

# 蕨菜的化学成分研究

张帆<sup>1</sup> 罗水忠<sup>2</sup> 高宝纯<sup>1</sup> 丁立生<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院成都生物研究所 成都 610041; 2. 合肥工业大学生物工程系 合肥 230009)

**摘要** 采用树脂及正反相硅胶色谱柱从蕨菜 (*Pteridium aquilinum* var. *latiusculum*) 中分离纯化出 9 个化合物, 通过波谱分析将它们分别鉴定为胡萝卜苷、山奈酚-3-O-(6''-O-反-对羟基苯丙烯酰基)- $\beta$ -D-葡萄糖苷、腺嘌呤核苷、蕨素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷、牛膝甾酮、芦丁、蕨素 A、坡那甾酮 A 和槲皮素。其中腺嘌呤核苷和牛膝甾酮为首次从该种植物中分离得到。

**关键词** 蕨菜; 化学成分; 牛膝甾酮; 腺嘌呤核苷

## CHEMICAL CONSTITUENTS FROM THE SPROUT OF PTERIDIUM AQUILINUM VAR. LATIUSCULUM

ZHANG Fan<sup>1</sup>, LUO Shui-zhong<sup>2</sup>, GAO Bao-chun<sup>1</sup>, DING Li-sheng<sup>1\*</sup>

(1. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Department of Bioengineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract** Nine compounds were isolated from *Pteridium aquilinum* var. *latiusculum* by resin, normal and reverse phase silica gel column chromatography. By spectral analysis, these compounds were identified as daucosterol, trans-tiliroside, adenosine, wallichoside, inkosterone, rutin, pterosin A, ponasterone A and quercetin. Among them adenosine and inkosterone were obtained for the first time from this plant.

**Key words** *Pteridium aquilinum* var. *latiusculum*; chemical constituent; adenosine; inkosterone

蕨菜为蕨科蕨属植物蕨 (*Pteridium aquilinum* var. *latiusculum*) 的嫩苗, 作为蔬菜食用, 也具有清热利湿、消肿、安神等功效, 可用于治疗发热、痢疾、湿热黄疸、风湿性关节炎、高血压、脱肛等症<sup>[1]</sup>。我们在抗菌活性筛选中发现干蕨菜提取物对大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 和枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*) 具有抑制作用。从该植物中曾分离鉴定出蕨素和蕨苷等化学成分<sup>[1, 2]</sup>, 本文报道采用树脂及正反相硅胶色谱柱从干蕨菜中共分离纯化出 9 个化合物, 通过波谱分析将它们分别鉴定为胡萝卜苷 (1)、山奈酚-3-O-(6''-O-反-对羟基苯丙烯酰基)- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (2)、腺嘌呤核苷 (3)、蕨素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (4)、牛膝甾酮 (5)、芦丁 (6)、蕨素 A (7)、坡那甾酮 A (8) 和槲皮

素 (9)。其中 3 和 5 为首次从该种植物中分离得到。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

XRC-1 型显微熔点仪 (温度计未校正), Finnigan LCQ<sup>DECA</sup> 质谱仪, Bruker AM-400 核磁共振仪 (TMS 为内标)。薄层层析硅胶 (GF<sub>254</sub>) 和柱层析硅胶 (200 ~ 300 目) 均为青岛海洋化工厂产品, 树脂 MCI CHP-20 (75 ~ 150  $\mu$ m) 和 D101 分别为 Mitsubishi 公司和天津农药厂产品, 反相层析用 ODS (Cosmosil 75C<sub>18</sub>-OPN) 为 Nacalai Tesque 公司产品, Lobar LiChroprep RP-18 (40 ~ 68  $\mu$ m) 柱为 Merck 产品。蕨菜样品于 1999 年采自四川省金堂县, 凭证标本由中科院成都生物所高宝纯研究员鉴定。

### 1.2 提取与分离

取蕨菜干重 6 kg 粉碎。其中 3 kg 用 95% 乙醇浸泡三次, 浓缩得粗提物 290 g。MCI 树脂柱层析,

收稿日期: 2003-12-01

接受日期: 2003-12-16

\*通讯作者 Tel: 86-28-85223843; E-mail: lsding@cib.ac.cn

以甲醇-水梯度洗脱得 A 部分。A 部分 170 g 用水分散,依次以乙酸乙酯和正丁醇各萃取 3 次,浓缩分别得 45 g 和 40 g 固体。前者用硅胶柱层析,以氯仿-甲醇梯度洗脱,得到化合物 1 (25 mg) 和组分 A1, A1 再经聚酰胺柱层析,以甲醇-水梯度洗脱得到化合物 2 (11 mg)。后者用同样硅胶柱层析,以氯仿-甲醇梯度洗脱,分为 A2、A3、A4 和 A5 四个组分,各组分再用 ODS 柱层析,以甲醇-水梯度洗脱得到化合物 3 (15 mg)、4 (13 mg) 和 5 (15 mg)。

另外 3 kg 蕨菜用沸水热提三次后用 D101 大孔吸附树脂柱层析,以水洗脱后再用 95 % 乙醇洗脱得 B。B 用 MCI 树脂柱层析,以甲醇-水梯度洗脱得 B1 和 B2 两部分。B1 部分经硅胶柱层析,以氯仿-甲醇梯度洗脱,所得组分再经 RP-18 及硅胶柱层析分别得到化合物 4 (118 mg)、6 (20 mg) 和 7 (102 mg); B2 部分经硅胶柱层析,以石油醚-丙酮梯度洗脱,得到化合物 8 (80 mg) 和 9 (94 mg)。

## 2 结构鉴定

**化合物 1** 白色粉末。<sup>13</sup>C NMR 数据与胡萝卜苷 (daucosterol) 的文献值<sup>[3]</sup>吻合,样品与标准品做多种溶剂系统 TLC 展开对照,其  $R_f$  值相同。

**化合物 2** 黄色粉末,盐酸-镁粉反应呈紫红色,TLC 紫外 (254 nm) 下显黄色荧光,喷  $\text{AlCl}_3$  荧光变成黄绿色。ESIMS  $m/z$  617  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 593  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.6, 10.9, 10.2, 10.1 (each 1H, s, 5, 7, 4', 4''OH), 7.99 (2H, d,  $J = 8$  Hz, H-2', 6'), 7.37 (2H, d,  $J = 8$  Hz, H-2'', 6''), 6.84 (2H, d,  $J = 8$  Hz, H-3', 5'), 6.79 (2H, d,  $J = 8$  Hz, H-3'', 5''), 7.32, 6.11 (each 1H, d,  $J = 16$  Hz, H-7'', 8''), 5.47 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-1'), 3.52-3.11 (m, H-2''~5'), 4.26 (1H, d,  $J = 11$  Hz, H-6'a), 4.04 (1H, dd,  $J = 11, 6.3$  Hz, H-6'b)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 156.3 (C-2), 133.1 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 103.7 (C-10), 120.8 (C-1), 130.1 (C-2'), 115.7 (C-3'), 160.0 (C-4'), 115.7 (C-5'), 130.1 (C-6'), 101.0 (C-1'), 74.2 (C-2'), 76.2 (C-3'), 70.0 (C-4'), 74.1 (C-5'), 63.0 (C-6'), 124.9 (C-1''), 130.6 (C-2''), 115.1 (C-3''), 159.8 (C-4''), 115.1 (C-5''), 130.6 (C-6''), 144.6 (C-7''), 113.6 (C-8''), 166.2 (C-

9'')。根据上述数据得出该化合物为山奈酚-3-O-(6''-O-反-对羟基苯丙烯酰)- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (trans-tiliroside)<sup>[4]</sup>。

**化合物 3** 白色针晶, mp. 214 ~ 216。ES-IMS  $m/z$  268  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 266  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。<sup>13</sup>C-NMR 谱显示有 1 个核糖单元,<sup>1</sup>H-NMR 谱中  $\delta$  5.86 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz) 表明核糖为  $\beta$  构型。<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.34 (1H, s, H-2), 8.12 (1H, s, H-8), 7.36 (2H, brs, NH<sub>2</sub>), 5.86 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-1'), 3.67, 3.55 (each 1H, dd,  $J = 12, 3$  Hz, H-5'a, 5'b)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 152.3 (C-2), 149.0 (C-4), 119.3 (C-5), 156.1 (C-6), 139.8 (C-8), 87.9 (C-1), 73.4 (C-2'), 70.6 (C-3'), 85.8 (C-4'), 61.6 (C-5')。以上数据与文献<sup>[5]</sup>报道的腺嘌呤核苷 (adenosine) 吻合。

**化合物 4** 白色晶体, mp. 199 ~ 201。TLC 紫外 (254 nm) 下呈黄色荧光,硫酸显紫红色。ES-IMS  $m/z$  419  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 7.70 (1H, s, H-4), 5.04 (1H, d,  $J = 3.4$  Hz, H-3), 3.93 (2H, t,  $J = 7$  Hz, H-12), 3.09 (2H, t,  $J = 7$  Hz, H-13), 3.05 (1H, dd,  $J = 7.4, 3.4$  Hz, H-2), 2.77 (3H, s, H-11), 2.24 (3H, s, H-10), 1.58 (3H, s, H-14), 5.22 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 4.32-4.13 (2H, m, H-2'~5'), 4.58 (1H, d,  $J = 11$  Hz, H-6'a), 4.44 (1H, dd,  $J = 11, 5.2$  Hz, H-6'b)。<sup>13</sup>C NMR (pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 205.6 (s, C-1), 52.4 (d, C-2), 84.0 (d, C-3), 126.2 (d, C-4), 136.7 (s, C-5), 144.6 (s, C-6), 138.6 (s, C-7), 132.0 (s, C-8), 151.0 (s, C-9), 21.1 (q, C-10), 14.0 (q, C-11), 33.0 (t, C-12), 61.0 (t, C-13), 13.9 (q, C-14), 105.9 (d, C-1'), 75.4 (d, C-2'), 78.5 (d, C-3'), 71.6 (d, C-4'), 78.6 (d, C-5'), 62.7 (t, C-6')。NMR 数据与蕨素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (wallichoside) 的文献<sup>[6]</sup>吻合。

**化合物 5** 白色晶体, mp. 249 ~ 251, 硫酸显紫红色。ESIMS  $m/z$  503  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 479  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。<sup>1</sup>H NMR (pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 1.54 (3H, s, H-18), 1.34 (3H, s, H-21), 1.19 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, s, H-27), 1.79, 1.43 (each 1H, m, H-1a, 1b), 3.79 (1H, m, H-2), 4.20 (1H, m, H-3)。<sup>13</sup>C NMR (pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 37.9 (t, C-1), 68.0 (d, C-2), 67.9 (d, C-3), 32.4 (t, C-4), 51.4 (d, C-5), 203.5 (s, C-6), 121.6

(d, C-7), 166.0 (s, C-8), 34.3 (d, C-9), 38.6 (s, C-10), 21.0 (t, C-11), 31.6 (t, C-12), 48.0 (s, C-13), 84.1 (s, C-14), 31.9 (t, C-15), 21.4 (t, C-16), 49.9 (d, C-17), 17.8 (q, C-18), 24.3 (q, C-19), 76.7 (s, C-20), 21.5 (d, C-21), 77.1 (d, C-22), 30.1 (t, C-23), 31.6 (t, C-24), 36.6 (d, C-25), 67.2 (t, C-26), 17.7 (q, C-27)。与牛膝甾酮(inkosterone)的文献<sup>[7]</sup>报道吻合。

**化合物 6** 黄色针晶, mp. 180 ~ 181, 盐酸-镁粉反应呈紫红色, TLC 紫外(254 nm)下显黄色荧光, 喷  $\text{AlCl}_3$  荧光变成黄绿色。ESIMS  $m/z$  633  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 609  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。TLC 在多种溶剂体系展开下  $R_f$  值与芦丁(rutin)标准品一致。

**化合物 7** 白色晶体, mp. 125 ~ 126。ESIMS  $m/z$  249  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.19(1H, s, H-4), 3.75、3.51 (each 1H, d,  $J = 10.6$  Hz, H-14), 3.66(2H, t,  $J = 8$  Hz, H-13), 3.04(2H, t,  $J = 8$  Hz, H-12), 2.75、3.28 (each 1H, d,  $J = 17$  Hz, H-3a, 3b), 2.69(3H, s, H-11), 2.47(3H, s, H-10), 1.13(3H, s, H-15)。<sup>13</sup>C NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 212.8 (C-1), 52.6 (C-2), 37.5 (C-3), 126.9 (C-4), 146.2 (C-5), 136.4 (C-6), 138.7 (C-7), 133.1 (C-8), 153.9 (C-9), 21.3 (C-10), 13.9 (C-11), 32.9 (C-12), 61.7 (C-13), 68.3 (C-14), 21.3 (C-15)。以上数据与蕨素 A (pterosin A) 的文献值<sup>[8]</sup>对照吻合。

**化合物 8** 白色粉末。ESIMS  $m/z$  463  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。<sup>1</sup>H NMR (pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 6.25(1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-7), 1.79(1H, m, H-1), 1.57(3H, s, H-21), 1.22(3H, s, H-19), 1.06(3H, s, H-18), 0.81(6H, d,  $J = 6.3$  Hz, H-26, 27)。<sup>13</sup>C NMR (pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 37.1 (t, C-1), 68.0 (d, C-2), 68.0 (d, C-3), 32.4 (t, C-4), 51.4 (d, C-5), 203.4 (s, C-6), 121.7 (d, C-7), 165.9 (s, C-8), 34.5 (d, C-9), 38.7 (s, C-10), 21.1 (t, C-11), 31.8 (t, C-12), 48.1 (s, C-13), 84.2 (s, C-14), 31.7 (t, C-15), 21.4 (t, C-16), 50.0 (d, C-17), 17.7 (q, C-18), 24.5 (q, C-19), 76.7 (s, C-20), 21.6 (q, C-21), 76.7 (d, C-22), 37.9 (t, C-23), 30.2 (t, C-24), 28.2 (d, C-25), 22.4 (q, C-26), 23.3 (q, C-27)。以上

数据与坡那甾酮 A (ponasterone A)<sup>[9]</sup>吻合。

**化合物 9** 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈紫红色, 在紫外(254 nm)下呈黄色荧光, 喷  $\text{AlCl}_3$  荧光变成黄绿色。ESIMS  $m/z$  303  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 301  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。TLC 在多种溶剂体系展开下  $R_f$  值与槲皮素(quercetin)标准品一致。

### 3 讨论

文献报道和我们的研究结果均表明蕨菜的化学成分以蕨素及其苷类为主, 这类化合物既是蕨菜的特征成分, 也应是蕨菜的主要活性物质。当然, 蕨菜的生物活性也可能与黄酮、甾酮等其它化学成分有一定关系。

### 参考文献

- 1 赵守训, 黄泰康, 丁志遵等. 中药辞海, 第三卷. 北京: 中国医药科技出版社, 1997. 1443
- 2 Yoshihira K, Fukuoka M, Kuroyanagi M, et al. Chemical and toxicological studies on bracken fern, *Pteridium aquilinum* var. *latiusculum*. Introduction, extraction and fractionation of constituents, and toxicological studies including carcinogenicity tests. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26 (8): 2346-2364
- 3 王俊儒, 彭树林, 王明奎等. 大火草根部的化学成分. *植物学报*, 1999, 41 (1): 107-110
- 4 Budzianowski J, Skrzypczak L. Phenylpropanoid esters from *Lamium album* flowers. *Phytochemistry*, 1995, 38 (4): 997-1001
- 5 龚运淮. 天然有机化合物的<sup>13</sup>C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986. 453
- 6 许云龙, 马云保, 熊江. 高山金粉蕨的黄酮类成分. *云南植物研究*, 1999, 21 (3): 386-392
- 7 Hikino H, Mohri K, Hikino Y, et al. Inokosterone, an insect metamorphosing substance from *Achyranthes fauriei*. *Tetrahedron*, 1976, 32: 3015-3018
- 8 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 (第二版). 北京: 化学工业出版社, 1999. 772
- 9 Vokáč K, Buděšínský M, Harmatha J, et al. Ecdysteroid constituents of the mushroom *Tapinella panuoides*. *Phytochemistry*, 1998, 49 (7): 2109-2114