

## 抱石莲的化学成分研究

张丽媛<sup>1</sup>, 任灵芝<sup>1</sup>, 王腾华<sup>1</sup>, 董 昕<sup>1</sup>, 万明珠<sup>1</sup>, 吴慧妃<sup>2</sup>, 梅全喜<sup>2</sup>, 高幼衡<sup>1\*</sup>

1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

2. 广州中医药大学附属中山医院 药学部, 广东 中山 528401

**摘要:** 目的 对抱石莲 *Lepidogrammitis drymoglossoides* 全草的化学成分进行研究。方法 通过正、反相硅胶柱色谱, Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及反相 HPLC 柱色谱等技术进行分离纯化, 并根据理化性质和现代波谱学技术鉴定化合物结构。结果 从抱石莲全草 95%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -蜕皮甾酮 (1)、大黄素甲醚 (2)、大黄素 (3)、伞形花内酯 (4)、滨蒿内酯 (5)、秦皮乙素 (6)、咖啡酸 (7)、绿原酸 (8)、原儿茶酸 (9)、原儿茶醛 (10)、没食子酸 (11)、4-羟基苯甲酸甲酯 (12)、二十四酸二十二酯 (13)、棕榈酸 (14)。结论 化合物 3~5、8、11~13 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 抱石莲; 大黄素; 伞形花内酯; 秦皮乙素; 绿原酸; 原儿茶酸; 没食子酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)20-2890-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.20.003

## Chemical constituents from *Lepidogrammitis drymoglossoides*

ZHANG Li-yuan<sup>1</sup>, REN Ling-zhi<sup>1</sup>, WANG Teng-hua<sup>1</sup>, DONG Xin<sup>1</sup>, WAN Ming-zhu<sup>1</sup>, WU Hui-fei<sup>2</sup>,  
MEI Quan-xi<sup>2</sup>, GAO You-heng<sup>1</sup>

1. School of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. Department of Pharmacy, Zhongshan Hospital Affiliated to Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Zhongshan 528401, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from *Lepidogrammitis drymoglossoides*. **Methods** The constituents were isolated and purified by various column chromatographies, and their structures were identified on the basis of chemical evidences and spectroscopic analysis including MS, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as  $\beta$ -ecdysterone (1), physcion (2), emodin (3), umbelliferone (4), scoparone (5), aesculetin (6), caffeic acid (7), chlorogenic acid (8), protocatechuic acid (9), pyrocatechualdehyde (10), gallic acid (11), 4-hydroxybenzoic acid methyl ester (12), docosanyl tetracosanoate (13), and hexadecanoic acid (14). **Conclusion** Compounds 3—5, 8, and 11—13 are isolated from the plants of genus *Lepidogrammitis* Ching for the first time.

**Key words:** *Lepidogrammitis drymoglossoides* (Bak.) Ching; emodin; umbelliferone; aesculetin; chlorogenic acid; protocatechuic acid; gallic acid

抱石莲 *Lepidogrammitis drymoglossoides* (Bak.) Ching 为水龙骨科 (Polypodiaceae) 骨牌蕨属 *Lepidogrammitis* Ching 植物, 产于富源、绥江、福贡、广南、马关等地, 生于海拔 880~1 580 m 的常绿阔叶林下岩石上或树干上; 分布于长江流域以南各省区及福建、湖北、陕西和甘肃等地; 具有凉血解毒, 治瘰癧之功效<sup>[1]</sup>; 用于小儿高热、肺结核、

风湿性关节炎、跌打肿痛、疮痈肿毒、各种出血、等<sup>[2]</sup>。药理及临床研究方面, 文献报道抱石莲具有抗炎、镇痛、抑菌、降血脂作用<sup>[3-6]</sup>; 用于治疗风湿痹、小儿暑热症<sup>[7-8]</sup>; 湿敷治疗带状疱疹<sup>[9]</sup>; 水煎液治疗肛门出血<sup>[10]</sup>; 配伍治疗支气管炎、支气管哮喘<sup>[11-12]</sup>; 组合治疗乙型肝炎<sup>[13]</sup>。关于该植物化学成分研究报道较少, 目前仅从该植物中分离得到 20

收稿日期: 2014-08-12

基金项目: 广东省中山市科技计划项目 (20113A082); 广东省中医药局资助项目 (20131078); 中山市科技局重点资助项目 (20132A002)

作者简介: 张丽媛 (1986—), 女, 博士在读, 研究方向为中药及天然药物活性成分研究。E-mail: liyuan.11107@163.com

\*通信作者 高幼衡 (1956—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事天然药物研究。E-mail: gaoyouheng@gzucm.edu.cn

多个化合物。为更好地揭示其化学成分,深入阐明抱石莲的药效物质基础,本课题组对广东新会产抱石莲全草的95%乙醇提取物进行了系统研究,从其氯仿和醋酸乙酯部位分离并鉴定了14个化合物,其中包括1个甾酮类:β-蜕皮甾酮(β-ecdysterone, **1**), 2个蒽醌类:大黄素甲醚(phycion, **2**)、大黄素(emodin, **3**); 3个香豆素类:伞形花内酯(umbelliferone, **4**)、滨蒿内酯(scoparone, **5**)、秦皮乙素(aesculetin, **6**); 5个酚酸类:咖啡酸(caffeic acid, **7**)、绿原酸(chlorogenic acid, **8**)、原儿茶酸(proocatechuic acid, **9**)、原儿茶醛(pyrocatechualdehyde, **10**)、没食子酸(gallic acid, **11**); 3个其他类型:4-羟基苯甲酸甲酯(4-hydroxybenzoic acid methyl ester, **12**)、二十四酸二十二酯(docosanyl tetracosanoate, **13**)、棕榈酸(hexadecanoic acid, **14**)。化合物**3**~**5**、**8**、**11**~**13**为首次从该属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker 500 MHz 核磁共振仪、Bruker DRX—400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); 1260—6460 LC/MS (ESI, 三重四级杆质量分析器, MassHunter B 05 数据处理软件, 美国安捷伦有限公司)、LC/MS QTOF 6538 (LC 1200, QTOF 6538, MassHunter B 05 数据处理软件, 美国安捷伦有限公司)、DSQ—II 型质谱仪(美国 Thermo 公司); X—4 数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); SB25—12DT 超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司); Shmadazu AU120 型电子分析天平(广州湘仪机电设备有限公司); Shimadzu LC—20A 分析型高效液相色谱仪, Diamonsil™ C<sub>18</sub> 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm); WUFENG LC—100 制备型高效液相色谱, Kromasil 100-5C<sub>18</sub> 色谱柱(250 mm×10 mm, 10 μm); 柱色谱硅胶(100~200、200~300、300~400 目, 青岛海洋化工厂); 薄层色谱(TLC)硅胶 GF<sub>254</sub>(青岛海浪硅胶干燥剂厂); ODS 柱色谱填料(Merck, 德国); Sephadex LH-20 填料(Pharmacia, 英国); 聚酰胺填料(上海研生实业有限公司); D-101 大孔吸附树脂填料(安徽皖东化工有限公司); HPLC 用色谱乙腈(天津市致远化学试剂有限公司); 其他提取、分离用试剂石油醚、醋酸乙酯、氯仿、正丁醇、丙酮、甲醇和无水乙醇均为分析纯(天津市富宇精细化工有限公司)。

抱石莲药材于2011年10月采于广东新会, 经

广州中医药大学潘超美教授鉴定为水龙骨科骨牌蕨属植物抱石莲 *Lepidogrammitis drymoglossoides* (Bak.) Ching 的干燥全草。标本(LY 20111023)保存于广州中医药大学中药化学教研室。

## 2 提取与分离

抱石莲干燥全草 21 kg, 95%乙醇溶液加热回流提取2次, 每次2 h, 合并2次提取液, 减压回收溶剂, 得乙醇浸膏。浸膏以适量蒸馏水分散, 依次以等体积的石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂得石油醚部位 239.5 g、氯仿部位 132 g、醋酸乙酯部位 56 g、正丁醇部位 122.5 g、水部位 280.9 g。

取氯仿部位 100 g 进行硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)梯度洗脱, 每500毫升为1流分, 经薄层检测, 合并主斑点相同流分, 浓缩后得9个部分(Fr. 1~Fr. 9)。Fr. 1 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 氯仿-甲醇(2:1)洗脱, 得化合物 **2** (18.4 mg)。Fr. 2 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(100:1、50:1、0:1)洗脱, 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 氯仿-甲醇(1:1)洗脱, 得化合物 **13** (102.0 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(100:1、50:1、0:1)洗脱, 得化合物 **14** (11.8 mg)。Fr. 9 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(10:1、5:1、1:1、0:1)洗脱, 再经反相 HPLC 半制备色谱 C<sub>18</sub> 柱(250 mm×10 mm, 10 μm), 以乙腈-水(55:45)为流动相, 制备纯化得化合物 **3** (6.5 mg)。

取醋酸乙酯部位 50 g 进行硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱, 每250毫升为1流分, 经薄层色谱检识, 合并主斑点相同流分, 浓缩后得10个部分(Fr. 1~Fr. 10)。Fr. 2 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)洗脱, 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱纯化, 氯仿-甲醇(2:1)洗脱, 得化合物 **5** (4.3 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)洗脱得化合物 **12** (14.8 mg)。Fr. 4 分别经硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇, 1:1)分离纯化, 得化合物 **10** (15.9 mg)。Fr. 5 用硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(70:1→0:1)洗脱, 合并得5个组分(Fr. E1~E5), Fr. E2-3 经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 50:1→0:1)和

Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)分离纯化得到化合物 **4** (9.4 mg); Fr. E4 通过硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 50:1→0:1)、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)分离,最后通过制备 TLC 色谱,氯仿-甲醇-甲酸(20:1:0.2)为展开剂,得到化合物 **6** (12.1 mg)。Fr. 6 经 D101 大孔吸附树脂柱色谱,依次用水及 50%、70%、100% 乙醇梯度洗脱,共得到 4 个组分(Fr. E1~4),Fr. E1 经 ODS 柱色谱(甲醇-水 0:100→100:0)洗脱得到 4 个组分(Fr. ER1~4),Fr. ER1 经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 30:1、20:1、10:1、0:1)洗脱得 4 个组分(Fr. ERC1~4)。Fr. ERC3 分别经硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离纯化,得化合物 **9** (18.2 mg)。Fr. ERC4 经反相 HPLC 半制备色谱 C<sub>18</sub> 柱(250 mm×10 mm, 10 μm),以乙腈-0.3% 甲酸水(20:80)为流动相,制备纯化得化合物 **7** (112.1 mg)。Fr. 8 经 D101 大孔吸附树脂柱色谱,依次用水及 30%、50%、70%、100% 乙醇梯度洗脱,共得到 5 个组分(Fr. ED1~5),Fr. ED2~3 反复经硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离纯化得到化合物 **1** (14.1 mg) 和化合物 **11** (6.0 mg)。Fr. 9 经 D101 大孔吸附树脂柱色谱,依次用水及 30%、60%、95%、100% 乙醇梯度洗脱,共得到 5 个组分(Fr. EE1~5),Fr. EE2~3 反复经硅胶柱色谱、ODS 柱色谱分离纯化得到化合物 **8** (27.4 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, mp 57~59 °C, HR-ESI-MS  $m/z$ : 481.327 8 [M+H]<sup>+</sup> (计算值 481.327 6), 结合 NMR 推测其分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>, 不饱和度为 4。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 5.82 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-7), 3.96 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-3), 3.85 (1H, dt,  $J$  = 4.0, 12.0 Hz, H-2), 3.35 (1H, m, H-22), 3.16 (1H, m, H-9), 2.41 (1H, m, H-17), 2.38 (1H, m, H-5), 1.22 (3H, s, H-21), 1.21 (3H, s, H-27), 1.20 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 37.5 (C-1), 68.8 (C-2), 68.7 (C-3), 33.0 (C-4), 51.9 (C-5), 206.6 (C-6), 122.3 (C-7), 168.1 (C-8), 35.2 (C-9), 39.4 (C-10), 21.2 (C-11), 32.7 (C-12), 48.6 (C-13), 85.4 (C-14), 31.9 (C-15), 21.6 (C-16), 50.7 (C-17), 18.2 (C-18), 24.6 (C-19), 78.1 (C-20), 21.7 (C-21), 78.6 (C-22), 27.5 (C-23), 42.5 (C-24), 71.4 (C-25), 29.9 (C-26), 29.1 (C-27)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>,

故鉴定化合物 **1** 为 β-蜕皮甾酮。

化合物 **2**: 橘红色针晶(氯仿-甲醇), mp 203~204 °C, EI-MS  $m/z$ : 284 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.30 (1H, s, 8-OH), 12.10 (1H, s, 1-OH), 7.61 (1H, s, H-4), 7.35 (1H, d,  $J$  = 2.7 Hz, H-5), 7.07 (1H, s, H-2), 6.67 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-7), 3.93 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.45 (3H, s, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 164.7 (C-1), 106.3 (C-2), 148.0 (C-3), 107.8 (C-4), 134.8 (C-4a), 124.1 (C-5), 166.1 (C-6), 120.8 (C-7), 162.0 (C-8), 113.2 (C-8a), 190.3 (C-9), 109.8 (C-9a), 181.6 (C-10), 132.7 (C-10a), 55.6 (-OCH<sub>3</sub>), 21.7 (-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为大黄素甲醚。

化合物 **3**: 橙黄色针晶(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 269 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.55 (1H, s, H-4), 7.16 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-5), 7.08 (1H, s, H-2), 6.54 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 164.3 (C-1), 109.1 (C-2), 166.7 (C-3), 109.5 (C-4), 136.9 (C-4a), 121.7 (C-5), 149.6 (C-6), 125.2 (C-7), 163.5 (C-8), 114.8 (C-8a), 191.6 (C-9), 110.4 (C-9a), 183.2 (C-10), 134.7 (C-10a), 22.0 (-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为大黄素。

化合物 **4**: 白色针晶(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 161 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.85 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-4), 7.46 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5), 6.80 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 2.5 Hz, H-6), 6.71 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 163.9 (C-2), 114.7 (C-3), 146.2 (C-4), 130.8 (C-5), 112.5 (C-6), 163.3 (C-7), 103.6 (C-8), 157.4 (C-9), 113.3 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为伞形花内酯。

化合物 **5**: 黄色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 207 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.64 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-4), 6.86 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-8), 6.30 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-3), 3.96 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.93 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 161.6 (C-2), 113.7 (C-3), 143.5 (C-4), 108.1 (C-5), 153.0 (C-6), 150.2 (C-7), 100.2 (C-8), 146.5 (C-9), 146.5 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为滨蒿内酯。

化合物 **6**: 淡黄绿色针晶(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 177 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.79

(1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-4), 6.94 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 164.5 (C-2), 113.2 (C-3), 144.7 (C-4), 112.9 (C-5), 150.6 (C-6), 152.2 (C-7), 103.8 (C-8), 146.2 (C-9), 112.6 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为秦皮乙素。

化合物 **7**: 淡黄色针晶(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 179  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.55 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-7), 7.03 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.94 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-6), 6.77 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.24 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 127.9 (C-1), 116.5 (C-2), 147.0 (C-3), 149.5 (C-4), 122.9 (C-5), 115.7 (C-6), 146.9 (C-7), 115.1 (C-8), 171.2 (-COOH)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为咖啡酸。

化合物 **8**: 白色针晶(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 353  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.56 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-7'), 7.05 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-2'), 6.96 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.5$  Hz, H-6'), 6.78 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.26 (1H, d,  $J = 15.5$  Hz, H-8'), 5.33 (1H, m, H-3), 4.17 (1H, m, H-5), 3.73 (1H, dd,  $J = 3.0, 8.5$  Hz, H-4), 2.01~2.24 (4H, m, H-2, 6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 76.3 (C-1), 38.4 (C-2), 73.6 (C-3), 72.1 (C-4), 71.4 (C-5), 38.9 (C-6), 177.2 (C-7), 168.8 (C-8), 127.9 (C-1'), 116.6 (C-2'), 146.9 (C-3'), 149.7 (C-4'), 115.4 (C-5'), 115.3 (C-6'), 147.2 (C- $\alpha$ ), 123.1 (C- $\beta$ )。以上数据与文献报道基本一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为绿原酸。

化合物 **9**: 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 153  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.43 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6), 7.42 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.80 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为原儿茶酸。

化合物 **10**: 无色块晶(丙酮); ESI-MS  $m/z$ : 137  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.32 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 7.30 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6), 6.92 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 9.69 (1H, s, -C=O);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为原儿茶醛。

化合物 **11**: 白色针晶(氯仿-甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 169  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.06

表 1 化合物 9~11 的  $^{13}\text{C-NMR}$  数据 (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )

Table 1  $^{13}\text{C-NMR}$  data of compounds 9~11

(125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )

| 碳位  | 9     | 10    | 11    |
|-----|-------|-------|-------|
| 1   | 123.2 | 131.0 | 122.1 |
| 2   | 117.9 | 114.9 | 110.5 |
| 3   | 146.2 | 147.3 | 146.5 |
| 4   | 151.7 | 153.9 | 139.7 |
| 5   | 115.9 | 116.4 | 146.5 |
| 6   | 124.0 | 126.6 | 110.5 |
| C=O | 170.3 | 193.2 | 170.6 |

(2H, s, H-2, 6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为没食子酸。

化合物 **12**: 白色柱晶(醋酸乙酯); ESI-MS  $m/z$ : 151  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.95 (2H, dd,  $J = 2.0, 7.0$  Hz, H-2, 6), 6.88 (2H, dd,  $J = 2.0, 6.5$  Hz, H-3, 5), 6.31 (1H, s, -OH), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 122.6 (C-1), 132.2 (C-2, 6), 115.5 (C-3, 5), 160.4 (C-4), 167.5 (-C=O), 52.3 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[24]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 4-羟基苯甲酸甲酯。

化合物 **13**: 白色片状固体; EI-MS  $m/z$ : 676  $[\text{M}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.07 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz, H-1'), 2.29 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-1), 1.63 (4H, m, H-2), 1.25 (80H, brs, 40 $\times$ -CH<sub>2</sub>), 0.88 (6H, t,  $J = 7.2$  Hz, -CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 34.4 (C-1), 31.9 (C-2), 64.4 (C-1'), 29 (-CH<sub>2</sub>), 14.1 (-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[25]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为二十四酸二十二酯。

化合物 **14**: 白色片状固体; ESI-MS  $m/z$ : 255  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.35 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.25 (12H, m, 6 $\times$ -CH<sub>2</sub>), 0.88 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-16)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[26]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为棕榈酸。

## 参考文献

- [1] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志 (第 21 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 马纪良. 诸暨市地产中药精选图谱 [M]. 浙江: 浙江科学技术出版社, 2011.
- [3] 李治甫. 抱石莲化学成分及其抗结核等生物活性研究 [D]. 贵阳: 贵阳中医学院, 2011.

- [4] 陈祖盛, 李常春, 汪敏华. 抱石莲水提物的抗炎作用 [J]. 海峡药学, 2000, 12(3): 37-38.
- [5] 周仁超, 李淑彬. 蕨类植物抗菌作用的初步研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1999, 4(11): 53-56.
- [6] Lei Y F, Chen J L, Cai Y L, *et al.* Hypolipidemic potential of *Lepidogrammitis drymoglossoides* in high-fat diet fed mice [J]. *Int J Cardiol*, 2011, 147(2): 323-325.
- [7] 沈绍英. 风湿热痹治疗体会 [J]. 江西中医药, 1996, 27(2): 50.
- [8] 方祥梅. 抱石莲为主治疗小儿暑热症 [J]. 安徽中医学院学报, 1996, 15(2): 42.
- [9] 尹文题. 抱石莲湿敷治疗带状疱疹 2 例报告 [J]. 人民军医, 1975(Z1): 100.
- [10] 张心根. 山豆升草治疗肛门出血 [J]. 新医药学杂志, 1978(2): 7.
- [11] 杨圣金, 莫桂花. 侗药“雪胆”的临床应用 [J]. 中国民族医药杂志, 2004(S1): 234-235.
- [12] 高月姚. 多支气管哮喘的治疗探讨 [J]. 浙江医学, 1983, 5(1): 58.
- [13] 陈玉祥, 唐一甲. 一种用于治疗乙型肝炎的药物组合: 中国, ZL 200510031908. X [P]. 2009-07-29.
- [14] 吴佳俊, 汪豪, 叶文才, 等. 羊齿天门冬化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2006, 37(6): 487-490.
- [15] 李路军, 杜鹏, 张鹏, 等. 榕叶冬青叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(5): 519-523.
- [16] 郑兆广, 王汝上, 汤丹, 等. 桑白皮化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(3): 399-400.
- [17] 陈本超, 蔡光明, 袁野, 等. 汉麻果胶化学成分研究 I [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(10): 98-100.
- [18] 钱正明, 李会军, 齐芳芳, 等. 红花忍冬的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(15): 1132-1134.
- [19] 黄婕, 王国才, 李桃, 等. 黄荆的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(10): 1237-1240.
- [20] 高美华, 李华, 张莉, 等. 野菊花化学成分的研究 [J]. 中药材, 2008, 31(5): 682-684.
- [21] 张翠, 刘占云, 於洪建, 等. 黑豆种皮的酚酸类成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3440-3443.
- [22] 邹忠杰, 杨峻山. 九节菖蒲的化学成分 [J]. 华西药学杂志, 2008, 23(3): 265-266.
- [23] 李云秋, 雷心心, 冯育林, 等. 锐尖山香圆叶化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2012, 47(4): 261-264.
- [24] 张桢, 肖怀, 晋晓峰, 等. 高速逆流色谱法分离纯化松塔中的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2011, 22(5): 1040-1041.
- [25] 张倩. 天山花楸枝叶化学成分的研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆医科大学, 2010.
- [26] 杨阳, 蔡飞, 杨琦, 等. 头花蓼化学成分的研究 (I) [J]. 第二军医大学学报, 2009, 30(8): 937-940.