

过山蕨水提物的化学成分分离鉴定

纪梦颖^{1,2}, 陶移文¹, 乔晓旭², 高慧², 杜焕嫦², 吴鹏², 王玉青^{1*}

(1. 广州医科大学, 广州 511436; 2. 广州中医药大学, 广州 510006)

[摘要] 目的: 过山蕨为铁角蕨科过山蕨属植物过山蕨(*Camptosorus sibiricus*)的地上全草部位, 是一种民间常用药, 目前关于过山蕨的生物活性研究主要集中在过山蕨总黄酮上, 对其化学成分的研究尚有不足, 药效成分也不能完全确认。该实验对过山蕨的化学成分进行系统分离, 从药效物质基础的角度探寻其作为过山蕨补充药物来源的可能性, 为进一步的药理活性和充分开发利用过山蕨植物资源提供物质基础和科学依据。**方法:** 采用硅胶柱, ODS 开放柱, Sephadex LH-20 柱以及反相高效液相色谱法对过山蕨水提物进行化学成分的分离。根据其理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。**结果:** 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 (7*E*)-9-hydroxymegastigma-4, 7-dien-3-on-9-*O*- β -D-glucoside (**1**), bridelionoside F (**2**), (3*R*, 5*S*, 6*S*, 7*E*, 9*S*)-megastigman-7-ene-3, 5, 6, 9-tetrol 9-*O*- β -D-glucopyranoside (**3**), (6*S*, 7*E*, 9*R*)-roseoside (**4**), (3*S*, 5*S*, 6*R*, 9*R*)-3-hydroxy-5, 6-epoxy- β -ionol-9-*O*- β -glucopyranoside (**5**), 6, 9-dihydroxy-4, 7-megastigmadien-3-one (**6**), elaphoside A (**7**), ptelatoside-A (**8**), *n*-butyl- α - β -D-fructofuranoside (**9**), dibutylphthalate (**10**)。结论: 首次从过山蕨属中分离得到化合物 **1**~**10**, 以上化合物的发现进一步丰富了过山蕨的化学成分组成, 为综合开发和利用过山蕨植物资源提供前期的实验基础。

[关键词] 过山蕨; 水提物; (7*E*)-9-hydroxymegastigma-4, 7-dien-3-on-9-*O*- β -D-glucoside; bridelionoside F

[中图分类号] R289; R284. 2; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)02-0124-05

[doi] 10. 13422/j. cnki. syfjx. 20191920

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190617.0959.012.html>

[网络出版时间] 2019-06-17 17:36

Chemical Constituents of Water Extract from *Camptosorus sibiricus*

Ji Meng-ying^{1,2}, TAO Yi-wen¹, QIAO Xiao-xu², GAO Hui², DU Huan-chang², WU Peng², WANG Yu-qing^{1*}

(1. Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China;

2. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China)

[Abstract] **Objective:** *Camptosorus sibiricus* is a kind of herbal medicine and famous folk medicine. However, the bioactivities or pharmacological effects of the *C. sibiricus* remain to be unclear. Therefore, it is necessary to make a systematic study on chemical constituents from *C. sibiricus*, so as to further study its potential medicinal value, and provide certain chemical basis and foundation for the comprehensive development and the search for pharmacological activity. **Method:** Various column chromatographic technologies, (silica gel, Sephadex LH-20 and ODS column chromatography) as well as HPLC were adopted to separate chemical constituents of *C. sibiricus* extract. The structure of the purified compounds was elucidated by nuclear magnetic resonance (NMR) and high-resolution electrospray ionization-mass spectrometry (HR-ESI-MS). **Result:** Totally 10 compounds have been isolated from water extract of *C. sibiricus*. By spectroscopic methods, they were elucidated as 7-dien-3-on-9-*O*- β -D-glucoside (**1**), bridelionoside F (**2**), (3*R*, 5*S*, 6*S*, 7*E*, 9*S*)-megastigm, an-7-ene-3, 5, 6, 9-tetrol 9-*O*- β -D-glucopyranoside (**3**), (6*S*, 7*E*, 9*R*)-roseoside (**4**), (3*S*, 5*S*, 6*R*, 9*R*)-3-

[收稿日期] 20190402(026)

[基金项目] 广东省自然科学基金项目(2016A030313588); 2017年海洋和渔业发展专项(科技攻关与研发)(A201701C07); 国家自然科学基金青年科学基金项目(81503224)

[第一作者] 纪梦颖, 硕士, 从事药物化学与天然药物化学研究, E-mail: 18826415793@163.com

[通信作者] *王玉青, 博士, 讲师, 从事药物化学与天然药物化学研究, Tel: 020-37105181, E-mail: gzhmu-wyq@foxmail.com

hydroxy-5, 6-epoxy- β -ionol-9- O - β -glucopyranoside (5), 6, 9-dihydroxy-4, 7-megastigmadien-3-one (6), (3*R*, 6*R*, 7*E*, 9*R*)-3, 9-dihydroxy-4, elaphoside A (7), ptelatoside-A (8), *n*-butyl- α - β -*D*-fructofuranoside (9), dibutylphthalate (10) based on physical and chemical properties. **Conclusion:** All compounds were obtained from *C. sibiricus* for the first time. The discovery of these compounds further enriched the chemical constituents of *C. sibiricus*, and provided experimental and scientific basis for the comprehensive development and utilization of *C. sibiricus*.

[Key words] *Camptosorus sibiricus*; water extract; (7*E*)-9-hydroxymegastigma-4, 7-dien-3-on-9- O - β -*D*-glucoside; bridelionoside F

过山蕨,又名马蹬草、还阳草、过桥草,为铁角蕨科(Aspleniaceae)过山蕨属(*Camptosorus*)植物过山蕨(*Camptosorus sibiricus*)的地上全草。生于海拔 300~2 000 m 的阴坡灌丛下、岩石上或溪沟旁,主产于我国东北、华北、西北、内蒙古、山东及江苏北部等地,亦分布于朝鲜、日本及俄罗斯远东地区。过山蕨为民间用药,药用部位为地上全草,具有活血化瘀,止血,解毒等功效,临床上用于治疗血栓闭塞性脉管炎、子宫出血及神经性皮炎等,河南地区用于治疗肝癌及肝硬化等^[1]。目前研究过山蕨的主要有效部位为总黄酮,其对兔耳血管、蟾蜍后肢血管以及家兔在体后肢血管有扩张作用;对化学物质、药物、乙醇等引起的脂肪性肝损伤有保护作用,能明显抑制转氨酶升高,改善肝组织病理状态^[2]。另有研究发现其具有解除体表皮肤黏膜血管和骨骼肌血管痉挛,抗去甲肾上腺素、抑制二磷酸腺苷诱导的血小板聚集;对小鼠肺癌有预防作用,阻止小鼠肺癌的转移和术后复发,在致癌的肺组织中能够降低毛细血管的通透性,显示出良好的肿瘤血管正常化作用等^[3-4]。

目前为止,国内外对过山蕨化学成分和生物活性研究报道较少,主要是黄酮、有机酸及皂苷类化合物,且其药效物质基础尚不明确^[5-6]。文献研究发现过山蕨的提取方式多为乙醇或者甲醇加热回流提取,本课题采取水提取方式获取粗提物,再通过多种色谱分离技术对水提取物进行分离,运用多种波谱检测技术对分离出的化合物进行结构鉴定,从探索新资源的角度出发对过山蕨化学成分进行系统的研究,期望能够获得结构新颖且活性较好的单体化合物,为阐明其药效提供物质基础,促进过山蕨的合理开发利用。对过山蕨水提取的正丁醇萃取物进行系统的化学成分研究,从中分离得到 10 个化合物,分别鉴定为(7*E*)-9-hydroxymegastigma-4, 7-dien-3-on-9- O - β -*D*-glucoside(1),bridelionoside F(2), (3*R*, 5*S*, 6*S*, 7*E*, 9*S*)-megastigman-7-ene-3, 5, 6, 9-tetrol 9- O - β -*D*-glucopyranoside(3), (6*S*, 7*E*, 9*R*)-roseoside(4),

(3*S*, 5*S*, 6*R*, 9*R*)-3-hydroxy-5, 6-epoxy- β -ionol-9- O - β -glucopyranoside (5), 6, 9-dihydroxy-4, 7-megastigmadien-3-one (6), elaphoside A (7), ptelatoside-A(8), *n*-butyl- α - β -*D*-fructofuranoside(9), dibutylphthalate(10)。

1 材料

MCP 500 型旋光光谱仪(Anton paar);V-550 型紫外-可见光谱仪,FI/IR-480 Plus Fourier Transform 型红外光谱仪(Jasco);AV-400 型质谱仪(瑞士 Bruker 公司);LC-6AD 型半分析半制备液相色谱仪(岛津企业管理有限公司);COSMOSIL 5PYE Packed Column(10 mm × 250 mm, Nacalai Tesque 公司);1290 型超高效液相色谱仪,6540 四级杆串联飞行时间质谱(美国安捷伦科技公司);KQ5200B 型超声波清洗器(广州浩瀚仪器有限公司);AL-204 型电子分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

ODS(日本 YMC 公司生产),柱色谱与薄层色谱用硅胶(青岛海洋化工厂生产),LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, 美国 Pharmacia 公司),甲醇(色谱级,山东禹王公司产品),乙腈(美国默克公司),其他分析试剂均来自天津光华科技股份有限公司。

过山蕨于 2013 年 7 月采自河南省郑州市,由暨南大学药学院周光雄教授鉴定为铁角蕨科植物过山蕨(*Camptosorus sibiricus*)的地上全草,标本保存在广州中医药大学国际中医药转化医学研究所。

2 提取分离

取干燥的过山蕨地上全草 5.0 kg,用 15 倍量的水煎煮提取,待水沸腾后持续 30 min,倒出药液,重复此过程 3 次,合并药液。提取液真空减压浓缩,得到总浸膏约 1.067 kg。取总浸膏 980 g 用正丁醇萃取,得到正丁醇萃取部位的浸膏 120 g。取正丁醇部位的浸膏 107 g,用硅胶 200 g(60~100 目)拌样,硅胶 1 kg(200~300 目)为色谱硅胶,二氯甲烷-甲醇(1:0~0:1)梯度洗脱,TLC 检测分析合并得到 10

个部分 Fr. F ~ Fr. O。Fr. L 经 ODS 柱色谱甲醇-水 (1:0 ~ 0:1) 梯度洗脱, 40% 甲醇水冲洗下来的流分过凝胶柱纯化, 再经 HPLC (35% 甲醇水, t_R 56.1 min) 得到化合物 **1** (10.0 mg), Fr. K 经 ODS 柱色谱甲醇-水 (1:0 ~ 0:1) 梯度洗脱, 40% 甲醇水冲洗下来的流分过凝胶柱纯化, 再经 HPLC (20% 甲醇水, t_R 109.0 min) 得到化合物 **2** (17.4 mg), Fr. J 经 ODS 柱色谱甲醇-水 (1:0 ~ 0:1) 梯度洗脱, 30% 甲醇水冲洗下来的流分过凝胶柱纯化得到 2 个部分 A 和 B, 部分 A 再经 HPLC (23% 甲醇水, t_R 53.4, 63.7, 83.34, 102.6 min) 分别得到化合物 **3** (34.0 mg), **4** (10.0 mg), **5** (180.0 mg), **6** (30.0 mg), 部分 B 再经 HPLC (80% 甲醇水, t_R 38.7 min) 得到化合物 **9** (59.5 mg), Fr. I 经过凝胶柱纯化, 再经 HPLC (32% 甲醇水, t_R 31.9, 39.2 min) 分别得到化合物 **7** (3.0 mg), **8** (3.5 mg), Fr. N 经 HPLC (80% 甲醇水, t_R 33.2 min) 得到化合物 **10** (2.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 无色油状, HR-ESI-MS m/z 371.206 8 [M + H]⁺。分子式为 C₁₉H₃₀O₇, 不饱和度 $\Omega = 5$ 。IR 谱显示有羟基吸收 (3 326 cm⁻¹), 双键吸收 (1 654 cm⁻¹) 的特征吸收峰。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD), δ : 1.96 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-2ep), 2.36 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-2ax), 5.79 (1H, s, H-4), 2.61 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 5.57 (1H, dd, $J = 15.2, 6.4$ Hz, H-7), 5.68 (1H, dd, $J = 15.6, 9.2$ Hz, H-8), 4.29 (1H, m, H-9), 1.19 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-10), 0.93 (3H, s, H-11), 0.91 (3H, s, H-12), 1.85 (3H, s, H-13), 4.18 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1 of Glc)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD), δ : 35.9 (C-1), 47.4 (C-2), 198.2 (C-3), 125.1 (C-4), 162.3 (C-5), 54.8 (C-6), 127.5 (C-7), 136.9 (C-8), 74.9 (C-9), 21.0 (C-10), 27.0 (C-11), 27.6 (C-12), 23.2 (C-13), 101.1 (C-1'), 73.9 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.1 (C-4'), 77.0 (C-5'), 61.2 (C-6')。以上数据与文献 [7] 报道的降倍半萜 (7E)-9-hydroxymegastigma-47-dien-3-on-9-O- β -D-glucoside 一致, 故确定该化合物为 (7E)-9-hydroxymegastigma-4, 7-dien-3-on-9-O- β -D-glucoside, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

化合物 **2** 无色油状, HR-ESI-MS m/z 411.199 3 [M + Na]⁺。分子式为 C₁₉H₃₂O₈, 不饱和度 $\Omega = 4$ 。IR 谱显示有羟基吸收 (3 374 cm⁻¹), 双键吸收 (1 641 cm⁻¹) 的特征吸收峰。¹H-NMR 谱 (400 MHz,

CD₃OD), δ : 1.37, 1.87 (2H, H-2), 3.86 (1H, m, H-3), 3.88 (1H, m, H-4), 6.11 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7) 和 5.62 (1H, dd, $J = 16.0, 8.0$ Hz, H-8), 4.45 (1H, m, H-9), 1.37 (3H, d, $J = 8.0$ Hz, H-10), 1.11 (3H, s, H-11), 1.07 (3H, s, H-12), 1.87 (3H, s, H-13), 4.43 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-Glc-1)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD), δ : 37.9 (C-1), 41.8 (C-2), 68.1 (C-3), 72.7 (C-4), 129.3 (C-5), 142.3 (C-6), 128.8 (C-7), 138.6 (C-8), 78.0 (C-9), 21.2 (C-10), 28.0 (C-11), 30.5 (C-12), 20.1 (C-13), 102.6 (C-1'), 75.5 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献 [8] 报道的 bridelionoside F 一致, 故确定该化合物为 bridelionoside F, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

化合物 **3** 无色油状, HR-ESI-MS m/z 415.211 9 [M + K]⁺。分子式为 C₁₉H₃₄O₉, 不饱和度 $\Omega = 3$ 。IR 谱显示有羟基吸收 (3 277 cm⁻¹), 双键吸收 (1 655 cm⁻¹) 的特征吸收峰。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 1.25 (1H, dd, $J = 10.4, 3.6$ Hz, H-2ep), 1.48 (1H, m, H-2ax), 3.64 (1H, m, H-3), 1.57 (1H, m, H-4), 5.97 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7) 和 5.72 (1H, dd, $J = 16.0, 7.6$ Hz, H-8), 4.25 (1H, m, H-9), 1.20 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-10), 0.73 (3H, s, H-11), 1.05 (3H, s, H-12), 1.01 (3H, s, H-13), 4.15 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-Glc-1)。¹³C-NMR 谱 (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 40.5 (C-1), 45.8 (C-2), 62.8 (C-3), 45.2 (C-4), 75.9 (C-5), 77.0 (C-6), 132.8 (C-7), 131.8 (C-8), 76.3 (C-9), 21.5 (C-10), 27.1 (C-11), 27.2 (C-12), 25.8 (C-13), 100.9 (C-1'), 73.8 (C-2'), 76.7 (C-3'), 70.3 (C-4'), 77.0 (C-5'), 6 (C-6')。以上数据与文献 [9] 报道的 (3R, 5S, 6S, 7E, 9S)-megastigma-7-ene-3, 5, 6, 9-tetrol 9-O- β -D-glucopyranoside 一致, 故确定该化合物为 (3R, 5S, 6S, 7E, 9S)-megastigma-7-ene-3, 5, 6, 9-tetrol 9-O- β -D-glucopyranosid, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

化合物 **4** 无色油状, HR-ESI-MS m/z 387.201 4 [M + H]⁺。分子式为 C₁₉H₃₀O₈, 不饱和度 $\Omega = 5$ 。IR 显示有羟基吸收 (3 388 cm⁻¹), 双键吸收 (1 653 cm⁻¹) 的特征吸收峰。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 2.05 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2ep), 2.42 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2ax), 5.79 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-4), 5.76 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 5.74

(1H, dd, $J = 15.6, 5.6$ Hz, H-8), 4.33 (1H, m, H-9), 1.18 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.81 (3H, s, H-11), 0.93 (3H, s, H-12), 0.92 (3H, s, H-13), 4.17 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-Glc-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6), δ : 40.9 (C-1), 49.4 (C-2), 197.4 (C-3), 125.7 (C-4), 164.0 (C-5), 77.9 (C-6), 130.3 (C-7), 133.2 (C-8), 74.6 (C-9), 20.9 (C-10), 18.9 (C-11), 23.0 (C-12), 24.1 (C-13), 100.9 (C-1'), 73.7 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.0 (C-4'), 76.8 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献[10]报道的(6*S*, 7*E*, 9*R*)-roseoside 一致, 故确定该化合物为(6*S*, 7*E*, 9*R*)-roseoside, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

化合物 5 黄色油状, HR-ESI-MS m/z 411.199 2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。结分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_8$, 不饱和度 $\Omega = 4$ 。IR 显示有羟基吸收 (3361 cm^{-1}), 双键吸收 (1662 cm^{-1}) 的特征吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 1.53, 1.44 (2H, H-2), 3.16 (1H, m, H-3), 2.16, 1.43 (2H, H-4), 5.87 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 5.56 (1H, dd, $J = 15.6, 6.8$ Hz, H-8), 3.59 (1H, m, H-9), 1.17 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-10), 0.85 (3H, s, H-11), 1.10 (3H, s, H-12), 1.05 (3H, s, H-13), 4.17 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-Glc-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6), δ : 34.3 (C-1), 46.9 (C-2), 62.0 (C-3), 40.7 (C-4), 65.9 (C-5), 68.7 (C-6), 126.3 (C-7), 135.4 (C-8), 74.5 (C-9), 20.7 (C-10), 19.8 (C-11), 24.7 (C-12), 29.4 (C-13), 101.0 (C-1'), 73.7 (C-2'), 76.8 (C-3'), 69.7 (C-4'), 76.8 (C-5'), 60.7 (C-6')。以上数据与文献[11]报道的(3*S*, 5*S*, 6*R*, 9*R*)-3-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionol-9-*O*- β -glucopyranoside 一致, 故确定该化合物为(3*S*, 5*S*, 6*R*, 9*R*)-3-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionol-9-*O*- β -glucopyranoside, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

化合物 6 黄色油状, HR-ESI-MS m/z 225.149 5 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 不饱和度 $\Omega = 4$ 。IR 显示有羟基吸收 (3366 cm^{-1}), 双键吸收 (1663 cm^{-1}) 的特征吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 2.36 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-2ep), 2.06 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-2ax), 5.77 (1H, s, H-4), 5.64 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7) 和 5.68 (1H, dd, $J = 16.0, 4.4$ Hz, H-8), 4.18 (2H, m, H-9), 1.11 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-10), 0.91 (3H, s, H-11), 0.93 (3H, s, H-12), 1.81 (3H, s, H-13), 4.89 (1H, s, 6-OH), 4.71 (1H, s, 9-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6), δ : 40.9 (C-1), 49.3 (C-2), 197.4 (C-3), 125.5 (C-4),

164.4 (C-5), 77.8 (C-6), 135.9 (C-7), 127.9 (C-8), 66.1 (C-9), 24.1 (C-10), 23.9 (C-11), 23.0 (C-12), 19.0 (C-13)。以上数据与文献[12]报道的 6,9-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one 一致, 故确定该化合物为 6,9-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

化合物 7 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z 467.152 4 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{11}$, 不饱和度 $\Omega = 6$ 。IR 显示有羟基吸收 (3390 cm^{-1}), 双键吸收 (1655 cm^{-1}) 的特征吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 6.67 (1H, dd, $J = 17.6, 11.6$ Hz, H-7), 5.69 (1H, d, $J = 17.6$ Hz, H-8), 5.13 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-8), 7.38 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 7.03 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 4.97 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-Glc-1'), 4.48 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-Glc-1'') 分别为 2 个葡萄糖的端基碳信号, 根据其耦合常数证明 *D*-葡萄糖均为 β -构型。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6), δ : 157.1 (C-1), 116.5 (C-2, 6), 127.1 (C-3, 5), 131.0 (C-4), 136.1 (C-7), 112.3 (C-8), 99.0 (C-1'), 76.2 (C-2'), 82.9 (C-3'), 69.4 (C-4'), 74.9 (C-5'), 60.6 (C-6'), 104.7 (C-1''), 76.9 (C-2''), 77.0 (C-3''), 69.6 (C-4''), 75.9 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献[13]报道的 elaphoside A 一致, 故确定该化合物为 elaphoside A, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

化合物 8 黄色油状, HR-ESI-MS m/z 437.142 2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$, 不饱和度 $\Omega = 6$ 。IR 谱显示有羟基吸收 (3344 cm^{-1}), 双键吸收 (1669 cm^{-1}) 的特征吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 7.40 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 7.03 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 6.65 (1H, dd, $J = 17.6, 11.2$ Hz, H-7), 5.68 (1H, d, $J = 17.6$ Hz, H-8), δ_{H} 5.14 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-8), 4.81 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-Glc-1'), 4.17 (1H, d, $J = 6$ Hz, H-Glc-1'') 分别为两个糖的端基氢质子信号, 根据其耦合常数证明 *D*-葡萄糖均为 β -构型。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6), δ : 157.2 (C-1), 116.4 (C-2), 127.3 (C-3), 130.9 (C-4), 127.3 (C-5), 116.4 (C-6), 136.1 (C-7), 112.3 (C-8), 100.4 (C-1'), 73.2 (C-2'), 76.5 (C-3'), 69.9 (C-4'), 75.8 (C-5'), 68.0 (C-6'), 103.3 (C-1''), 70.6 (C-2''), 72.5 (C-3''), 67.3 (C-4''), 64.9 (C-5'')。以上数据与文献[14]报道的 ptelatoside-A 一致, 故确定该化合物为 ptelatoside-A, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

化合物 9 无色油状。HR-ESI-MS m/z 275. 278 3 $[M + K]^+$ 。分子式为 $C_{10}H_{20}O_6$, 不饱和度 $\Omega = 1$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 3. 95 (2H, m, H-1), 1. 55 (2H, m, H-2) 和 1. 41 (2H, m, H-3), 0. 94 (3H, dd, $J = 7. 2, 2. 8$ Hz, H-4)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6), δ : 62. 1 (C-1), 33. 6 (C-2), 20. 5 (C-3), 14. 5 (C-4), 105. 3 (C-1'), 83. 5 (C-2'), 78. 6 (C-3'), 77. 5 (C-4'), 65. 1 (C-5'), 62. 3 (C-6')。以上数据与文献 [15] 报道的 *n*-butyl- α - β -D-fructofuranoside 一致, 故确定该化合物为 *n*-butyl- α - β -D-fructofuranoside, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

化合物 10 无色油状。分子式为 $C_{16}H_{22}O_4$, 不饱和度 $\Omega = 6$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD), δ : 7. 62 (2H, dd, $J = 6. 0, 3. 6$ Hz, H-2, 5), 7. 72 (2H, dd, $J = 6. 0, 3. 6$ Hz, H-3, 6), 4. 29 (4H, t, $J = 6. 4$ Hz, H-8, 8'), 1. 72 (4H, m, H-9, 9'), 1. 46 (4H, m, H-10, 10'), 0. 98 (6H, t, $J = 7. 6$ Hz, H-11, 11')。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD), δ : 133. 7 (C-1), 133. 7 (C-2), 130. 0 (C-3), 132. 5 (C-4), 132. 5 (C-5), 130. 0 (C-6), 169. 5 (C-7), 66. 8 (C-8), 31. 9 (C-9), 20. 4 (C-10), 14. 2 (C-11), 169. 5 (C-7'), 66. 8 (C-8'), 31. 9 (C-9'), 20. 4 (C-10'), 14. 2 (C-11')。以上数据与文献 [16] 报道的 dibutylphthalate 一致, 故确定该化合物为 dibutylphthalate, 该化合物首次从该属植物中分离得到。

4 讨论

从过山蕨水提取物中分离得到 10 个化合物, 根据其理化性质和波谱数据对这些化合物进行分析鉴定, 化合物 1~6 为 6 个降倍半萜类化合物, 化合物 7 和 8 为苯乙烯双糖苷, 化合物 9 为正丁基呋喃果糖苷, 化合物 10 为邻苯二甲酸二丁酯, 所有化合物均首次从该植物中分离得到。本课题首次从过山蕨中分离出系列萜类成分, 可能与提取方式为水煎煮和正丁醇萃取方式有关。过山蕨为民间用药, 文献报道的化合物类型和数量较少, 以往药理研究集中在总黄酮, 有效成分也不能完全确认。因此, 对过山蕨化学成分进行全面深入地研究, 力争发掘出更多的活性成分, 对于药用价值的发现及新药开发具有重大意义。

[参考文献]

[1] 李宁, 吴永军, 李锐, 等. 过山蕨的化学成分研究(II)

[J]. 中草药, 2008, 39(1): 34-36.

[2] 黄秀曼, 杜钢军, 孙婷, 等. 过山蕨总黄酮对肝损伤的保护作用[J]. 中草药, 2012, 43(12): 2458-2463.

[3] 梁大连, 程艳玲, 董世波, 等. 过山蕨总黄酮对大鼠血栓闭塞性血管炎的改善作用[J]. 现代药物与临床, 2011, 26(6): 481-484.

[4] 刘迎辉, 戚笑笑, 李红, 等. 过山蕨总黄酮抗肺癌作用及其对赖氨酸氧化酶抑制活性[J]. 中草药, 2014, 45(24): 3573-3578.

[5] 梁大连, 于亮, 李宁, 等. 过山蕨水提物的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2017, 34(7): 541-545, 552.

[6] 杨鑫宝, 刘建勋, 杨秀伟. 过山蕨化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国现代中药, 2012, 14(5): 18-22.

[7] LI Y F, HU L H, LOU F C, et al. PTP1B inhibitors from *Ardisia japonica* [J]. JANPR, 2005, 7(1): 13-18.

[8] Sueyoshi E, LIU H, Matsunami K, et al. Bridelionosides A-F: megastigmane glucosides from *Bridelia glauca*, f. *balansae* [J]. Phytochemistry, 2006, 67(22): 2483-2493.

[9] SONG S J, LI L Z, GAO P Y, et al. Terpenoids and hexenes from the leaves of *Crataegus pinnatifida* [J]. Food Chem, 2011, 129(3): 933-939.

[10] Herderich M, Feser W, Schreier P. Vomifoliol 9-O-beta-D-glucopyranosyl-4-O-beta-D-xylopyranosyl-6-O-beta-D-glucopyranoside: a trisaccharide glycoside from apple fruit. [J]. Phytochemistry, 1992, 31(2): 895-897.

[11] Kamel M S, Mohamed K M, Hassanean H A, et al. Iridoid and megastigmane glycosides from *Phlomis aurea* [J]. Phytochemistry, 2000, 55(4): 353-357.

[12] 刘江, 徐硕, 宋秋月, 等. 沙棘种子化学成分研究[J]. 亚太传统医药, 2012, 8(4): 26-28.

[13] Socolsky C. Bioactive new bitter-tasting *p*-hydroxystyrene glycoside and other constituents from the fern *Elaphoglossum spathulatum* [J]. Arkivoc, 2003, 2003(10): 347.

[14] Ojika M, Wakamatsu K, Niwa H, et al. Structures of new *p*-hydroxystyrene glycosides, ptelatoside-a and ptelatoside-b isolated from bracken fern, var. and synthesis of ptelatoside-a [J]. Tetrahedron, 1987, 43(22): 5275-5280.

[15] 袁久志. 土茯苓和伸筋藤的化学成分研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2005.

[16] CHANG R, WANG C, ZENG Q, et al. Chemical constituents of the stems of *Celastrus rugosus* [J]. Arch Pharm Res, 2013, 36(11): 1291-1301.

[责任编辑 顾雪竹]