

岩凤尾蕨化学成分的研究

李宛霏, 邹娟, 李继新, 张敬杰*, 潘炉台

贵阳中医学院, 贵州 贵阳 550025

摘要: 目的 研究岩凤尾蕨 *Pteris deltodon* 全草的化学成分。方法 使用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 及半制备高效液相色谱法等手段进行分离纯化, 通过光谱数据结合参考文献鉴定化合物结构。结果 从岩凤尾蕨全草 95%乙醇提取部位分离到 9 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、过氧麦角甾醇 (2)、2 β ,15 α -二羟基-对映-贝壳杉-16-烯 (3)、3 β ,25-二羟基-环阿尔廷-23-烯 (4)、3 β ,24-二羟基-环阿尔廷-25-烯 (5)、大黄素 (6)、1,7-二羟基呋喃酮 (7)、熊果酸 (8)、麦角甾醇 (9)。结论 所有化合物均首次从该植物中分离到, 化合物 4 和 5 为首次从凤尾蕨属植物分离到的环阿尔廷烷型三萜。

关键词: 岩凤尾蕨; 环阿尔廷烷三萜; 3 β ,24-二羟基-环阿尔廷-25-烯; 大黄素; 熊果酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)08-1278-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.08.005

Chemical constituents from *Pteris deltodon*

LI Wan-fei, ZOU Juan, LI Ji-xin, ZHANG Jing-jie, PAN Lu-tai

Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the whole plant of *Pteris deltodon*. **Methods** Nine compounds were isolated from 95% ethanol extract in the whole plant of *P. deltodon* and purified by silica gel chromatography, Sephadex LH-20, and pre-HPLC, and their structures were identified on the basis of spectroscopic data and literatures. **Results** Nine compounds were isolated and elucidated as β -sitosteol (1), (22*E*)-5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,22-dien-3 β -ol (2), *ent*-kaur-16-ene-2 β ,15 α -diol (3), cycloart-23-en-3 β ,25-diol (4), cycloart-25-en-3 β ,24-diol (5), emodin (6), 1,7-dihydroxyxanthone (7), ursolic acid (8), and ergosterol (9). **Conclusion** All the compounds are for the first time isolated from *P. deltodon*; Compound 4 and 5 are cycloartanes first isolated from genus *Pteris* L.

Key words: *Pteris deltodon* Bak.; cycloartane triterpene alkyl; cycloart-25-en-3 β ,24-diol; emodin; ursolic acid

岩凤尾蕨 *Pteris deltodon* Bak. 系凤尾蕨科 (Pteridaceae) 凤尾蕨属 *Pteris* L. 植物, 主要分布于云南、四川、广西、贵州、广东等地^[1]。岩凤尾蕨全草入药; 味甘、苦, 性凉; 清热利湿、敛肺止咳、定惊、解毒; 主治泄泻、痢疾、久咳不止、小儿惊风等^[2]。近年来, 本课题组从蕨类植物资源中寻找活性成分, 先后研究了长柄石杉、雷山石杉等石杉科植物的化学成分^[3]。凤尾蕨属植物中因含有 5F (11 β -羟基-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮-19-酸) 和 6F (7 β ,9 α -二羟基-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮-19,6 α -内酯) 等抗肿瘤活性的二萜类化合物^[4-5], 引起人们关注, 为寻找结构新颖又具活性的先导化合物, 本实验对岩凤尾蕨进行研究, 从该植物全草中分离得到

了 9 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosteol, 1)、过氧麦角甾醇 [(22*E*)-5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,22-dien-3 β -ol, 2]、2 β ,15 α -二羟基-对映-贝壳杉-16-烯 (*ent*-kaur-16-ene-2 β ,15 α -diol, 3)、3 β ,25-二羟基-环阿尔廷-23-烯 (cycloart-23-en-3 β ,25-diol, 4)、3 β ,24-二羟基-环阿尔廷-25-烯 (cycloart-25-en-3 β ,24-diol, 5)、大黄素 (emodin, 6)、1,7-二羟基呋喃酮 (1,7-dihydroxyxanthone, 7)、熊果酸 (ursolic acid, 8)、麦角甾醇 (ergosterol, 9)。化合物 1~9 均为首次从该植物中分离到; 化合物 4 和 5 为首次从凤尾蕨属植物中分离得到的环阿尔廷烷型三萜化合物。

1 仪器和材料

JEOL 5973 MSD 质谱仪 (安捷伦公司); ECX-1

收稿日期: 2015-12-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81160496); 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2013] 2070 号)

作者简介: 李宛霏 (1989—), 女, 硕士研究生, 从事天然药物化学研究。E-mail: wanfeier@live.cn

*通信作者 张敬杰 (1971—), 女, 教授, 硕士生导师, 从事民族药资源及化学的研究。Tel: (0851)88233016 E-mail: icezjj@tom.com

MHz、JEOL-400 MHz 超导核磁共振谱仪(日本电子株式会社);分析和半制备型高效液相色谱仪为 Agilent 1100; R-201 型旋转蒸发仪(上海申胜生物技术有限公司) HP8453; WFH-308B 三色紫外分析仪(上海精科实业有限公司); Metter-Toledo 电子天平(瑞士 Metter-Toledo 公司); Sephadex LH-20(瑞士 Pharmacia&Upjohn 公司); MCI (75~150 m) 为日本 Mitsubishi 化学公司生产;制备薄层色谱(GF₂₅₄)及柱色谱(200~300目)用硅胶(青岛海洋化工有限公司);其余试剂均为重蒸工业纯。

实验药材于2013年7月采自贵州省大方县,原植物经贵阳中医学院赵俊华教授鉴定为凤尾蕨科凤尾蕨属植物岩凤尾蕨 *Pteris deltodon* Bak., 凭证标本(GY20130706)存于贵阳中医学院。

2 提取与分离

取干燥的岩凤尾蕨全草粉末 15 kg, 用 95% 的乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液并减压浓缩得浸膏 300 g。经硅胶柱梯度洗脱(石油醚-醋酸乙酯 100:1→6:4)得流分 Fr. A~E。

Fr. A 经硅胶柱石油醚-醋酸乙酯(100:1→1:1)系统梯度洗脱, 在石油醚-醋酸乙酯 9:1 部位减压浓缩后得到化合物 **1** (100 mg)。Fr. C 和 D 经 MCI 脱色后的流分通过硅胶色谱柱石油醚-醋酸乙酯(9:1→7:3)梯度洗脱, 石油醚-醋酸乙酯 8:2 部分继续进行硅胶柱色谱得到化合物 **2** (55 mg)。石油醚-醋酸乙酯 7:3 部分减压浓缩后得到粉末 **4** (10 mg), 母液经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇, 1:1)洗脱得化合物 **5** (10 mg)。石油醚-醋酸乙酯 9:1 部分通过硅胶色谱柱石油醚-醋酸乙酯(10:1→9:1)梯度洗脱, 在石油醚-醋酸乙酯 10:1 部分得到化合物 **6** (8 mg)。Fr. E 经 MCI 脱色得到化合物 **3** (70 mg)。脱色后通过硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:1→7:3)梯度洗脱, 得到化合物 **7** (20 mg); 母液经硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **8** (10 mg) 和 **9** (169 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶(甲醇), mp 134~136 °C, 分子式为 C₂₉H₅₀O, ESI-MS m/z : 415 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.68 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, d, J = 7.7 Hz, H-27), 0.85 (3H, brd, J = 7.7 Hz, H-26), 0.90 (3H, brt, J = 9.3 Hz, H-29), 0.94 (3H, brd, J = 8.3 Hz, H-21), 1.00 (3H, s, H-19), 3.50 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, brd, J = 5.2 Hz, H-6); ¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃) δ : 37.7 (C-1), 32.1 (C-2), 72.3 (C-3), 42.8 (C-4), 141.2 (C-5), 122.2 (C-6), 32.4 (C-7), 32.1 (C-8), 50.6 (C-9), 37.0 (C-10), 21.5 (C-11), 40.2 (C-12), 42.9 (C-13), 57.2 (C-14), 24.8 (C-15), 28.7 (C-16), 56.5 (C-17), 12.3 (C-18), 20.3 (C-19), 37.0 (C-20), 19.3 (C-21), 34.4 (C-22), 26.5 (C-23), 46.3 (C-24), 29.6 (C-25), 20.3 (C-26), 19.9 (C-27), 23.5 (C-28), 12.5 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 淡黄色粉末, mp 177~178 °C, 分子式为 C₂₈H₄₄O₃, ESI-MS m/z : 429 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.80 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.82 (3H, s, H-18), 0.83 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.88 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-28), 1.00 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-21), 3.98 (1H, m, H-3), 5.15 (1H, dd, J = 15.3, 8.1 Hz, H-22), 5.21 (1H, dd, J = 15.3, 7.4 Hz, H-23), 6.24 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 6.51 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 34.8 (C-1), 29.9 (C-2), 66.6 (C-3), 37.1 (C-4), 82.3 (C-5), 135.5 (C-6), 130.9 (C-7), 79.6 (C-8), 51.2 (C-9), 37.0 (C-10), 23.5 (C-11), 39.5 (C-12), 44.7 (C-13), 51.8 (C-14), 20.8 (C-15), 28.8 (C-16), 56.3 (C-17), 13.0 (C-18), 18.3 (C-19), 39.9 (C-20), 21.0 (C-21), 135.3 (C-22), 132.4 (C-23), 42.9 (C-24), 33.2 (C-25), 19.8 (C-26), 20.1 (C-27), 17.7 (C-28)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为过氧麦角甾醇。

化合物 **3**: 白色粉末, mp 218~219 °C, 分子式为 C₂₀H₃₂O₂, ESI-MS m/z : 305 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.87 (1H, dd, J = 11.0, 0.9 Hz, H-5), 0.93 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, s, H-18), 1.11 (1H, m, H-9), 1.09 (3H, s, H-20), 1.54 (1H, m, H-13), 3.84 (1H, s, H-15), 3.95 (1H, m, H-2), 5.09 (1H, s, H-17), 5.22 (1H, s, H-17); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 50.0 (C-1), 65.6 (C-2), 51.6 (C-3), 42.7 (C-4), 56.0 (C-5), 19.6 (C-6), 19.2 (C-7), 48.0 (C-8), 54.5 (C-9), 35.3 (C-10), 36.9 (C-11), 41.7 (C-12), 33.1 (C-13), 35.5 (C-14), 83.4 (C-15), 160.5 (C-16), 108.9 (C-17), 34.2 (C-18), 22.9 (C-19), 18.6 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 2 β ,15 α -二羟基-对映-贝壳杉-16-烯。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 161~163 °C, 分子式为 C₃₀H₅₀O₂, ESI-MS m/z : 443 [M+H]⁺。¹H-NMR

(400 MHz, C_5D_5N) δ : 0.80 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.86 (3H, s, H-28), 0.90 (6H, s, H-18, 30), 1.31 (6H, s, H-26, 27), 3.28 (1H, dd, $J = 11.1, 4.3$ Hz, H-3), 5.59 (2H, m, H-23, 24); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 32.0 (C-1), 30.4 (C-2), 78.9 (C-3), 40.5 (C-4), 47.1 (C-5), 21.2 (C-6), 26.5 (C-7), 48.1 (C-8), 20.0 (C-9), 26.1 (C-10), 26.1 (C-11), 32.8 (C-12), 45.3 (C-13), 48.9 (C-14), 35.6 (C-15), 28.1 (C-16), 52.0 (C-17), 18.2 (C-18), 30.0 (C-19), 36.4 (C-20), 18.3 (C-21), 39.1 (C-22), 125.5 (C-23), 139.4 (C-24), 70.8 (C-25), 29.9 (C-26), 29.9 (C-27), 19.4 (C-28), 14.1 (C-29), 25.5 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为 3 β ,25-二羟基-环阿尔廷-23-烯。

化合物 **5**: 白色粉末, mp 149~151 $^{\circ}C$, 分子式为 $C_{30}H_{50}O_2$, ESI-MS m/z : 443 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.80 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, d, $J = 5.3$ Hz, H-21), 0.90 (3H, s, H-28), 0.96 (6H, s, H-18, 30), 1.71 (3H, s, H-27), 3.28 (1H, dd, $J = 11.1, 4.3$ Hz, H-3), 4.80 (1H, brs, H-26a), 4.90 (1H, brs, H-26b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 32.0 (C-1), 30.1 (C-2), 78.9 (C-3), 40.5 (C-4), 47.1 (C-5), 21.1 (C-6), 28.1 (C-7), 48.0 (C-8), 20.0 (C-9), 26.0 (C-10), 26.1 (C-11), 32.9 (C-12), 45.3 (C-13), 48.8 (C-14), 35.6 (C-15), 26.5 (C-16), 52.2 (C-17), 18.0 (C-18), 29.9 (C-19), 36.0 (C-20), 18.3 (C-21), 32.0 (C-22), 31.6 (C-23), 76.4 (C-24), 147.9 (C-25), 110.9 (C-26), 17.6 (C-27), 19.3 (C-28), 25.4 (C-29), 14.0 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 3 β ,24-二羟基-环阿尔廷-25-烯。

化合物 **6**: 橙色针晶 (甲醇), mp 254~256 $^{\circ}C$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$, ESI-MS m/z : 271 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.15 (1H, s, 1-OH), 12.03 (1H, s, 8-OH), 10.38 (1H, s, 3-OH), 7.52 (1H, s, H-5), 7.20 (1H, m, H-4), 7.09 (1H, m, H-7), 6.63 (1H, m, H-2), 2.45 (3H, s, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 166.2 (C-1), 108.8 (C-2), 166.4 (C-3), 109.7 (C-4), 121.4 (C-5), 149.5 (C-6), 124.9 (C-7), 163.2 (C-8), 191.6 (C-9), 182.1 (C-10), 134.2 (C-11), 114.4 (C-12), 110.3 (C-13), 136.5 (C-14), 22.0 (CH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为大黄素。

化合物 **7**: 黄色针晶 (甲醇), mp 241~242 $^{\circ}C$,

分子式为 $C_{13}H_8O_4$, ESI-MS m/z : 229 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.75 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2), 6.94 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-4), 7.32 (1H, dd, $J = 8.8, 2.8$ Hz, H-6), 7.43 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.50 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-8), 7.64 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 162.9 (C-1), 110.7 (C-2), 137.9 (C-3), 108.1 (C-4), 120.2 (C-5), 126.3 (C-6), 155.5 (C-7), 109.5 (C-8), 183.3 (C-9), 157.5 (C-4a), 122.2 (C-8a), 109.1 (C-9a), 151.5 (C-10a)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 1,7-二羟基吡酮。

化合物 **8**: 白色粉末, mp 257~259 $^{\circ}C$, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$, ESI-MS m/z : 457 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 0.90 (3H, s, H-24), 0.97 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29), 1.08 (6H, s, H-25, 27), 1.05 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-30), 1.25 (3H, s, H-23), 1.27 (3H, s, H-26), 2.66 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-18), 3.48 (1H, dd, $J = 10.8, 6.0$ Hz, H-3), 5.52 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 39.2 (C-1), 28.8 (C-2), 78.3 (C-3), 40.1 (C-4), 55.9 (C-5), 18.9 (C-6), 33.7 (C-7), 39.2 (C-8), 48.2 (C-9), 37.4 (C-10), 17.7 (C-11), 125.8 (C-12), 139.4 (C-13), 42.3 (C-14), 29.0 (C-15), 24.1 (C-16), 48.2 (C-17), 53.7 (C-18), 39.2 (C-19), 39.6 (C-20), 31.2 (C-21), 37.4 (C-22), 29.0 (C-23), 16.8 (C-24), 15.9 (C-25), 17.6 (C-26), 24.1 (C-27), 180.1 (C-28), 24.1 (C-29), 21.6 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为熊果酸。

化合物 **9**: 白色针晶 (甲醇) mp 158~160 $^{\circ}C$, 分子式为 $C_{28}H_{44}O$, ESI-MS m/z : 397 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.68 (3H, s, H-18), 0.84 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-27), 0.86 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-26), 0.90 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-28), 0.94 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 3.50 (1H, m, H-3), 5.17 (1H, dd, $J = 15.3, 8.3$ Hz, H-22), 5.20 (1H, dd, $J = 15.3, 7.4$ Hz, H-23), 5.35 (1H, brd, $J = 5.2$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.3 (C-1), 31.9 (C-2), 70.4 (C-3), 40.4 (C-4), 141.3 (C-5), 119.5 (C-6), 116.2 (C-7), 139.7 (C-8), 46.2 (C-9), 37.0 (C-10), 21.1 (C-11), 38.8 (C-12), 42.8 (C-13), 54.5 (C-14), 22.9 (C-15), 28.2 (C-16), 55.7 (C-17), 11.9 (C-18), 16.2 (C-19), 39.0 (C-20), 19.0 (C-21), 135.0 (C-22), 131.9 (C-23), 40.7 (C-24), 33.0 (C-25), 20.2 (C-26), 20.0 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献报

道一致^[13], 故鉴定化合物 9 为麦角甾醇。

参考文献

- [1] 何顺志, 鲁其林. 贵州凤尾蕨属药用植物资源的种类和分布 [J]. 中药材, 1993, 16(4): 15-17.
- [2] 潘炉台, 赵俊华, 孙庆文. 贵州药用蕨类植物 [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2012.
- [3] 李齐激, 王 冲, 李继新. 雷山石杉的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(7): 550-553.
- [4] Zhang X, Li J H, He C W, *et al.* Study on the diterpenoid constituents and anticancer action of *Pteris semipinnata* [J]. *Chin Pharm J*, 1999, 34(8): 512-514.
- [5] 何承伟, 梁念慈, 莫丽儿, 等. 半边旗抗肿瘤有效成分 6F 对 HL-60 细胞的 DNA、RNA 及蛋白质生物合成的抑制作用 [J]. 广东医学院学报, 2002, 20(4): 247-250.
- [6] 王文兰, 杨 梅, 朱 刚, 等. 岷江柏的化学成分研究 [J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2010, 36(6): 999-1001.
- [7] Simona H, Jan S, Martin D, *et al.* Chemical constituents of *Stereum subtomentosum* and two other birch-associated basidiomycetes: An interspecies comparative study [J]. *Chem Biodiver*, 2008, 5(5): 743-750.
- [8] Herman J W, L R L, Rein B, *et al.* Isolation of two cytotoxic diterpenes from the Fern *Pteris multifidi* [J]. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 1996, 51(9/10): 635-638.
- [9] Abdel-Monem A R, Abdel-Sattar E, Harraz F M, *et al.* Chemical investigation of *Euphorbia schimperii* C. Presl [J]. *Rec Nat Prod*, 2008, 2(2): 39-45.
- [10] 贾 陆, 郭明明, 李 东, 等. 黄秋葵石油醚部位化学成分的研究 II [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(7): 891-895.
- [11] 蒋 亭, 田 黎, 郭爱华, 等. 黄海葵附生真菌 *Penicillium thomii* 的化学成分 [J]. 药学报, 2002, 37(4): 271-274.
- [12] Iinuma M, Tosa H, Tanaka T, *et al.* Two furanoxanthones from *Mammea acuminata* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(1): 245-247.
- [13] Ding P, Qiu J Y, Liang Y J. Chemical constituents of *Ganoderma resinaceum* [J]. *Chin Herb Med*, 2010, 2(1): 65-67.