

江南星蕨化学成分的研究

闫梦麒¹, 周先丽², 黄晓¹, 罗琴³, 黄宝娇¹, 劳志娟¹, 陈旭¹, 梁成钦^{1*}

(1. 桂林医学院药学院, 广西桂林 541004; 2. 桂林医学院生物技术学院, 广西桂林 541004; 3. 桂林医学院科学实验中心, 广西桂林 541004)

摘要: 目的 研究江南星蕨 *Microsorium fortunei* (T. Moore) Ching 的化学成分。方法 江南星蕨 75% 乙醇提取物正丁醇部位采用硅胶、TLC、HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 2, 2'-氧代双(1, 4-二叔丁苯) (1)、5-羟甲基糠醛 (2)、3, 4-二羟基苯丙酸甲酯 (3)、3, 4-二羟基苯乙酸甲酯 (4)、methyl 3- (*p*-hydroxyphenyl) propionate (5)、对羟基苯乙酸甲酯 (6)、3- (3, 4-二羟基苯基) -2-羟基丙酸甲酯 (7)、山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖-7-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷 (8)、turreanone (9)、(+)-松脂酚-4, 4'-*O*-二吡喃葡萄糖苷 (10)、甘西鼠尾草酸甲 (11)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 江南星蕨; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2020)10-2644-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2020.10.020

Chemical constituents from *Microsorium fortunei*

YAN Meng-qi¹, ZHOU Xian-li², HUANG Xiao¹, LUO Qin³, HUANG Bao-jiao¹, LAO Zhi-juan¹, CHEN Xu¹, LIANG Cheng-qin^{1*}

(1. College of Pharmacy, Guilin Medical University, Guilin 541004, China; 2. College of Biotechnology, Guilin Medical University, Guilin 541004, China; 3. College of Scientific Experiment Center, Guilin Medical University, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from *Microsorium fortunei* (T. Moore) Ching. **METHODS** The *n*-butyl alcohol fractions of 75% ethanol extract from *M. fortunei* was isolated and purified by silica, TLC and HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Eleven compounds were isolated and identified as 2, 2'-oxygenate (1, 4-ditert-butyl benzene) (1), 5-hydroxymethyl-furfural (2), 3, 4-dihydroxybenzenepropionic acid methyl ester (3), 3, 4-dihydroxybenzenepropionic acetic acid methyl ester (4), methyl 3- (*p*-hydroxyphenyl) propionate (5), methyl 2- (*p*-hydroxyphenyl) acetate (6), methyl 3- (3, 4-dihydroxyphenyl) -2-hydroxypropanoate (7), kaempferol 3, 7-di-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside (8), turreanone (9), (+)-pinoresinol-4, 4'-*O*-bisglucopyranoside (10), przewalskinic acid A (11). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Microsorium fortunei* (T. Moore) Ching; chemical constituents; isolation and identification

江南星蕨 *Microsorium fortunei* (T. Moore) Ching 别称大叶骨牌草、七星剑、旋鸡尾、片草、大叶排骨草等, 为水龙骨科星蕨属植物^[1], 在长江以南各省区广泛分布, 多野生, 少有栽培, 其叶厚革质, 有光泽, 叶丛鲜绿, 四季常青, 除药用外, 还可以作为观赏植物^[2-3], 全草及根茎均可入药, 其

味甘、微苦, 性凉, 药用功效主要有消肿止痛、凉血止血、清热利尿、祛风除湿, 可治疗黄疸、痢疾、吐血、便血、尿路感染、白带、风湿关节痛、跌打损伤、毒蛇咬伤等症^[4]。有文献表明, 江南星蕨具有很强的抗氧化作用^[5], 到现在为止也有其挥发油类成分的报道^[6]。为了明确江南星蕨活

收稿日期: 2019-08-10

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (31560100); 广西自然科学基金项目 (2018GXNSFBA281079)

作者简介: 闫梦麒 (1995—), 女, 硕士生, 从事天然药物化学研究。E-mail: 964178892@qq.com

* 通信作者: 梁成钦 (1977—), 男, 博士, 副教授, 从事天然药物化学研究。E-mail cqliang@glmc.edu.cn

性物质基础, 课题组对其正丁醇提取物的化学成分进行研究, 从中分离得到 11 个化合物, 均为首次从该植物中发现。

1 材料

Bruker DRX-500 MHz 超导核磁共振仪 (TMS 作为内标) (瑞士 Bruker 公司); LC-20A 分析型 HPLC 色谱仪 (日本岛津公司); Waters2535 制备型 HPLC 色谱仪 (美国 Waters 公司); Combiflash Rf 200 中压制备液相 (美国 Teledyne Isco 公司); Prep C₁₈ OBD 制备色谱柱 (250 mm × 19 mm, 10 μm, 美国 Waters 公司); ZORBAXSB-C₁₈反相柱 (250 mm × 9.4 mm, 5 μm, 美国 Agilent 公司); COSMOSIL C₁₈-PAQ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm, 日本 Nacalai Tseque 公司); COSMOSIL C18-AR-II (250 mm × 4.6 mm, 5 μm, 日本 Nacalai Tseque 公司); RE-52A 旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); BS400S 型电子天平 (德国赛多利斯公司)。柱层析硅胶 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工有限公司); 反相填充材料 RP-18 (40~60 μm, 德国 Merck 公司)。

江南星蕨于 2015 年采自广西资源县, 经桂林医学院李云秋教授鉴定为水龙骨科星蕨属植物江南星蕨 *Microsorium fortunei* (T. Moore) Ching。

2 提取与分离

取干燥并经过粉碎的药材茎和叶 40 kg, 用足量的 75% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 1 h, 减压浓缩, 得到浸膏, 加水分散后用适量正丁醇进行多次萃取, 得到正丁醇部位 (1 975.0 g), 用 100~200 目硅胶拌样, 氯仿-甲醇 (1 : 0~0 : 1) 洗脱, 经 TLC、减压浓缩, 得 6 个组分 Fr. I~Fr. VI。Fr. II (9 : 1) 经中压制备液相 (100% 甲醇-水) 及 HPLC (90% 甲醇-水), 得化合物 **1** (18.5 mg)。组分 Fr. III (8 : 2) 经硅胶柱氯仿-甲醇 (10 : 1~0 : 1) 洗脱, 得 5 个组分 Fr. III-1~Fr. III-5, Fr. III 经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇 (10 : 1~0 : 1) 洗脱, 得 5 个部分 Fr. III-1~Fr. III-5, 经 TLC 合并, 氯仿-甲醇 (10 : 1) 洗脱, 得 47 个小组分 Fr. III-1-1~Fr. III-1-47; 氯仿-甲醇 (5 : 1) 洗脱, 得 25 个小组分 Fr. III-3-1~Fr. III-3-25; 氯仿-甲醇 (4 : 1) 洗脱, 得 22 个小组分 Fr. III-4-1~Fr. III-4-22, Fr. III-1-2 组分经制备型 HPLC (40% 甲醇-水) 洗脱, 得组分 Fr. III-1-2-a~Fr. III-1-2-c, Fr. III-1-2-a 经 HPLC (15% 甲醇-水), 得化合物 **2** (51.7 mg); 组分 Fr. III-1-2-b 经 HPLC (36% 甲醇-水), 得化合物 **3**

(51.8 mg)、**4** (53.6 mg); 组分 Fr. III-1-2-c 经 HPLC (30% 甲醇-水), 得化合物 **5** (49.4 mg)、**6** (18.8 mg)。组分 Fr. III-1-4 经 HPLC (3% 乙腈-水), 得化合物 **7** (16.0 mg)。组分 Fr. III-3-16 经制备 HPLC (40% 甲醇-水), 得化合物 **8** (97.0 mg)。组分 Fr. III-4-3 经制备 HPLC (5% 甲醇-水), 得化合物 **9** (51.0 mg)。组分 Fr. III-4-8 经中压 HPLC (0~100% 甲醇-水) 梯度洗脱, 再经 (氯仿-甲醇 5 : 1) 分离, 得化合物 **10** (28.0 mg)、**11** (20.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色固体。ESI-MS m/z : 393 [M-H]⁻。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 7.58 (2H, d, $J=7.9$ Hz, H-3, 3'), 7.39 (2H, s, H-5, 5'), 7.17 (2H, d, $J=7.9$ Hz, H-6, 6'), 1.37 (18H, s, H-8, 9, 10, 8', 9', 10'), 1.32 (18H, s, H-12, 13, 14, 12', 13', 14'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 147.2 (C-1, 1), 147.8 (C-2, 2'), 124.6 (C-3, 3'), 138.6 (C-4, 4'), 124.1 (C-5, 5'), 119.2 (C-6, 6'), 35.0 (C-7, 7'), 31.6 [C-8, 9, 10 (8', 9', 10')], 34.6 [C-11 (11')], 30.3 [C-12, 13, 14 (12', 13', 14')]。以上数据与文献 [7-8] 基本一致, 故鉴定为 2, 2'-氧代双 (1, 4-二叔丁苯)。

化合物 **2**: 不定形粉末。ESI-MS m/z : 125 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 9.53 (1H, s, -CHO), 7.39 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-3), 6.58 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-4), 4.62 (2H, s, CH₂-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 163.1 (C-2), 124.9 (C-3), 110.9 (C-4), 153.8 (C-5), 179.4 (C-6), 57.6 (C-7)。以上数据与文献 [9] 基本一致, 故鉴定为 5-羟甲基糠醛。

化合物 **3**: 黄色油状物。ESI-MS m/z : 195 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.67 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.63 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.50 (1H, dd, $J=8.0, 1.8$ Hz, H-6), 3.60 (3H, s, -OCH₃), 2.73 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-8), 2.53 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 133.5 (C-1), 116.3 (C-2), 144.5 (C-3), 146.0 (C-4), 116.3 (C-5), 120.5 (C-6), 31.3 (C-7), 36.9 (C-8), 175.4 (C-9), 52.0 (-OCH₃)。以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为 3, 4-二羟基苯丙酸甲酯。

化合物 **4**: 黄色油状物。ESI-MS m/z : 181

[M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.66 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.62 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 6.49 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 3.64 (3H, s, -OCH₃), 2.99 (2H, s, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 130.5 (C-1), 116.8 (C-2), 145.0 (C-3), 146.1 (C-4), 116.3 (C-5), 121.1 (C-6), 35.1 (C-7), 171.0 (C-8), 52.9 (-OCH₃)。以上数据与文献 [11] 基本一致, 故鉴定为 3, 4-二羟基苯乙酸甲酯。

化合物 5: 黄色油状物。ESI-MS *m/z*: 179 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.02 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5, 9), 6.72 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6, 8), 3.63 (3H, s, -OCH₃), 2.81 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-3), 2.57 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-2); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 175.3 (C-1), 37.0 (C-2), 31.1 (C-3), 132.7 (C-4), 130.2 (C-5, 9), 116.2 (C-6, 8), 156.7 (C-7), 52.0 (-OCH₃)。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定为 methyl 3- (*p*-hydroxyphenyl) propionate。

化合物 6: 黄色油状物。ESI-MS *m/z*: 165 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.98 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-4, 8), 6.67 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5, 7), 3.63 (3H, s, -OCH₃), 3.04 (2H, s, H-2); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 171.0 (C-1), 35.0 (C-2), 129.8 (C-3), 130.8 (C-4, 8), 116.3 (C-5, 7), 157.3 (C-6), 52.8 (-OCH₃)。以上数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定为对羟基苯乙酸甲酯。

化合物 7: 黄色油状物。ESI-MS *m/z*: 211 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.70 ~ 6.67 (2H, m, H-2', 5'), 6.55 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, H-6'), 4.31 (1H, dd, *J* = 7.4, 5.2 Hz, H-1), 3.70 (3H, s, H-4), 2.91 (1H, dd, *J* = 13.8, 5.2 Hz, H-2), 2.79 (1H, dd, *J* = 13.9, 7.4 Hz, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 176.4 (C-1), 73.9 (C-2), 41.6 (C-3), 52.8 (C-4), 130.4 (C-1'), 118.1 (C-2'), 146.6 (C-3'), 145.6 (C-4'), 116.7 (C-5'), 122.3 (C-6')。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为 3- (3, 4-二羟基苯基) -2-羟基丙酸甲酯。

化合物 8: 淡黄色粉末。ESI-MS *m/z*: 357 [M-H]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 7.79 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-8), 6.46

(1H, s, H-6), 5.55 (1H, s, H-1''), 5.31 (1H, brs, H-1'''), 1.13 (3H, d, *J* = 6.1 Hz, H-6''), 0.79 (3H, d, *J* = 5.7 Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.1 (C-2), 134.6 (C-3), 177.9 (C-4), 160.9 (C-5), 98.5 (C-6), 161.7 (C-7), 94.6 (C-8), 157.8 (C-9), 105.8 (C-10), 120.3 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 160.2 (C-4'), 101.9 (C-1''), 69.1 (C-2''), 70.6 (C-3''), 71.2 (C-4''), 69.5 (C-5''), 17.4 (C-6''), 99.4 (C-1'''), 69.5 (C-2'''), 70.0 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), 69.2 (C-5'''), 16.9 (C-6''')。以上数据与文献 [15] 基本一致, 故鉴定为山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖-7-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷。

化合物 9: 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 593 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.85 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-3), 5.76 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-1'), 5.65 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-4), 4.01 (2H, t, *J* = 4.7, H-2'), 3.96 (1H, m, H-3'), 3.61 (1H, dd, *J* = 11.8, 2.3 Hz, H-5'a), 3.54 (1H, dd, *J* = 11.8, 2.3 Hz, H-5'b) 3.43 (1H, m, H-4'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 164.1 (C-1), 151.3 (C-2), 141.5 (C-3), 102.3 (C-6), 88.3 (C-1'), 74.0 (C-2'), 85.3 (C-3'), 70.4 (C-4'), 61.4 (C-5')。以上数据与文献 [16] 基本一致, 故鉴定为 turreanone。

化合物 10: 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 705 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.12 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5, 5'), 7.00 (2H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2, 2'), 6.89 (2H, dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, H-6, 6'), 4.85 (2H, overlapped, GlcH-1, GlcH-1'), 4.73 (2H, d, *J* = 3.8 Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, m, H-9 β , 9' β), 3.85 (2H, m, H-9 α , 9' α), 3.84 (6H, s, -OCH₃), 3.66 (2H, m, 12.0 Hz, GlcH-6, GlcH-6' β), 3.36 ~ 3.49 (10H, m, GlcH-2 ~ 5, GlcH-6 α , GlcH-2' ~ 5', GlcH-6' α), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 137.4 (C-1, 1'), 111.6 (C-2, 2'), 150.9 (C-3, 3'), 147.5 (C-4, 4'), 118.0 (C-5, 5'), 119.8 (C-6, 6'), 87.1 (C-7, 7'), 55.5 (C-8, 8'), 72.8 (C-9, 9'), 102.8 (GlcC-1, GlcC-1'), 74.9 (GlcC-2, GlcC-2'), 78.2 (GlcC-3, GlcC-3'), 71.3 (Glc C-4, GlcC-4'), 77.8 (GlcC-5, GlcC-5'), 62.5 (GlcC-6, GlcC-6'), 56.7 (-OCH₃)。以上数据与文献 [17] 基本一致, 故鉴定为 (+) -松脂酚-4, 4'-*O*-二吡

喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 不定形粉末。ESI-MS m/z : 705 [M-H]⁻¹。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.75 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H- α), 7.17 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.78 (1H, brs, H-2'), 6.74 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 6.26 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H- β), 5.87 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-2), 4.31 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 88.9 (C-2), 57.7 (C-3), 133.8 (C-3a), 127.4 (C-4), 118.2 (C-5), 116.4 (C-6), 146.8 (C-7), 148.8 (C-7a), 143.4 (C- α), 117.6 (C- β), 124.7 (C-1'), 113.4 (C-2'), 146.6 (C-3'), 144.9 (C-4'), 121.5 (C-5'), 118.2 (C-6'), 175.2 (-COOH), 170.7 (β -C)。以上数据与文献 [18] 基本一致, 故鉴定为甘西鼠尾草酸甲。

参考文献:

[1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 219.
[2] 魏德生, 曾莉莉, 王用平, 等. 江南星蕨孢子繁殖试验[J]. 中草药, 1999, 30(3): 224-225.
[3] 徐 艳, 石 雷, 刘 燕, 等. 江南星蕨配子体形态发育的研究[J]. 植物学通报, 2004, 21(6): 660-666.
[4] 吴海斌, 林雄平, 阮政平, 等. 江南星蕨与深绿卷柏多糖和脂溶性物质的提取及其抗菌活性研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(21): 85-86; 88.
[5] 李培源, 霍丽妮, 苏 炜, 等. 总抗氧化能力检测试剂盒(ABTS)法测定江南星蕨的抗氧化活性[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(1): 162-164.

[6] 周虹云, 徐润生, 程存归. 江南星蕨的化学成分研究[J]. 中国现代应用药学, 2009, 26(2): 119-122.
[7] 韦建华, 李常伟, 向 杨, 等. 复方依山红化学成分的研究[J]. 广西中医药, 2016, 39(2): 75-78.
[8] 孙变娜, 沈和定, 吴洪喜, 等. 崇明岛瘤背石磺的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(7): 987-989; 1050.
[9] 胡小燕, 窦德强, 裴玉萍, 等. 猫爪草中化学成分的研究[J]. 中国药学(英文版), 2006, 15(2): 127-129.
[10] 孟令杰, 刘百联, 张 英, 等. 地骨皮化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(15): 2139-2142.
[11] 樊飞飞, 李晓波, 邱明丰, 等. 傣药“雅糯妙”(肾茶)正丁醇部位的化学成分研究[J]. 现代生物医学进展, 2013, 13(32): 6227-6230; 6254.
[12] Pcolinski M J, O' Mathúna D P, Doskotch R W. Modified labdane diterpenes from *Amphiachyris amoena*[J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(2): 209-216.
[13] 彭德乾, 高 娟, 郭秀梅, 等. 蒙古蒲公英根化学成分研究[J]. 中成药, 2017, 36(7): 1462-1466.
[14] Zou Y P, Tan C H, Wang B D, et al. Phenolic compounds from *Ranunculus chinensis*[J]. *Chem Nat Compd+*, 2010, 46(1): 19-21.
[15] 夏新中, 周思祥, 屠鹏飞. 细梗胡枝子化学成分的研究(II)[J]. 中草药, 2010, 41(9): 1432-1435.
[16] Djemgou P, Gatsing D, Hegazy M, et al. Turrealabdane, turreanone and an antisalmonellal agent from *Turraeanthus africanus*[J]. *Planta Med*, 2010, 76(2): 165-171.
[17] 杨 鑫, 丁 怡, 张东明. 毛冬青中木素萜类化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(13): 1303-1305.
[18] Lu X Z, Xu W H, Shen J X, et al. Pzewalskinic acid A, a new phenolic acid from *Salvia przewalskii* Maxim[J]. *Chin Chem Lett*, 1991, 15(4): 301-302.