

中药马骝卵的化学成分研究

王恒山¹, 王光荣¹, 谭明雄², 潘英明¹

(1. 广西师范大学化学化工学院, 广西桂林市 541004; 2. 玉林师范学院化学与生物系, 广西玉林 537000)

摘要: 从中药马骝卵 (*Nephrolepis cordifolia* (L.)) 的乙酸乙酯萃取部分中分离出 8 个成分, 利用 UV、IR、¹H NMR、¹³C NMR、MS 等光谱方法鉴定出 5 个化合物, 它们分别是: β -谷甾醇、胡萝卜苷、山柰酚-3-O- β -葡萄糖苷、槲皮素-3-O- β -鼠李糖苷、软脂酸单甘油酯, 其中 2 个黄酮苷、油酸单甘油酯等 3 个化合物为首次从该植物中分得。

关键词: 肾蕨; 马骝卵; 化学成分; 黄酮苷

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2004)02-0155-03

Studies on the chemical constituents from the Chinese traditional medicine *Nephrolepis cordifolia*

WANG Heng-shan¹, WANG Guang-rong¹,
TAN Ming-xiong², PAN Ying-ming¹

(1. Key Laboratory of Natural Product R & D, School of Chemistry & Chemical Engineering,
Guangxi Normal University, Guilin 541004, China; 2. Department of Chemistry
and Biology, Yulin Normal College, Yulin 537000, China)

Abstract: The chemical constituents of the Chinese traditional medicine *Nephrolepis cordifolia* was studied. By the method of chromatography and spectral analyses, five compounds were isolated and identified as daucosterol, palmitic monoglycerol ester, β -sitosterol, astragaloside, quercitrin. The former three compounds were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Nephrolepis cordifolia*; constituents; flavonoids glycoside

马骝卵, 又名麻雀蛋, 凤凰蛋, 蛇蛋参, 是肾蕨属植物肾蕨 (*Nephrolepis cordifolia* (L.)) 的块茎。肾蕨根状茎有直立的主轴轴轴向四面生长的长匍匐茎, 并从匍匐茎的短枝上长出圆形块茎 (马骝卵), 生长于海拔达 300 m 的溪边、树下、石缝和草丛中。该植物适应性强, 资源丰富, 分布于西南、华南、海南岛、台湾以及亚洲热带其他地区, 为传统民间中药。根、茎、叶及全草均可药用, 具有清热利湿、消肿解毒

等功效。马骝卵入药治肠炎腹泻、感冒咳嗽、肝脾肿大。全草入药治跌打肿痛、风湿骨痛、产后浮肿、乳痈、疝气、痢疾、黄疸、淋病、崩带、泌尿系统感染等 (江苏新医学院, 1986)。目前, 肾蕨的化学成分研究取得了一定进展, 进行了药用蕨类植物类黄酮成分研究, 已从肾蕨的茎叶中提取、分离出萜烯、甾体、甾体皂苷、生物碱等, 并从马骝卵中分离出 β -谷甾醇、红杉醇、胡萝卜苷、还原糖和戊聚糖, 并进行了马骝

收稿日期: 2003-08-25 修订日期: 2003-10-27

基金项目: 广西青年基金 (桂科青 0229023); 广西自然科学基金 (桂科自 0146008); 广西师范大学基金项目资助。

作者简介: 王恒山 (1965-), 男, 浙江温州人, 博士, 副研究员。

卵的单糖含量及抗糖尿病的药理研究。为探索该植物有效成分,丰富我区这一资源的基础理论研究成果,我们对马骝卵乙酸乙酯萃取部分进行了化学成分研究。其中 2 个黄酮苷、油酸单甘油酯等 3 个化合物为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

Fisher-Johns 熔点仪(温度计未经校正); Philips PYE Union PU8800 紫外光谱仪; Perkin-Elmer 938G 红外光谱仪, KBr 压片; VG ZAB-2F 质谱仪; Varian INOVA 500 MHz 超导核磁共振波谱仪。柱层析硅胶(100~200 目、200~300 目,青岛海洋化工厂),薄层层析硅胶 GF₂₅₄ 和柱层析硅胶 H(青岛海洋化工厂)。有机溶剂均为分析纯。显色剂:2% AlCl₃ 甲醇溶液,10% 氢氧化钾水溶液,醋酐-浓 H₂SO₄(Liebermann) 试剂,碘蒸汽,5% 硫酸乙醇液,5% 磷钼酸乙醇液。

马骝卵,收购于桂林市药材公司,经广西师范大学生命科学学院唐绍清博士鉴定为肾蕨属(*Nephrolepis*)植物肾蕨的块茎。

2 提取与分离

新鲜马骝卵 21 kg,用多用食物搅拌机粉碎,用 10 倍量的 95% 乙醇回流提取 3 次,提取液浓缩至原来体积三分之一,析出沉淀,滤取沉淀,用乙醇进行 2 次重结晶,得针形晶体。记为化合物-I。滤液减压蒸除溶剂得到浸膏 550.23 g,使之溶于热水中,依次用乙酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次,合并萃取物,分别回收溶剂,得浸膏,得乙酸乙酯部分(记 YY)重 12.3 g、正丁醇部分(记 JT)重 59.6 g,剩下水相部分(记 SH)重 478.3 g。

将乙酸乙酯萃取物 YY 12.3 g,经硅胶柱层析分离,用氯仿-甲醇(20:1~1:1)梯度洗脱,经 TLC 薄层检测后,合并相同部分,共得 11 部分。分别记为 YY-I 至 YY-XI。其中,YY-II 经丙酮重结晶,得白色粉末状固体,记为化合物-III。

YY-I 经硅胶柱层析分离,用石油醚-丙酮(40:1~4:1)梯度洗脱,收集石油醚-丙酮(15:1)洗脱部分,经乙醇多次重结晶,得白色固体,记为化合物-IV。

将 YY-II 用硅胶柱层析分离,用石油醚-丙酮

(20:1~2:1)梯度洗脱,经 TLC 检测,收集石油醚-丙酮(10:1),经乙醇重结晶,得白色针状晶体,记为化合物-V。

YY-IX 用硅胶柱层析分离,用乙酸乙酯-乙醇(15:1~1:1)梯度洗脱,经 TLC 检测,收集乙酸乙酯-乙醇(15:1)洗脱部分,用硅胶柱层析分离,用乙酸乙酯-丙酮(15:1~2:1)梯度洗脱,经 TLC 检测后,合并相同部分,分别用制备 TLC 分离,用氯仿:甲醇:水(7:3:0.5)展开,得 3 个黄色化合物分别记为化合物-VII、化合物-IX、化合物-X。

3 结构鉴定

3.1 化合物-III(胡萝卜苷, daucosterol)

¹HNMR(DMSO-d₆) δppm: 0.667 ~ 1.000(18H, 18, 19, 21, 26, 27, 29-CH₃), 5.315(1H, d, J=5.0 Hz, H-6), 3.704(1H, m, H-3α), 5.018(1H, d, J=7.4 Hz, H-1'), ¹³CNMR(DMSO-d₆): 36.7(1-C), 29.1(2-C), 78.5(3-C), 45.1(4-C), 140.2(5-C), 121.0(6-C), 31.3(7-C), 33.3(8-C), 49.5(9-C), 36.1(10-C), 28.6(11-C), 40.0(12-C), 41.7(13-C), 56.0(14-C), 25.4(15-C), 29.1(16-C), 56.0(17-C), 11.4(18-C), 19.4(19-C), 31.3(20-C), 19.4(21-C), 35.3(22-C), 23.7(23-C), 38.2(24-C), 18.9(25-C), 11.5(26-C), 22.5(27-C), 20.4(28-C), 18.7(29-C), 100.7(glc 1'-C), 76.6(glc 2'-C), 78.5(glc 3'-C), 73.3(glc 4'-C), 78.8(glc 5'-C), 61.1(glc 6'-C)。以上数据与顾云龙等(1990)报道一致,故确定为 β-胡萝卜苷。

3.2 化合物-IV(软脂酸单甘油酯 Palmitic monoglycerol ester)

白色腊状固体, EI-MS m/z(%): 330(M), 239, 91(100%)。 ¹HNMR(δppm, CDCl₃): 4.05(2H, t, J=6.4 Hz), 4.04(1H, m), 3.64(2H, t, J=7.2 Hz), 1.64(2H, t, J=7.2 Hz), 1.29(12H, CH₂), 0.88(3H, t, J=7.2 Hz), IR(KBr) cm⁻¹ 3438.1(OH), 2918.4, 2849.2(C-H), 1735.5(COO-), 1470, 724.2。以上数据与唐京生等(2002)报道一致,故推断为软脂酸单甘油酯。

3.3 化合物-V(β-谷甾醇, β-sitosterol)

白色针状结晶, mp: 140 ~ 142 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性,由红色变成蓝色,最后变成污绿色。薄层层析氯仿-石油醚(1:1)检查为

单一斑点, $R_f = 0.58$, $^1\text{HNMR}$ (δppm , CDCl_3): 0.681~0.999 (18H, 18, 19, 21, 26, 27, 29 $-\text{CH}_3$), 3.521 (1H, m), 5.349 (1H, d, $J=5.2$ Hz), 数据与胡旺云等(1994)报道 β -谷甾醇的数据相符, 将化合物-V 与 β -谷甾醇已知化合物混合点样, 通过薄层层析的 3 种不同展开条件下共层析鉴定, 确定该化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

3.4 化合物-VI (黄芪苷, 山奈酚-3-O-葡萄糖苷, Astragaloside)

黄色粉末, 熔点 163~165 $^\circ\text{C}$, 水解该化合物, 母液经检测有葡萄糖存在, 说明该化合物为葡萄糖苷。三氯化铝显色反应, 紫外灯下显亮黄色荧光, 盐酸—镁粉反应呈红色, 加 2% 二氯氧锆的甲醇溶液到样品的甲醇溶液中, 出现黄色, 再加入 2% 的枸橼酸的甲醇溶液, 黄色减退, 加水稀释后转为无色, 说明分子中有 5-OH, 而无 3-OH 或 3-OH 被苷化, IR (KBr) cm^{-1} : 3427, 1656, 1605, 1580, 1513, 1444, 1275, 1207, 1172, 1071, 835。UV (λ_{max} nm) MeOH: 265, 295, 348。 $^1\text{HNMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δppm : 7.725 (d, 2H, $J=8.7$ Hz, 2', 6'-H), 6.892 (d, 2H, $J=8.7$ Hz, 3', 5'-H), 6.375 (s, 1H, 8-H), 6.171 (s, 1H, 6-H), 5.284 (1H, Glc-1-H)。该谱图数据与葛孝炎(1986)报道一致, 因此确定该化合物的结构为 5,7,4'-三羟基取代黄酮-3- β -吡喃葡萄糖苷 (黄芪苷, 山奈酚-3-O-葡萄糖苷)。

3.5 化合物-X (5,7,3',4'-四羟基取代黄酮醇-3- β -吡喃鼠李糖苷, 槲皮苷 Quercitrin)

黄色结晶性粉末, mp: 313 $^\circ\text{C}$ 。三氯化铝显色反应, 紫外灯下显亮黄色荧光, 盐酸—镁粉反应呈红色, 提示该化合物为黄酮类化合物。水解该化合物, 母液经检测有鼠李糖存在, 与槲皮素已知化合物进行薄层对比, 确定其苷元为槲皮素, 说明该化合物为

槲皮素鼠李糖苷。UV^{MeOH} λ_{max} nm: 258, 355; IR (KBr) cm^{-1} : 3402, 1666, 1620, 1520, 1470, $^1\text{HNMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δppm : 7.289 (d, $J=2$ Hz, 1H, 6'-H), 7.240 (dd, $J=2, 8$ Hz, 1H, 2'-H), 6.854 (d, 2H, $J=8$ Hz, 5'-H), 6.372 (s, 1H, 8-H), 6.186 (s, 1H, 6-H), 5.245 (1H, Rha-1-H), 3.964 (1H), 3.785 (1H), 3.532 (1H), 3.155 (1H), 0.820 (Rha-C-6"-Me)。谱图数据与汪波等(2000)报道 5,7,3',4'-四羟基黄酮-3- β -吡喃鼠李糖苷 (槲皮苷) 的一致。

参考文献:

- 江苏新医学院. 1986. 中药大辞典(上、下册)[M]. 上海: 上海科技出版社.
- Ge XY(葛孝炎). 1986. A survey of research on the chemical constituents of Shaji (*Hippophae rhamnoides*) (沙棘化学成分研究)[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药), 17(8): 42-44.
- Gu YL(顾云龙), He QM(何其敏). 1990. The chemical constituents from *Podocarpus brevifolius* (小叶罗汉松中的化学成分)[J]. *Acta Botanica Sinica* (植物学报), 32(7): 571-573.
- Hu WY(胡旺云), Luo SD(罗士德). 1994. Studies on the chemical components of daguoyoumateng (*Mucuna macrocarpa*) (大果油麻藤化学成分研究)[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药), 25(2): 59.
- Tang JS(唐京生), Chen J(陈 谨). 2002. Study of chemical constituents of *Pittosporum omeiense* (峨眉海桐化学成分研究)[J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)* 四川大学学报, 39(3): 538-542.
- Wang B(汪 波), Wang H(王 皓). 2000. The chemical constituents of *Osbeckia crinita* (假朝天罐的化学研究)[J]. *Natural Product Research and Development* (天然产物研究与开发), 12(2): 45.