spinulosa* (Wall. ex Hook.) Tryon 的茎。

2 提取与分离

龙骨风药材粗粉 4.0 kg,分别以 95%乙醇和 50%乙醇各 10 倍量渗漉提取,合并提取液,减压浓缩得总提取物约 300 g,加水混悬,依次用石油醚(60~90 °C)、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚部位 22.4 g,醋酸乙酯部位 19.5 g,正丁醇部位 117.5 g。石油醚部位经反复硅胶柱色谱分离和重结晶得到化合物**1**(8 mg)、**2**(30 mg)、**3**(4 mg)、**4**(25 mg)、**5**(23 mg)、**14**(17 mg)、**15**(700 mg)、**16**(600 mg)。醋酸乙酯部位经反复硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱分离,得到化合物**6**(5 mg)、**7**(30 mg)、**8**(40 mg)、**12**(5 mg)、**13**(25 mg)。正丁醇部位经 AB-8 大孔吸附树脂柱色谱分离,水-乙醇梯度洗脱,10%乙醇洗脱部分经聚酰胺柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱分离纯化,得到化合物**9**

(15 mg)、**10**(5 mg)、**11**(8 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末(甲醇), Molish 反应呈阳性, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 424, 2 941, 2 924, 2 867, 1 461, 1 375, 1 043; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +25.9^{\circ}$ (*c* 0.05, MeOH); HR-EI-MS *m/z*: 560.445 1 [M]⁺ (计算值 560.444 1), 分子式为 C₃₅H₆₀O₅。 ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 和 ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) 数据见表 1。 ¹H-NMR 中, 显示

表 1 化合物**1**的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound **1**

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	0.72 (m); 1.59 (m)	40.5
2	1.53 (m); 1.34 (m)	19.0
3	1.12 (m); 1.32 (m)	42.3
4	—	33.9
5	0.71 (m)	56.4
6	1.24 (m); 1.46 (m)	19.0
7	1.28 (m); 1.43 (m)	33.5
8	—	42.0
9	1.17 (m)	50.7
10	—	37.6
11	1.23 (m); 1.47 (m)	21.2
12	1.34 (m); 1.39 (m)	24.2
13	1.27 (m)	49.6
14	—	42.0
15	1.18 (m); 1.27 (m)	33.6
16	1.50 (m); 1.63 (m)	22.9
17	1.17 (m)	54.4
18	—	44.6
19	0.86 (m); 1.50 (m)	41.9
20	1.66 (m); 1.89 (m)	27.8
21	1.89 (m)	43.3
22	1.89 (m)	38.6
23	0.86 (s)	33.4
24	0.79 (s)	21.8
25	0.79 (s)	15.9
26	0.93 (s)	16.8
27	0.92 (s)	16.7
28	0.69 (s)	16.1
29	1.23 (m)	19.4
30	3.41 (m); 4.18 (m)	75.2
1'	4.72 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz)	106.1
2'	4.06 (m)	75.1
3'	4.17 (m)	78.5
4'	4.24 (m)	71.3
5'	3.74 (m); 4.39 (m)	67.2

有7个甲基取代: δ_{H} 0.69, 0.79, 0.79, 0.86, 0.92, 0.93 (s, 6 $\times$ CH₃), 1.23 (m, CH₃); 在 HSQC 谱图中, 与其相关的碳信号分别是 δ_{C} 16.1 (C-28), 21.8 (C-24), 15.9 (C-25), 33.4 (C-23), 16.7 (C-27), 16.8 (C-26), 19.4 (C-29)。 δ_{H} 4.72 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1') 为糖的端基质子信号, δ_{H} 4.39~3.74 (5H, m) 为糖上其他质子信号, 在 HSQC 谱图中, 与其相关的碳信号 δ_{C} 106.1, 75.1, 78.5, 71.3, 67.2 提示该结构中存在 β -D-吡喃木糖基。化合物 **1** 盐酸水解产物经纯化处理后, 与 D-木糖对照品共薄层, R_f 值相同。

综上信息, 推断该化合物为三萜皂苷, 通过与何帕烷型三萜碳谱数据对比, 可知苷元为何帕烷型五环三萜, 连有1个糖。将该化合物与东北贯众醇的碳信号^[9]进行比较, 两者基本一致, 区别在于 C-30, 前者向低场位移约 7.5, 提示 β -D-吡喃木糖基与 C-30 相连。在 HMBC 谱图 (图 1) 中, 糖的端基质子信号 δ_{H} 4.72 (1H, d, H-1') 与 δ_{C} 75.2 相关, δ_{H} 3.41 (1H, m, H-30) 和 δ_{H} 4.18 (1H, m, H-30) 与糖的端基碳信号 δ_{C} 106.1 相关, 证实了上述推断。确定化合物 **1** 为东北贯众醇-30-O- β -D-吡喃木糖苷, 为一新化合物, 命名为龙骨风新苷 A, 结构见图 1。

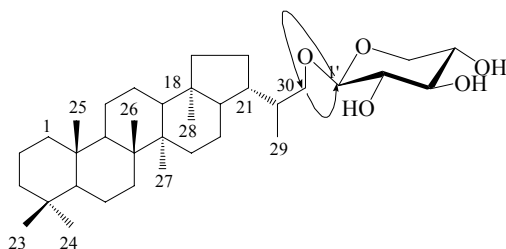


图 1 化合物 **1** 的结构和主要的 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlation of compound **1**

化合物 **2**: 无色透明片状结晶 (甲醇)。EI-MS m/z : 302 [M]⁺, 257 [M-COOH]⁺; 分子式 C₂₀H₃₂O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.71 (1H, dd, J = 17.2, 10.4 Hz, H-15), 5.14 (1H, s, H-14), 4.92 (2H, m, H-16), 1.20 (3H, s, H-17), 0.99 (3H, s, H-19), 0.77 (3H, s, H-20); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 185.3 (C-18), 147.3 (C-15), 137.9 (C-8), 128.3 (C-14), 112.9 (C-16), 51.4 (C-9), 48.7 (C-5), 47.2 (C-4), 38.6 (C-13), 38.1 (C-1), 37.8 (C-10), 37.0 (C-3), 35.6 (C-12), 35.3 (C-7), 29.4 (C-17), 24.8 (C-6), 18.9 (C-11), 18.0 (C-2), 16.7 (C-19), 15.0 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为海松酸。

化合物 **3**: 白色细针状结晶 (氯仿), EI-MS m/z :

221 [M-OCH₃]⁺, 193, 141, 123; 分子式 C₁₆H₂₈O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.45 (1H, t, J = 3.2 Hz, H-9), 3.14 (3H, s, -OCH₃), 1.00 (3H, s, H-13), 0.97 (3H, s, H-14), 0.91 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 75.2 (C-1), 72.4 (C-9), 50.1 (C-16), 44.7 (C-5), 40.3 (C-12), 39.0 (C-8), 38.5 (C-2), 36.1 (C-11), 35.7 (C-7), 35.3 (C-4), 30.4 (C-14), 28.0 (C-10), 27.9 (C-3), 26.7 (C-15), 20.7 (C-6), 20.6 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为 9 α -羟基-1 β -甲氧基石竹烷醇。

化合物 **4**: 无色透明鳞片状结晶 (氯仿)。EI-MS m/z : 428 [M]⁺, 410 [M-H₂O]⁺, 287, 269, 245; 分子式 C₂₉H₄₈O₂。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.80 (1H, s, H-4), 4.34 (1H, s, H-6), 1.36 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.85 (3H, dd, J = 7.0, 7.0 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.81 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-26), 0.73 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 200.4 (C-3), 168.6 (C-5), 126.3 (C-4), 73.2 (C-6), 56.1 (C-14), 55.9 (C-17), 53.6 (C-9), 45.9 (C-24), 42.5 (C-13), 39.6 (C-12), 38.6 (C-7), 38.0 (C-10), 37.1 (C-1), 36.1 (C-20), 34.2 (C-2), 33.9 (C-22), 29.7 (C-8), 29.2 (C-25), 28.2 (C-16), 26.1 (C-23), 24.1 (C-15), 23.1 (C-28), 21.0 (C-11), 19.8 (C-26), 19.5 (C-18), 19.0 (C-27), 18.7 (C-21), 12.0 (C-19, 29)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为 6 β -羟基-24-乙基胆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **5**: 无色透明片状结晶 (石油醚)。EI-MS m/z : 312 [M-H₂O]⁺, 299 [M-CH₂OH]⁺, 分子式 C₁₉H₃₈O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.21 (1H, dd, J = 11.6, 4.8 Hz, H-1'b), 4.15 (1H, dd, J = 12.0, 6.0 Hz, H-1'a), 3.92 (1H, m, H-2'), 3.68 (1H, dd, J = 11.2, 4.0 Hz, H-3'b), 3.59 (1H, dd, J = 11.6, 6.0 Hz, H-3'a), 2.34 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-2), 1.61 (2H, q, J = 7.2 Hz, H-3), 1.25 (24H, brs, H-4~15), 0.87 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-16); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 174.4 (C-1), 70.2 (C-2'), 65.1 (C-1'), 63.3 (C-3'), 34.1 (C-2), 31.9 (C-11), 29.1~29.7 (C-4~14), 24.9 (C-3), 22.7 (C-15), 14.1 (C-16)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为十六烷酸甘油酯。

化合物 **6**: 无色针状结晶 (甲醇)。EI-MS m/z : 238 [M]⁺, 220 [M-H₂O]⁺, 202。分子式 C₁₅H₂₆O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 4.14 (1H, t, J = 8.0

Hz, H-10), 3.58 (1H, s, H-2), 1.20 (3H, s, H-14), 1.11 (3H, s, H-13), 0.90 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 80.4 (C-10), 74.6 (C-2), 51.2 (C-6), 48.4 (C-11), 45.2 (C-5), 37.3 (C-12), 36.5 (C-9), 35.4 (C-1), 33.8 (C-8), 31.8 (C-14), 29.5 (C-13), 27.9 (C-4), 27.3 (C-3), 25.8 (C-15), 21.3 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为丁香烷二醇。

化合物 **7**: 无色片状结晶 (甲醇)。EI-MS m/z : 155 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 142, 97。分子式 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.14 (1H, m, H-4), 2.12 (3H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 2.08 (1H, m, H-5a), 1.58 (1H, m, H-5b), 1.41 (2H, m, H-6), 0.95 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 175.2 (C-1), 164.8 (C-9), 150.7 (C-3), 137.3 (C-2), 83.0 (C-4), 35.7 (C-5), 19.1 (C-6), 14.0 (C-7), 10.7 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为 decumbic acid。

化合物 **8**: 白色粉末 (氯仿)。EI-MS m/z : 338 $[\text{M}]^+$, 分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.25 (44H, m, H-2~23), 0.87 (6H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1, 24); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 31.9 (C-12, 13), 29.7~29.4 (C-3~11, 14~22), 22.7 (C-2, 23), 14.1 (C-1, 24)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为正二十四烷。

化合物 **9**: 白色针状结晶 (甲醇)。EI-MS m/z : 326 $[\text{M}]^+$, 164 $[\text{M}-162]^+$, 147, 91。分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.01 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.55 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 7.32 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.81 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 5.69 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.56~4.15 (6H, m, H-2'~6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 169.5 (C-9), 160.0 (C-4), 143.9 (C-7), 130.1 (C-2, 6), 129.1 (C-1), 118.7 (C-8), 117.2 (C-3, 5), 101.7 (C-1'), 79.1 (C-5'), 78.5 (C-2'), 74.9 (C-3'), 71.2 (C-4'), 62.3 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为对香豆酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色针状结晶 (甲醇)。EI-MS m/z : 180 $[\text{M}-162]^+$, 163, 134。分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.54 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.19 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.09 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.03 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.30 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 4.85 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.91~3.42 (6H, m, H-2'~6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.7 (C-9), 148.8 (C-4), 148.5 (C-3),

146.1 (C-7), 131.1 (C-1), 122.2 (C-6), 117.8 (C-8), 118.0 (C-5), 115.8 (C-2), 103.5 (C-1'), 78.4 (C-5'), 77.5 (C-3'), 74.8 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.4 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为反式咖啡酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇)。EI-MS m/z : 314 $[\text{M}]^+$, 194, 181, 154, 137。分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.08 (1H, dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, H-6), 7.97 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2), 7.01 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 4.75~4.47 (6H, m, H-2'~6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 168.7 (C-7), 151.1 (C-4), 147.8 (C-3), 128.2 (C-1'), 126.9 (C-6), 125.5 (C-1), 110.7 (C-2), 108.3 (C-5), 78.7 (C-5'), 76.4 (C-3'), 74.1 (C-2'), 70.7 (C-4'), 61.9 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为桉罗诺生 A。

化合物 **12**: 无色透明针状结晶 (乙醇)。EI-MS m/z : 137 $[\text{M}-1]^+$, 109, 81。分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 9.99 (1H, s, -CHO), 7.88 (1H, s, H-2), 7.49 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 7.29 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 191.1 (C-7), 154.4 (C-4), 146.1 (C-3), 130.2 (C-1), 125.4 (C-6), 116.5 (C-5), 115.4 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **12** 为原儿茶醛。

化合物 **13**: 无色透明颗粒 (乙醇)。EI-MS m/z : 154 $[\text{M}]^+$, 137 $[\text{M}-\text{OH}]^+$, 109。分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.42 (1H, s, H-2), 7.40 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.3 (C=O), 151.5 (C-4), 146.1 (C-3), 123.9 (C-6), 123.1 (C-1), 117.9 (C-2), 115.7 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **13** 为原儿茶酸。

化合物 **14**: 无色透明片状结晶 (氯仿)。EI-MS m/z : 428 $[\text{M}]^+$, 400, 399, 287, 245。分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.95 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 8.4$ Hz, H-21), 0.86 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 211.4 (C-6), 209.2 (C-3), 57.5 (C-5), 56.6 (C-17), 56.0 (C-14), 53.4 (C-9), 46.6 (C-7), 45.7 (C-24), 43.0 (C-13), 41.2 (C-10), 39.3 (C-2), 38.0 (C-1, 12), 37.4 (C-8), 37.0 (C-4), 36.0 (C-20), 33.8 (C-22), 29.1 (C-25), 28.0 (C-16), 26.0 (C-23), 24.0 (C-15), 23.0 (C-28), 21.6 (C-11), 19.8 (C-26), 19.0

(C-27), 18.7 (C-21), 12.5 (C-18), 12.0 (C-29), 11.9 (C-19)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **14** 为豆甾烷-3, 6-二酮。

化合物 **15**: 无色透明针晶 (石油醚), 与 β -谷甾醇对照品共薄层, 在 3 种不同的展开系统中展开, 比移值相同, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **15** 为 β -谷甾醇。

化合物 **16**: 白色颗粒 (甲醇)。EI-MS m/z : 576 $[M]^+$, 414 $[M-162]^+$, 396。分子式 $C_{35}H_{60}O_6$ 。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3 + CD_3OD$) δ : 5.30 (1H, s, H-6), 4.34 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.52 (1H, m, H-3), 0.95 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.79 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-29), 0.78 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.76 (3H, d, $J = 4.0$ Hz, H-26), 0.62 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3 + CD_3OD$) δ : 140.1 (C-5), 121.9 (C-6), 100.9 (C-1'), 78.9 (C-3), 76.2 (C-5'), 75.6 (C-3'), 73.3 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.7 (C-6'), 56.5 (C-17), 55.9 (C-14), 50.0 (C-9), 45.7 (C-24), 42.1 (C-13), 39.5 (C-4), 38.5 (C-12), 37.0 (C-1), 36.5 (C-20), 35.9 (C-10), 33.7 (C-22), 31.7 (C-7, 8), 29.4 (C-25), 29.0 (C-16), 28.0 (C-2), 25.9 (C-23), 24.0 (C-15), 22.9 (C-28), 20.9 (C-11), 19.5 (C-21), 19.0 (C-19), 18.7 (C-27), 18.5 (C-26), 11.6 (C-18, 29)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **16** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编辑委员会. 中华本草 (第二册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 陈封政, 李书华, 向清祥. 孑遗植物桫欏叶化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2008, 28(6): 1246-1249.
- [3] Arai Y, Koide N, Ohki F. Fern constituents: triterpenoids isolated from leaflets of *Cyathea spinulosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(2): 228-232.
- [4] 姜建双, 詹志来, 冯子明, 等. 桫欏化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(4): 568-570.
- [5] 刘红丽. 龙利叶和桫欏的化学成分及桫欏指纹图谱的研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2012.
- [6] 唐 栩. 黄酮类化合物 D01 抗肿瘤的药理作用研究 [D]. 广州: 中山大学, 2003.
- [7] 弓加文, 陈封政, 李书华. 桫欏叶和茎干抑菌活性初探 [J]. 安徽农业科学, 2007, 35(33): 10566-10568.
- [8] 贾敏如, 李星炜. 中国民族药志要 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005.
- [9] Rumiko K, Yoshiko T, Rie H, et al. Fern constituents: triterpenoids isolated from the leaves of *Cheiropleuria bicuspidis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(8): 2130-2132.
- [10] 张 蓉. 樟子松针叶活性成分研究 [D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [11] Zhu Y, Zhao Y, Huang G D, et al. Four new compounds from *Sinacali atangutica* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91: 1894-1901.
- [12] Yoko A, Tomomi N, Mari H, et al. Chemical constituents of aquatic fern *Azola nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(3): 471-474.
- [13] 李 丽, 孙 洁, 孙敬勇, 等. 马尾松花粉化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 530-532.
- [14] 张朝凤, 周爱存, 张 勉. 泽泻的化学成分及其免疫抑制活性筛选 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(8): 994-998.
- [15] He G C, Matsuura H, Yoshihara T. Isolation of an α -methylene- γ -butyrolactone derivative, a toxin from the plant pathogen *Lasiodiplodia theobromae* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(20): 2803-2807.
- [16] 李春雷, 崔广东, 史高峰. 低毒工业大麻叶的化学成分研究 [J]. 中成药, 2009, 31(1): 104-105.
- [17] Cui C B, Tezuka Y, Kikuchi T, et al. Constituents of a fern, *Davallia mariesii* Moore. I. isolation and structures of davallialactone and a new flavanoneglucuronide [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(12): 3218-3225.
- [18] 王新峦, 王乃利, 黄文秀, 等. 骨碎补中的苯丙素类成分及其对 UMR106 细胞增殖作用的影响 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(1): 24-29.
- [19] Moacir G P, Ines M C B, Adailton J B, et al. Cyathenoisn A, a spiropyranosyl derivative of protocatechuic acid from *Cytha phalerata* [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68: 1327-1330.