

肾蕨的化学成分研究

梁志远^{1,2}, 杨小生^{1*}, 朱海燕¹, 郝小江¹

(1. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002; 2. 贵州教育学院 化学系, 贵阳 550003)

摘要: 从肾蕨乙醇提取物中分离得到6个化合物, 根据理化和光谱分析, 鉴定为 β -谷甾醇(1)、羊齿-9(11)-烯(2)、齐墩果酸(3)、肉豆蔻酸十八烷基酯(4)、正三十一烷酸(5)和正三十烷醇(6), 化合物3~6为首次从该植物中分离得到。

关键词: 肾蕨; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2008)03-0420-02

Chemical constituents of *Nephrolepis cordifolia*

LIANG Zhi-Yuan^{1,2}, YANG Xiao-Sheng^{1*}, ZHU Hai-Yan¹, HAO Xiao-Jiang¹

(1. Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and the Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Department of Chemistry, Guizhou Educational College, Guiyang 550003, China)

Abstract: Six compounds were isolated from the ethanol extract of *Nephrolepis cordifolia*. They were identified as β -sitosterol(1), fern-9(11)-ene(2), oleanolic acid(3), myristic acid octadecylester(4), hentriacontanoic acid(5) and triacontanol(6) by physical-chemical and spectroscopic data. Compounds 3-6 were isolated from the plant for the first time.

Key words: *Nephrolepis cordifolia*; chemical constituent; structure identification

肾蕨(*Nephrolepis cordifolia*)属骨碎补科, 又名马骝卵、凤凰蛋、天鹅抱蛋、蛇蛋参、石黄皮等, 为多年生草本, 土生于沟谷林下或阴湿石上、溪边林下、岩石缝中, 或附生于树干之上。该属世界有30种, 我国有6种, 主要分布于西南、华南和华东。肾蕨无毒, 其全草及块茎均可入药, 具清热利湿、消肿解毒、宁肺止咳、止血等功效, 我国民间用于感冒发热、高温不退、肺热咳嗽、急性肠炎、痢疾、泌尿系统感染、疝积、瘰疬疝气、五淋白浊、崩带、乳痈、产后浮肿等疾病以及烫伤、蜈蚣咬伤、刀伤出血等治疗(江苏新医学院, 1986)。国内外开展了部分同属植物化学成分研究, 如 Tieh & Chang(1980)和 Banerjee 等(1988)分别从肾蕨中分离鉴定出羊齿-9(11)-烯、谷甾醇及其衍生物等, Siems 等(1996)从长叶肾蕨(*Nephrolepis biserrata*)中分离鉴定出3个倍半萜, 王恒山等

(2004a, b)从桂产肾蕨乙醇提取物中的乙酸乙酯萃取部分中分离鉴定出 β -谷甾醇、山萘酚-3-O- β -葡萄糖苷、槲皮素-3-O- β -鼠李糖苷和软脂酸单甘油酯, 并研究了其挥发油, 主要成分是高级脂肪酸酯, 黄锁义等(2007)采用超声波乙醇浸提、紫外光谱测定含量法, 测定肾蕨中总黄酮含量为0.4039 mg/mL, 陈晓清等(2006)从肾蕨中提取到粗多糖, 并证明其具抗动植物病原菌活性。肾蕨在贵州民间作为一味常用草药, 用于泌尿系统结石和炎症的治疗。为更好地利用肾蕨, 本文对黔产肾蕨的化学成分进行研究, 发现其成分与文献报道的有所不同, 从其乙醇提取物中的乙酯乙酯可溶部分分离鉴定出6个化合物, 分别为 β -谷甾醇(1), 羊齿-9(11)-烯(2), 齐墩果酸(3), 肉豆蔻酸十八烷基酯(4), 正三十一烷酸(5)和正三十烷醇(6)。除 β -谷甾醇和羊齿-9(11)-烯外, 余下4

收稿日期: 2006-12-27 修回日期: 2007-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(30460150); 国家重大基础研究前期研究专项(2004CCA03800)[Supported by the National Natural Science Foundation of China(30460150); Major State Basic Research and Development Program of China(2004CCA03800)]

作者简介: 梁志远(1959-), 福建人, 教授, 从事有机化学教学和药用植物成分研究, (E-mail)gzwh24000@sina.com.

* 通讯作者(Author for correspondence, E-mail: gzcnp@yahoo.com.cn)

种化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点用 X-4 型熔点测定仪测定(未经校正); 红外光谱用 BRUKER-VECTOR 22 型红外光谱仪测定(KBr 压片); 核磁共振谱用 INOVA-400 核磁共振谱仪测定, TMS 作内标; 质谱用 HP-5973 型质谱仪测定(70eV); 柱层析用硅胶(200~300 目)和薄层层析用硅胶 GF254 均为青岛海洋化工厂生产; 样品采自贵州省关岭县, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为肾蕨(*Nephrolepis cordifolia*)。

2 提取与分离

取肾蕨干重 4 kg 粉碎, 用 75% 乙醇回流提取 3 次, 浓缩粗提物得 127 g, 用水分散, 依次用乙酸乙酯和正丁醇各萃取 3 次, 浓缩分别得固体 67 g 和 31 g。前者经反复硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯系统梯度洗脱, 得化合物 1(56 mg)、2(10 mg)、3(8 mg)、4(22 mg)、5(31 mg) 和 6(29 mg)。

3 结果与鉴定

化合物 1 无色针晶(石油醚), mp 136~137 °C, IR(KBr) cm^{-1} : 3434(OH), 2946, 2858, 1646(C=C), 1464, 1381, 957; EI-MS m/z : 414(M^+), 396, 381, 361, 340, 330, 273, 255, IR 谱和 EI-MS 谱数据与文献(郑晓珂等, 2005)报道的一致, 与对照品 β -谷甾醇 TLC 的 Rf 值和斑点颜色完全一致, 混合熔点不下降, 确定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 2 无色片状结晶(石油醚), mp 165~166 °C。IR(KBr) cm^{-1} : 1633, 1460, 1370; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.29(1H, dd, $J=4.8, 2.4$ Hz, H-11), 1.05(3H, s, H-25), 0.90(3H, d, $J=6.4$ Hz, H-30), 0.89(3H, s, H-24), 0.85(3H, s, H-23), 0.84(3H, d, $J=6.4$ Hz, H-29), 0.82(3H, s, H-27), 0.76(3H, s, H-28), 0.73(3H, s, H-26)。EI-MS m/z : 410(M^+), 395, 257, 243, 231, 205, 203, 191。IR 谱和 $^1\text{H NMR}$ 谱数据与文献(刘振丽等, 1999)报道的一致, 确定为羊齿-9(11)-烯(fern-9(11)-ene)。

化合物 3 无色结晶(石油醚: 丙酮=10:1), mp 306~308 °C; IR(KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3442, 1700,

1663; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 5.22(1H, m, H-12), 3.21(1H, m, H-3), 1.25(3H, s), 1.21(3H, s), 1.01(3H \times 2, s), 0.92(3H, s), 0.85(3H \times 2, s)。IR 谱和 $^1\text{H NMR}$ 谱数据与文献(梁志远等, 2005)报道的基本一致, 与对照品齐墩果酸 TLC 的 Rf 值和斑点颜色完全一致, 混合熔点不下降, 确定为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 4 无色结晶, mp 77~78 °C; IR(KBr) cm^{-1} : 2923, 2845, 1731, 720; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.64(2H, t, $J=6.8$ Hz, H-1'), 2.35(2H, t, $J=7.6$ Hz, H-2), 1.62(2H, m, H-2'), 1.56(2H, m, H-3), 1.26(50H, br. s, 25 \times CH₂), 0.87(6H, t, $J=6.8$ Hz, 2 \times CH₃)。EI-MS m/z : 480(M^+), 452, 438, 424(100), 382, 325, 297, 269, 241, 185, 129, 111, 97, 73, 57, 43。IR 谱和 EI-MS 谱数据与姜达衡等(1993)报道的一致, 确定为肉豆蔻酸十八烷基酯(myristic acid octadecylester)。

化合物 5 无色结晶(丙酮), mp 82~83 °C, IR(KBr) cm^{-1} : 3375~2500, 1705, 1465, 1060, 730, 720 [$-(\text{CH}_2)_n \geq 4$], 呈长链脂肪酸特征。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.42(2H, t, $J=7.4$ Hz, H-2), 1.61(2H, m, H-3), 1.25(54H, br. s, 27 \times CH₂), 0.88(3H, t, $J=6.8$ Hz, H-31)。EI-MS m/z : 466(M^+), 435, 407, 185, 129, 60, 57, 43, 另可以明显看出碎片峰质荷比依次递减 14(CH₂) 质量单位。IR 和 MS 谱说明化合物为长链脂肪酸。IR 谱和 $^1\text{H NMR}$ 谱数据与张雁冰等(2005)报道的一致, 确定为正三十一烷酸(hentriacontanoic acid)。

化合物 6 无色结晶(丙酮), mp 77~78 °C, IR(KBr) cm^{-1} : 3340, 2915, 2846, 1475, 1468, 1060, 730, 720。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.64(2H, t, $J=6.6$ Hz, H-1), 1.57(2H, m, H-2), 1.25(54H, br. s, 27 \times CH₂), 0.88(3H, t, $J=6.6$ Hz, CH₃)。EI-MS m/z : 420($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 392, 364, 以下依次递减 14(CH₂) 质量单位, 峰的强度随质荷比的增加而减小。IR 谱和 $^1\text{H NMR}$ 谱数据与徐丽萍等(1998)报道的一致, 确定为正三十烷醇(triacontanol)。

致谢 以上波谱数据由贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室仪器组测定, 特此致谢!

参考文献:

江苏新医学院. 1986. 中药大辞典(上)[M]. 上海: 上海科学出版社 (下转第 378 页 Continue on page 378)

- Wochok Z S, Sluis C J. 1980. Gibberellic acid promotes *Atriplex* shoot multiplication and elongation[J]. *Plant Sci Lett*, **17**: 363—369
- Ye F, Wang HY, Jiang SQ, et al. 2004. Quality evaluation of commercial extracts of *Scutellaria baicalensis*[J]. *Nutr Cancer*, **49**: 217—222
- Zeng HY, Shi WL, Murch SJ, et al. 2007. Root organogenesis and plantlet development of *Scutellaria baicalensis* Georgi[J]. *Plant Cell Tissue Organ Cult* (in press)
- Zhang DY, Wu J, Ye F, et al. 2003. Inhibition of cancer cell proliferation and prostaglandin E-2 synthesis by *Scutellaria baicalensis*[J]. *Cancer Res*, **63**: 4 037—4 043
- Zobayed SMA, Murch SJ, Rupasinghe HPV, et al. 2004. Optimized system for biomass production, chemical characterization and evaluation of chemo-preventive properties of *Scutellaria baicalensis*[J]. *Plant Sci*, **167**: 439—446

赤霉素 GA₃ 调节黄芩组织培养中芽和根的形成

曾虹燕^{1,2*}, Saxena Praveen. K.²

(1. 湘潭大学 生物技术研究所, 湖南 湘潭 411105; 2. Department of Plant Agriculture, University of Guelph, Guelph, Ontario, 加拿大)

摘要: 应用组织培养技术对黄芩进行外源激素调控研究。在培养不同时间进行的不同培养基之间的转移培养研究表明, 组织培养条件下, 在培养基中添加赤霉素, 可显著刺激黄芩外植体芽的形成, 同时抑制根的生长。在加有 GA₃ 的 IAA 培养基上, GA₃ 显著影响黄芩组织培养物中的黄酮含量。在黑暗条件下, 开始在 2.5 μmol/L IAA 培养基中培养 6 d, 随后转移到 5 μmol/L GA₃ 培养基上培养, 黄芩外植体中黄芩苷、黄芩素和汉黄芩苷的含量最高, 分别为 14.90, 2.70 和 0.54 μg mg⁻¹ (干重)。

关键词: 不定根; 黄芩; 赤霉素; 黄芩苷; 黄芩素; 汉黄芩苷

(上接第 421 页 Continue from page 421)

- Banerjee J, Datta G, Duita C P, et al. 1988. Chemical constituents of *Nephrolepis tuberosa*[J]. *J Indian Chem Soc*, **65**(12): 881—882
- Chen XQ(陈晓清), Su YC(苏育才), Li XJ(李晓晶), et al. 2006. Extraction and purification antibacterial polysaccharide from *Nephrolepis cordifolia* (抗肾蕨多糖的提取与分离)[J]. *J Zhangzhou Teach Coll (Nat Sci)* (漳州师范学院学报·自然科学版), **54**(4): 112—115
- Huang SY(黄锁义), Luo JH(罗建华), Meng CY(蒙春越), et al. 2007. Total flavanone of *Nephrolepis cordifolia* extraction and the identification by ultrasonic wave(超声波提取肾蕨总黄酮及鉴别)[J]. *Lishizhen Med Mat Med Res* (时珍国医国药), **18**(1): 154—155
- Jiang DQ(姜达衢), Huang XM(黄筱美). 1993. Studies on the chemical constituents of *Renunculus ternatus* (猫爪草化学成分的研究)[J]. *J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **18**(9): 550, 574
- Liang ZY(梁志远), Yang XS(杨小生), Zhu HY(朱海燕), et al. 2005. Three prenylflavanones from *Fordia cauli flora* (干花豆中的三个异戊烯基黄烷酮)[J]. *Nat Prod Res Develop* (天然产物研究与开发), **17**(5): 592—594
- Liu ZL(刘振丽), Lü AP(吕爱平), Zhang QH(张秋海), et al. 1999. Research on petroleum ether extract of *Rhizoma drynariae* (骨碎补脂溶性成分的研究)[J]. *J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **24**(4): 222—225
- Siems K, Weigt F, Wollenweber E. 1996. Drimanes from the epicuticular wax of the fern *Nephrolepis biserrata*[J]. *Phytochemistry*, **41**(4): 1 119—1 121
- Tieh J H J, Chang T C. 1980. The chemical constituents of *Nephrolepis auriculata*[J]. *J Chin Chem Soc*, **27**(3): 113—117
- Wang HS(王恒山), Wang GR(王光荣), Tan MX(谭明雄), et al. 2004a. Studies on the chemical constituents from the Chinese traditional medicine *Nephrolepis cordifolia* (中药马骝卵的化学成分研究)[J]. *Guihaia* (广西植物), **24**(2): 155—157
- Wang HS(王恒山), Wang GR(王光荣), Pan YM(潘英明). 2004b. Studies on the chemical constituents of the essential oil from *Nephrolepis cordifolia* (马骝卵挥发油的 GC-MS 分析)[J]. *Guangpu Shiyan Shi* (光谱实验室), **21**(3): 535—537
- Xu LP(徐丽萍), Liu JS(刘建生), Min D(敏德), et al. 1998. Studies on the chemical constituents of *Conyza blinii* (金龙胆草的化学成分研究)(II)[J]. *J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **23**(9): 552—554
- Zhang YB(张雁冰), Li L(李玲), Liu HM(刘宏民), et al. 2005. Studies on the chemical constituents of *Coriaria sinica* (马桑化学成分研究)[J]. *J Zhengzhou Univ (Nat Sci Ed)* (郑州大学学报·理学版), **37**(1): 76—77, 98
- Zheng XK(郑晓珂), Dong SL(董三丽), Feng WS(冯卫生). 2005. Studies on the chemical constituents from aerial part of *Dryopteris sublaeta* (浅裂鳞毛蕨地上部分化学成分研究)[J]. *Nat Prod Res Develop* (天然产物研究与开发), **17**(4): 434—436