

华南毛蕨叶的化学成分研究

魏 涵^{1,2}, 吴光华³, 杨 娴¹, 阮金兰^{1,2*}

1. 华中科技大学同济医学院药学院 湖北省天然药物化学与资源评价重点实验室, 湖北 武汉 430030

2. 华中科技大学创新研究院, 湖北 武汉 430074

3. 华中科技大学同济医学院附属同济医院 药学部, 湖北 武汉 430030

摘要: 目的 研究华南毛蕨 *Cyclosorus parasiticus* 叶的化学成分。方法 采用多种柱色谱技术对华南毛蕨叶二氯甲烷提取物进行分离纯化, 利用核磁共振谱等波谱数据鉴定化合物结构。结果 从华南毛蕨叶二氯甲烷提取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 5, 7-二羟基-6, 8-二甲基二氢黄酮 (去甲氧基莼果蕨素, **1**)、5-羟基-3, 7-二甲氧基黄酮 (**2**)、瘤节毛蕨素 B (**3**)、黑麦草内酯 (**4**)、植醇 (**5**)、叶黄素 (**6**)、 δ -生育酚 (**7**)、扭马尾藻酚 (**8**)、9Z, 12Z-十八碳二烯酸 (**9**)、1, 2, 3-三亚油酸甘油酯 (**10**)、 β -谷甾醇 (**11**)。结论 化合物 **1**、**2**、**4**~**10** 均为首次从本属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从华南毛蕨中分离得到。

关键词: 华南毛蕨; 5-羟基-3, 7-二甲氧基黄酮; 叶黄素; δ -生育酚; 9Z, 12Z-十八碳二烯酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)17-2354-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.17.004

Chemical constituents in leaves of *Cyclosorus parasiticus*

WEI Han^{1,2}, WU Guang-hua³, YANG Xian¹, RUAN Jin-lan^{1,2}

1. Hubei Key Laboratory of Natural Medicinal Chemistry and Resource Evaluation, School of Pharmacy, Tongji Medical College of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China

2. Innovation Institute, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

3. Department of Pharmacy, Tongji Hospital, Tongji Medical College of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the leaves of *Cyclosorus parasiticus*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic techniques and their structures were elucidated with spectroscopic analysis. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as 5, 7-dihydroxy-6, 8-dimethylflavone (**1**), 5-hydroxy-3, 7-dimethoxyflavone (**2**), interruptin B (**3**), loliolide (**4**), phytol (**5**), lutein (**6**), δ -tocopherol (**7**), sargaol (**8**), 9Z, 12Z-octadecadienoic acid (**9**), 1, 2, 3-trilinolein (**10**), and β -sitosterol (**11**), respectively. **Conclusion** Compounds **1**, **2**, **4**—**10** are isolated from this genus for the first time; all compounds are obtained from *C. parasiticus* for the first time.

Key words: *Cyclosorus parasiticus* (L.) Farwell; 5-hydroxy-3, 7-dimethoxyflavone; lutein; δ -tocopherol; 9Z, 12Z-octadecadienoic acid

华南毛蕨 *Cyclosorus parasiticus* (L.) Farwell, 又名金星草、密毛小毛蕨、冷蕨棵、大风寒, 为蕨类植物门金星蕨科毛蕨属植物, 国内分布于浙江南部及东南部、福建、台湾、广东、海南、湖南、江西、重庆、广西、云南东南部。《中华本草》记载其功效为祛风除湿, 主要用于治疗风湿筋骨痛、风寒

感冒、痢疾发热诸证^[1]。目前, 国内外未见有关其化学成分的报道, 为合理开发利用该植物资源提供科学依据, 本实验对华南毛蕨叶进行了化学成分研究, 从其二氯甲烷提取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 5, 7-二羟基-6, 8-二甲基二氢黄酮 (5, 7-dihydroxy-6, 8-dimethylflavone, **1**)、5-羟基-3, 7-

收稿日期: 2013-06-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81173065); 教育部高等学校博士学科点基金资助项目 (20090142110021); 湖北省自然科学基金 (重点) 基金资助项目 (2009CDA067)

作者简介: 魏 涵 (1988—), 男, 湖北当阳人, 华中科技大学同济医学院药学院博士研究生, 从事天然药物活性成分研究。

E-mail: weihan548@126.com

*通信作者 阮金兰 E-mail: jinlan8152@163.com

二甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3, 7-dimethoxyflavone, 2)、瘤节毛蕨素 B (interruptin B, 3)、黑麦草内酯 (loliolide, 4)、植醇 (phytol, 5)、叶黄素 (lutein, 6)、 δ -生育酚 (δ -tocopherol, 7)、扭马尾藻酚 (sargaol, 8)、9Z, 12Z-十八碳二烯酸 (9Z, 12Z-octadecadienoic acid, 9)、1, 2, 3-三亚油酸甘油酯 (1, 2, 3-trilinolein, 10)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 11)。化合物 1~10 为首次从本属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从华南毛蕨中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker-400 MHz 核磁共振仪 (Bruker 公司); 柱色谱和薄层用硅胶为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); HITACHI 高效液相色谱仪 (日本 HITACHI 公司); Thermo Hypersil-Keystone C₁₈ 半制备柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m; Thermo Fisher 公司); 常规试剂均为分析纯 (上海强顺化学试剂有限公司)。

华南毛蕨叶于 2012 年 6 月采自广东深圳, 经华中科技大学同济药学院生药教研室汪建平博士鉴定为华南毛蕨 *Cyclosorus parasiticus* (L.) Farwell. 的叶子。

2 提取与分离

干燥的华南毛蕨叶 2.6 kg, 粉碎, 室温下用二氯甲烷提取 3 次, 每次 3 d, 合并提取液, 过滤后减压浓缩得到浸膏 108 g。取 90 g 浸膏, 用硅胶色谱柱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (50:1 $\rightarrow$ 0:1) 为洗脱剂, 得到 7 个组分 (Fr. A~G)。Fr. B 经硅胶色谱柱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:1 $\rightarrow$ 30:1) 洗脱, 得到 13 个组分 (Fr. B1~B13)。Fr. B4 经硅胶色谱柱, 石油醚-醋酸乙酯 (80:1) 为洗脱剂反复分离得到化合物 10 (7 mg)。Fr. B6 经硅胶色谱柱, 石油醚-醋酸乙酯 (60:1) 为洗脱剂反复分离得到化合物 7 (8 mg) 和 8 (5 mg)。Fr. B11 经硅胶色谱柱, 石油醚-醋酸乙酯 (40:1) 为洗脱剂反复分离得到化合物 1 (25 mg)。Fr. E 经硅胶色谱柱, 石油醚-醋酸乙酯 (10:1 $\rightarrow$ 8:1) 洗脱得到 7 个组分 Fr. E1~E7。Fr. E2 经 Sephadex LH-20 色谱柱, 丙酮为流动相, 得到 3 个组分 Fr. E2-1~E2-3。Fr. E2-2 经硅胶色谱和制备薄层分离得到化合物 5 (4 mg)。Fr. E3 经丙酮重结晶得到化合物 11 (80 mg)。Fr. F 经 Sephadex LH-20 色谱柱, 丙酮为流动相, 得到 4 个组分 Fr. F1~F4。Fr. F2 经硅胶色谱柱, 石油醚-丙酮 (10:1 $\rightarrow$ 8:1) 为洗脱剂, 得到 5 个组分

Fr. F2-1~F2-5。Fr. F2-2 经半制备高效液相色谱得到化合物 2 (4 mg) 和 3 (3 mg)。Fr. G 经 Sephadex LH-20 色谱柱, 丙酮为流动相, 得到 Fr. G1~G5 共 5 个组分。Fr. G2 经硅胶色谱柱, 石油醚-丙酮为洗脱剂反复分离得到化合物 4 (20 mg) 和 6 (2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色簇状结晶 (氯仿-甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ : 5.53 (1H, dd, J = 3.1, 12.5 Hz, H-2), 2.82 (1H, dd, J = 3.1, 17.0 Hz, H-3a), 3.09 (1H, dd, J = 12.5, 17.0 Hz, H-3b), 12.39 (1H, s, 5-OH), 7.54~7.58 (2H, m, H-2', 6'), 7.47~7.40 (2H, m, H-3', 5'), 7.39~7.33 (1H, m, H-4'), 2.04 (3H, s, 8-CH₃), 2.02 (3H, s, 6-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ : 78.6 (C-2), 42.8 (C-3), 196.5 (C-4), 162.2 (C-5), 102.5 (C-6), 159.3 (C-7), 102.3 (C-8), 157.7 (C-9), 103.4 (C-10), 139.6 (C-1'), 126.1 (C-2', 6'), 128.3 (C-4'), 128.6 (C-3', 5'), 7.3 (6-CH₃), 6.5 (8-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 1 为 5, 7-二羟基-6, 8-二甲基二氢黄酮 (去甲氧基荚果蕨素)。

化合物 2: 黄色针状结晶 (氯仿-甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ : 12.83 (1H, s, 5-OH), 6.84 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-6), 6.91 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-8), 8.07~8.12 (2H, m, H-2', 6'), 7.60~7.65 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 4.01 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ : 155.7 (C-2), 139.0 (C-3), 178.9 (C-4), 162.8 (C-5), 96.5 (C-6), 165.1 (C-7), 92.6 (C-8), 157.2 (C-9), 105.6 (C-10), 131.4 (C-1'), 126.4 (C-2', 6'), 131.9 (C-4'), 129.6 (C-3', 5'), 56.0 (3-OCH₃), 59.6 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 2 为 5-羟基-3, 7-二甲氧基黄酮。

化合物 3: 黄色粉末 (氯仿)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.06 (1H, s, H-3), 14.89 (1H, s, 7-OH), 7.93 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-2'), 8.19 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-3'), 7.75~7.77 (2H, m, H-5', 9'), 7.44~7.50 (3H, m, H-6', 7', 8'), 7.42~7.48 (2H, m, H-2'', 6''), 7.59~7.65 (3H, m, H-3'', 4'', 5''), 2.05 (3H, s, 6-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 158.8 (C-2), 113.0 (C-3), 153.4 (C-4), 100.8 (C-4a), 157.2 (C-5), 109.2 (C-6), 167.7 (C-7), 104.3 (C-8), 155.1 (C-8a), 192.6 (C-1'), 127.7 (C-2'), 143.2 (C-3'), 135.1 (C-4'), 128.8 (C-5', 9'), 130.4 (C-7'), 129.1 (C-6', 8'), 137.3 (C-1''),

127.5 (C-2'', 6''), 130.9 (C-4''), 130.3 (C-3'', 5''), 7.9 (6-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为瘤节毛蕨素 B。

化合物 **4**: 无色针状结晶(氯仿)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.66 (1H, s, H-7), 4.30 (1H, m, H-3), 2.43 (1H, dd, J = 14.5, 2.5 Hz, H-4a), 1.96 (1H, dd, J = 14.5, 2.5 Hz, H-2a), 1.76 (3H, s, H-11), 1.73 (1H, dd, J = 14.5, 3.6 Hz, H-2b), 1.50 (1H, dd, J = 14.5, 3.6 Hz, H-4b), 1.44 (3H, s, H-9), 1.24 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 35.9 (C-1), 47.3 (C-2), 66.8 (C-3), 45.6 (C-4), 86.7 (C-5), 182.4 (C-6), 112.9 (C-7), 172.2 (C-8), 27.0 (C-9), 30.7 (C-10), 26.5 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为黑麦草内酯。

化合物 **5**: 无色油状物。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ : 5.33 (1H, t, J = 6.4 Hz, H-2), 4.04 (2H, d, J = 6.4 Hz, H-1), 3.32 (1H, s, 1-OH), 1.96 (2H, d, J = 7.8 Hz, H-4), 1.60 (3H, s, H-17), 1.52 (1H, m, H-15), 1.40 (2H, m, H-5), 1.39 (1H, m, H-6a), 1.37 (2H, m, H-7, 11), 1.32 (1H, m, H-6b), 1.29 (4H, m, H-9, 13), 1.26 (3H, m, H-8a, 10a, 12a), 1.15 (2H, m, H-14), 1.09 (3H, m, H-8b, 10b, 12b), 0.85 (6H, d, J = 6.6 Hz, H-16, 20), 0.84 (6H, d, J = 6.8 Hz, H-18, 19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 58.3 (C-1), 125.1 (C-2), 136.6 (C-3), 39.6 (C-4), 25.0 (C-5), 36.4 (C-6), 32.5 (C-7), 37.2 (C-8), 24.2 (C-9), 37.2 (C-10), 32.6 (C-11), 37.1 (C-12), 24.6 (C-13), 39.2 (C-14), 27.8 (C-15), 22.0 (C-16), 15.2 (C-17), 19.2 (C-18), 19.2 (C-19), 22.1 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为植醇。

化合物 **6**: 红色针状结晶(氯仿)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 提示在 δ 0.7~1.9 区域存在 10 个 3H 的单峰信号; 在 δ 6.0~6.7 区域存在多个重叠的烯烃扫把峰信号。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 37.0 (C-1), 49.0 (C-2), 64.0 (C-3), 43.1 (C-4), 126.0 (C-5), 137.6 (C-6), 125.6 (C-7), 138.1 (C-8), 135.3 (C-9), 133.0 (C-10), 125.6 (C-11), 130.8 (C-12), 137.5 (C-13), 133.0 (C-14), 127.4 (C-15), 29.0 (C-16), 30.7 (C-17), 23.0 (C-18), 13.0 (C-19), 22.0 (C-20), 34.2 (C-1'), 45.1 (C-2'), 64.0 (C-3'), 125.5 (C-4'), 137.8 (C-5'), 54.9 (C-6'), 129.7 (C-7'), 137.9 (C-8'), 135.8 (C-9'), 133.1 (C-10'), 125.7 (C-11'), 130.8 (C-12'), 136.7 (C-13'), 133.0 (C-14'), 127.0 (C-15'), 29.0

(C-16'), 24.2 (C-17'), 22.0 (C-18'), 13.0 (C-19'), 22.0 (C-20')。上述数据与文献报道基本一致^[7], 且与叶黄素对照品共薄层 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **6** 为叶黄素。

化合物 **7**: 淡黄色油状物。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) 提示存在 2 个芳香质子信号 δ 6.45 (1H, d, J = 2.6 Hz), 6.36 (1H, d, J = 2.6 Hz); 5 个相互重叠的甲基质子信号 δ 0.80~0.88 (15H) 和 2.08 (3H, s)。¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ : 74.9 (C-2), 31.5 (C-3), 22.0 (C-4), 111.9 (C-5), 121.1 (C-6), 146.7 (C-7), 128.7 (C-8), 117.7 (C-9), 147.8 (C-10), 15.5 (C-11), 23.5 (C-12), 39.7 (C-1'), 20.7 (C-2'), 37.1 (C-3'), 32.5 (C-4'), 37.1 (C-5'), 24.2 (C-6'), 37.2 (C-7'), 32.6 (C-8'), 37.3 (C-9'), 24.6 (C-10'), 39.2 (C-11'), 27.8 (C-12'), 22.0 (C-13'), 19.2 (C-14'), 19.2 (C-15'), 22.0 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为 δ -生育酚。

化合物 **8**: 淡棕色油状物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.35 (3H, s, 12-CH₃), 1.56 (6H, s, 15', 16'-CH₃), 1.64 (3H, s, 13'-CH₃), 1.70 (3H, s, 14'-CH₃), 1.72 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-10), 1.99 (2H, m, H-5', 9'), 2.07 (3H, m, H-2', 6', 10'), 2.15 (3H, s, 11-CH₃), 5.15 (3H, m, H-3', 7', 11'), 5.62 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 6.25 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 6.36 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-5), 6.46 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 77.3 (C-2), 131.5 (C-3), 122.1 (C-4), 112.1 (C-5), 121.8 (C-6), 146.7 (C-7), 128.6 (C-8), 116.9 (C-9), 143.6 (C-10), 15.1 (C-11), 25.0 (C-12), 40.6 (C-1'), 22.5 (C-2'), 124.2 (C-3'), 134.5 (C-4'), 39.5 (C-5', 9'), 26.6 (C-6'), 124.3 (C-7'), 134.5 (C-8'), 26.4 (C-10'), 124.3 (C-11'), 130.7 (C-12'), 16.8 (C-13'), 25.1 (C-14'), 15.2 (C-15'), 15.2 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为扭马尾藻酚。

化合物 **9**: 淡黄色油状物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.37 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-2), 1.58 (2H, m, H-3), 2.05 (4H, m, H-8, 14), 5.30 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.76 (2H, m, H-11), 1.20~1.32 (14H, m, H-4~7, 15~17), 0.85 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 179.9 (C-1), 33.9 (C-2), 24.7 (C-3), 28.9~29.7 (C-4~7), 27.1 (C-8), 129.7 (C-9), 128.4 (C-10), 24.7 (C-11), 130.0 (C-12), 128.9 (C-13), 27.2 (C-14), 29.6 (C-15), 31.8 (C-16), 22.7 (C-17),

13.8 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为 9Z, 12Z-十八碳二烯酸 (亚油酸)。

化合物 **10**: 无色油状物。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) 显示存在多个双键质子 δ 5.51 (12H, m), 3 个相互重合的末端甲基信号 δ 0.89 (9H, t, *J* = 6.2 Hz)。¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ : 173.3 (2×C-1'), 172.8 (C-1''), 130.2 (2×C-9', 13'), 130.5 (C-9'', 13''), 128.6 (C-10'', 12''), 128.5 (2×C-10', 12'), 68.9 (C-2), 62.1 (C-1, 3), 34.2 (C-2''), 34.0 (2×C-2'), 31.9 (2×C-16', 16''), 29.2~30.2 (2×C-8', 8'', 14', 14''), 25.6 (2×C-11', 11''), 25.5 (C-3''), 24.8 (2×C-3'), 22.7 (2×C-17', 17''), 14.1 (2×C-18', 18'')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 1, 2, 3-三亚油酸甘油酯。

化合物 **11**: 白色针状结晶 (丙酮)。Liebermann-Burchard 反应显阳性, 且与 β -谷甾醇对照品共薄层 R_f 值一致, 且混合熔点不降, 故鉴定化合物 **11** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 郑晓珂, 董三丽, 冯卫生. 浅裂鳞毛蕨地上部分二氢黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(7): 500-501.
- [3] Sutthanut K, Sripanidkulchai B, Yenjai C, et al. Simultaneous identification and quantitation of 11 flavonoid constituents in *Kaempferia parviflora* by gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1143(1/2): 227-233.
- [4] Quadri-Spinelli T, Heilmann J, Rali T, et al. Bioactive coumarin derivatives from the fern *Cyclosorus interruptus* [J]. *Planta Med*, 2000, 66(8): 728-733.
- [5] 胡 婷, 李 军, 屠鹏飞. 布渣叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 844-846.
- [6] Lee W B, Kwon C K, Cho O R, et al. Phytochemical constituents of *Cirsium setidens* Nakai and their cytotoxicity against human cancer cell lines [J]. *Arch Pharm Res*, 2002, 25(5): 628-635.
- [7] Khachik F, Steck A, Pfander H. Isolation and Structural Elucidation of (13Z, 13'Z, 3R, 3'R, 6'R)-Lutein from Marigold Flowers, Kale, and Human Plasma [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(2): 455-461.
- [8] 李 宁, 李 锐, 冯志国, 等. 刀豆的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(11): 676-678.
- [9] Voutquenne L, Lavaud C, Massiot G, et al. Cytotoxic polyisoprenes and glycosides of long-chain fatty alcohols from *Dimocarpus fumatus* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(1): 63-69.
- [10] 张幅威. 窄叶瓶尔小草化学成分的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2008.
- [11] 邹 建 华, 戴 均 贵. 海 洋 真 菌 *Cladosporium cladosporioides* 化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(6): 418-421.