

骨碎补中的两个新酚酸类化合物

梁永红, 叶敏*, 张灵芝, 李卉芳, 韩健, 王宝荣, 果德安*

(北京大学药学院天然药物与仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

摘要: 为了研究骨碎补的化学成分, 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱等技术, 从中药骨碎补的 70% 乙醇提取物中分离得到 9 个酚酸类化合物。其结构经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、2D NMR、HR-ESI-MS 等谱学方法分别鉴定为 4, 4'-dihydroxy-3, 3'-imino-di-benzoic acid (**1**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **2**)、没食子酸 (gallic acid, **3**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **4**)、咖啡酸 [(*E*)-caffeic acid, **5**]、ethyl *trans*-3, 4-dihydroxycinnamate (**6**)、咖啡酸 4-*O*- β -D-葡萄糖苷 (caffeic acid 4-*O*- β -D-glucopyranoside, **7**)、对-香豆酸 4-*O*- β -D-葡萄糖苷 (*p*-coumaric acid 4-*O*- β -D-glucopyranoside, **8**) 和 23(*S*)-12-*O*-caffeoyl-12-hydroxyllauric acid glycerol ester (**9**)。其中, 化合物 **1** 和 **9** 为新化合物, 化合物 **3**、**4**、**6** 为首次从槲蕨属植物中分离得到。

关键词: 骨碎补; 槲蕨; 酚酸; 23(*S*)-12-*O*-caffeoyl-12-hydroxyllauric acid glycerol ester; 4, 4'-dihydroxy-3, 3'-imino-di-benzoic acid

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870 (2010) 07-0874-05

Two new phenolic acids from *Drynariae Rhizoma*

LIANG Yong-hong, YE Min*, ZHANG Ling-zhi, LI Hui-fang, HAN Jian, WANG Bao-rong, GUO De-an*

(The State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China)

Abstract: To study the chemical constituents of *Drynariae Rhizoma*, nine phenolic acids were isolated from a 70% ethanol extract by using a combination of various chromatographic techniques including column chromatography over silica gel, ODS, Sephadex LH-20, and semi-preparative HPLC. By spectroscopic techniques including ^1H NMR, ^{13}C NMR, 2D NMR, and HR-ESI-MS, these compounds were identified as 4, 4'-dihydroxy-3, 3'-imino-di-benzoic acid (**1**), protocatechuic acid (**2**), gallic acid (**3**), *p*-hydroxybenzoic acid (**4**), (*E*)-caffeic acid (**5**), ethyl *trans*-3, 4-dihydroxycinnamate (**6**), caffeic acid 4-*O*- β -D-glucopyranoside (**7**), *p*-coumaric acid 4-*O*- β -D-glucopyranoside (**8**), and 23(*S*)-12-*O*-caffeoyl-12-hydroxyllauric acid glycerol ester (**9**), separately. Among them, **1** and **9** are new compounds, and **3**, **4**, and **6** were isolated from *Drynaria* species for the first time.

Key words: *Drynariae Rhizoma*; *Drynaria fortunei*; phenolic acids; 23(*S*)-12-*O*-caffeoyl-12-hydroxyl lauric acid glycerol ester; 4, 4'-dihydroxy-3, 3'-imino-di-benzoic acid

骨碎补为水龙骨科槲蕨属植物槲蕨 *Drynaria fortunei* (Kunze.) J. Sm. 的干燥根茎, 性温, 味苦, 入肾、肝二经, 具有补肾强骨、续伤止痛的功效^[1]。用

于治疗肾虚腰痛, 耳聋、耳鸣, 牙齿松动, 跌扑闪挫, 筋骨折伤; 外用治疗斑秃、白癫风。国内外文献报道槲蕨的化学成分主要有黄酮类^[2-6]、三萜类^[7-9]及苯丙素类化合物^[10], 也有学者利用 GC-MS 分析了其挥发油成分^[11]。为了进一步寻找其生物活性成分, 作者对中药骨碎补的化学成分作了进一步的研究。采用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及半

收稿日期: 2010-01-08.

基金项目: 教育部创新团队计划 (985-2-063-112); 北京大学医学部 985 项目 (985-2-119-121).

*通讯作者 Tel / Fax: 86-10-82802700,

E-mail: yemin@bjmu.edu.cn or gda@bjmu.edu.cn

制备高效液相色谱等方法从中药骨碎补的 70%乙醇提取物中分离得到 9 个酚酸类化合物, 分别鉴定为 4, 4'-dihydroxy-3, 3'-imino-di-benzoic acid (**1**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **2**)、没食子酸 (gallic acid, **3**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **4**)、咖啡酸 [(*E*)-caffeic acid, **5**]、ethyl *trans*-3, 4-dihydroxycinnamate (**6**)、咖啡酸 4-*O*- β -D 葡萄糖苷 (caffeic acid 4-*O*- β -D-glucopyranoside, **7**)、对-香豆酸 4-*O*- β -D 葡萄糖苷 (*p*-coumaric acid 4-*O*- β -D-glucopyranoside, **8**) 和 23(*S*)-12-*O*-caffeoyl-12-hydroxyllauric acid glycerol ester (**9**)。

化合物 **1** 无色片状结晶 (甲醇), mp 293~295 °C。由 HR-ESI-MS *m/z*: 312.0477 [$M+Na$]⁺ 给出分子式为 C₁₄H₁₁NO₆, 不饱和度为 10。红外光谱显示该化合物结构中含有仲胺基 (3 391 cm⁻¹)、酚羟基 (3 300 cm⁻¹)、羧基 (1 685 cm⁻¹) 和苯环 (1 601、1 537、1 422 cm⁻¹); 紫外光谱在 234 nm 和 298 nm 处有最大吸收, 提示分子中有长共轭系统。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) (表 1) 显示有 3 个芳香质子信号: δ 7.83 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H_x)、7.44 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.4 Hz, H_B) 和 6.83 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H_A), 组成一个 ABX 系统; ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) 数据 (表 1) 显示 7 个碳原子信号, 其中 6 个芳环碳原子 (δ 152.9、132.6、124.6、123.1、118.5、115.0) 和 1 个羧基碳原子 (δ 170.4)。根据 HSQC 谱, δ 7.83 (H_x) 与 δ 118.5、7.44 (H_B) 与 δ 124.6、6.83 (H_A) 与 115.0 相关, 其他碳信号则为季碳。由高分辨质谱所确定的分子式及 ¹H NMR、¹³C NMR 数据推测该化合物为一对称结构分子, 对称单元含有 3 个取代基 (R₁、R₂ 和 R₃), 分别为一个羧基、一个羟基及一个含氮取代基 (图 1A)。在其 HMBC 谱中, 从 δ 7.83 (H_x) 出发的二键和三键氢碳相关有两种模式 (图 1A、图 1B), 其中 δ 7.83 (H_x) 与取代基上的羧基相关, 这表明羧基取代基可能为 R₁ 或 R₃; 而从 δ 7.44 (H_B) 出发的二键和三键氢碳相关只有一种模式 (图 1C), 其中 δ 7.44 (H_B) 也与取代基上的羧基相关; 以上相关数据表明, 取代基 R₃ 为羧基。同样, 从 δ 7.83 (H_x) 出发的二键和三键相关中, δ 7.83 (H_x) 与连氧芳碳

δ 152.9 相关; 而从 δ 7.44 (H_B) 出发的二键和三键相关中, δ 7.44 (H_B) 也与连氧芳碳 δ 152.9 相关; 以上相关数据表明, 取代基 R₂ 为羟基。根据以上数据推定 R₁ 为含氮取代基, 从而最终推定化合物 **1** 的结构如图 1D 所示, 为一个新的亚胺类化合物, 命名为 4, 4'-dihydroxy-3, 3'-imino-di-benzoic acid。

Table 1 ¹H and ¹³C NMR spectral data for compound **1** (CD₃OD, *J* in Hz)

No.	δ_H	δ_C	HMBC
1	—	123.1	
2	7.83 (1H, d, <i>J</i> = 1.8, H-2)	118.5	C-1, 3, 4, 6, 7
3	—	132.6	
4	—	152.9	
5	6.83 (1H, d, <i>J</i> = 8.4, H-5)	115.0	C-1, 3, 4, 6
6	7.44 (1H, dd, <i>J</i> = 1.8, 8.4, H-6)	124.6	C-1, 2, 4, 5, 7
7	—	170.4	
1'	—	123.1	
2'	7.83 (1H, d, <i>J</i> = 1.8, H-2')	118.5	C-1', 3', 4', 6', 7'
3'	—	132.6	
4'	—	152.9	
5'	6.83 (1H, d, <i>J</i> = 8.4, H-5')	115.0	C-1', 3', 4', 6'
6'	7.44 (1H, dd, <i>J</i> = 1.8, 8.4, H-6')	124.6	C-1', 2', 4', 5', 7'
7'	—	170.4	

化合物 **9** 白色无定形粉末 (甲醇), mp 102~104 °C。由 HR-ESI-MS *m/z*: 475.229 2 [$M+Na$]⁺ 给出分子式为 C₂₄H₃₆O₈, 不饱和度为 7。红外光谱显示该化合物结构中含有羟基 (3 372 cm⁻¹)、亚甲基 (2 924、2 851 cm⁻¹)、酯羰基 (1 709 cm⁻¹)、烯基 (1 617 cm⁻¹) 和苯环 (1 600、1 449 cm⁻¹)。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) 数据 (表 2) 显示, 在低场区有 3 个芳氢信号: δ 7.04 (1H, d, *J* = 1.8 Hz)、6.99 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.0 Hz) 和 6.75 (1H, d, *J* = 8.0 Hz) 组成一个 ABX 系统; 有两个烯氢信号: δ 7.45 (1H, d, *J* = 16 Hz) 和 6.24 (1H, d, *J* = 16 Hz), 组成一个反式双键系统, 提示该化合物可能含有反式咖啡酰基, 并通过 HSQC 和 HMBC 谱得以证实。在 δ 3.0~4.5 之间有 5 组氢信号: 4.09 (2H, t, *J* = 7.0 Hz)、4.03 (1H, dd, *J* = 4.5, 11.0 Hz)、3.89 (1H, dd, *J* = 6.5, 11.0 Hz)、3.60~3.64 (1H, m) 和 3.32~

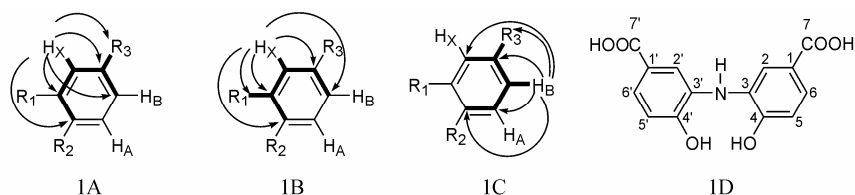


Figure 1 Structure and selected key HMBC of compound **1**

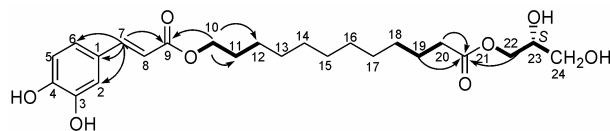
Table 2 ^1H and ^{13}C NMR spectral data for compound **9** (DMSO- d_6 , J in Hz)

No.	δ_{C}	δ_{H}
1	125.4	-
2	114.7	7.04 (1H, d, $J = 1.8$)
3	145.6	-
4	148.5	-
5	115.7	6.75 (1H, d, $J = 8.0$)
6	121.3	6.99 (1H, dd, $J = 1.8, 8.0$)
7	145.0	7.45 (1H, d, $J = 16$)
8	113.9	6.24 (1H, d, $J = 16$)
9	166.6	-
10	63.7	4.09 (2H, t, $J = 7.0$)
11	28.2	1.58-1.62 (2H, m)
12	25.4	1.28-1.32 (2H, m)
13	28.6	1.25 (br s, overlap)
14	28.7	1.25 (br s, overlap)
15	28.9	1.25 (br s, overlap)
16	28.9	1.25 (br s, overlap)
17	28.8	1.25 (br s, overlap)
18	28.4	1.25 (br s, overlap)
19	24.4	1.40-1.50 (2H, m)
20	33.5	2.28 (2H, t, $J = 7.0$)
21	172.9	-
22	65.4	4.03 (1H, dd, $J = 4.5, 11.0$) 3.89 (1H, dd, $J = 6.5, 11.0$)
23	69.3	3.60-3.64 (1H, m)
24	62.6	3.32-3.35 (2H, m)

3.35 (2H, m) 都为连氧碳上的氢。在 δ 1.28~2.3 之间有 4 组氢信号: 2.28 (2H, t, $J = 7.0$ Hz)、1.58~1.62 (2H, m)、1.40~1.50 (2H, m) 和 1.28~1.32 (2H, m)。此外, 在 δ 1.25 (14H, br s) 有强吸收峰提示该化合物中有一化学位移一致的 6 碳脂肪链^[12]。该化合物的 ^1H - ^1H COSY 谱中, δ 4.03 (1H, dd, $J = 4.5, 11.0$ Hz, H_a -22)、3.89 (1H, dd, $J = 6.5, 11.0$ Hz, H_b -22)、3.60~3.64 (1H, m, H-23) 和 3.32~3.35 (2H, m, H-24) 组成一个偶合系统, 结合 HSQC 谱可知其为 - $\text{OCH}_2\text{CHOH-CH}_2\text{OH}$ 片断, 如图 2 中黑色粗线所示; 同样, δ 2.28 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-20), 1.40~1.50 (2H, m, H-19) 和 1.25 (H-18) 组成一个偶合系统, 结合 HSQC 谱可知其为 - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -片断, 如图 2 中黑色粗线所示; δ 4.09 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-10), 1.58~1.62 (2H, m, H-11), 1.28~1.32 (2H, m, H-12) 和 1.25 (H-13) 组成另一个偶合系统, 结合 HSQC 谱可知其为 - $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -片断, 如图 2 中黑色粗线所示。在 HMBC 谱中, 反式烯氢 δ 7.45 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7) 与 δ 166.6 (C-9)、121.3 (C-6) 及 114.7 (C-2) 相关, 而 δ 4.09 (2H, t, $J = 7.0$ Hz,

H-10) 与 δ 166.6 (C-9) 相关, 表明 - $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - 与咖啡酰基以酯键相连; δ 2.28 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-20) 和 1.40~1.50 (2H, m, H-19) 都与 δ 172.9 (C-21) 相关, 而 δ 4.03 (1H, dd, $J = 4.5, 11.0$ Hz, H_a -22) 和 3.89 (1H, dd, $J = 6.5, 11.0$ Hz, H_b -22) 都与 δ 172.9 (C-21) 相关, 则这两个片断可连接成 - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{COOCH}_2\text{CHOH-CH}_2\text{OH}$ 。于是剩下的包含于 δ 1.25 中的亚甲基信号连于这两个片断之间。根据以上数据分析该化合物的平面结构鉴定为 12-*O*-咖啡酰基-12-羟基十二烷酸甘油酯 (12-*O*-caffeoyl-12-hydroxyl-lauric acid glycerol ester)。

化合物 **9** 只有 C-23 一个手性中心且旋光值为 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -4.0$ (c 0.2, MeOH), 而其类似化合物 *L*-glyceraldehyde (*S*) 的旋光值为 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -9.2$ (c 0.2, H_2O)^[13], 因此推断化合物 **9** 的 23 位碳也为 *S* 构型, 从而将化合物 **9** 最终鉴定为 23(*S*)-12-*O*-caffeoyl-12-hydroxyl-lauric acid glycerol ester。

**Figure 2** The key correlations in HMBC and ^1H - ^1H COSY of compound **9**

实验部分

1 药材、试剂与仪器

熔点测定采用 VEB Wagetechnik Rapido PHMK 型显微熔点测定仪 (温度未校正); 红外光谱采用 KBr 压片法在 Nicolet NEXUS-470 红外光谱仪上测定; 核磁共振谱测定采用 Bruker Avance III 400、INOVA-500 及 Varian VNS 600 型核磁共振仪测定 (TMS 作内标); 高分辨质谱由 Bruker APEX IV 7.0T 型质谱仪测定; 旋光值用 Perkin-Elmer 243B polarimeter 旋光仪测定; 半制备型 HPLC 用 Alltech 公司 Alltech 426 HPLC Pump, LINEAR UVis 200 Dectector 和 Zorbax SB-C₁₈ (9.4 mm × 25 cm) 柱。柱色谱用硅胶 (100~200 目, 200~300 目) 及薄层用硅胶 (GF₂₅₄) 购自青岛海洋化工厂。ODS (40~75 μm) 为 YMC 产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 大孔树脂 (HP-20) 购自北京慧德易科技有限公司。常规试剂均为分析纯。

骨碎补购自中国药材集团公司, 产地为广东, 由北京大学药学院果德安教授鉴定为水龙骨科槲蕨属植物槲蕨 *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm. 的干燥根茎,

样品标本保存于北京大学药学院生药学生物技术研究室。

2 提取与分离

骨碎补药材粗粉 12 kg, 用 70%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 减压回收溶剂得浸膏 2 980 g。所得浸膏用去离子水进行分散, 依次用石油醚、乙酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 将得到的乙酸乙酯提取物 121 g 进行硅胶柱色谱分离, 以不同体积比例的氯仿-甲醇梯度洗脱, 再反复运用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 及 HPLC 等色谱方法分离纯化, 得到化合物 **1** (30.2 mg)、**2** (38.8 mg)、**3** (36.9 mg)、**4** (100 mg)、**5** (258 mg)、**6** (8 mg) 和 **9** (14.1 mg); 将正丁醇部分 224 g 进行大孔树脂柱色谱分离, 采用乙醇 (0%, 10%, 30%, 50%, 70%, 95%) 梯度洗脱, 再反复运用 Sephadex LH-20、ODS 柱色谱及半制备 HPLC 等色谱方法分离纯化, 得到化合物 **7** (15 mg) 和 **8** (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色片状结晶 (甲醇); mp 293~295 °C; UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ): 234 (3.54), 248 (3.48), 254 (3.35), 298 (3.28) nm; IR (KBr) ν_{\max} : 3 391, 3 300, 1 685, 1 601, 1 537, 1 422 cm^{-1} ; HR-ESI-MS m/z : 312.047 7 [M+Na]⁺ (calcd. for C₁₄H₁₁NO₆Na, 312.047 9)。¹H NMR、¹³C NMR 数据见表 1。

化合物 2 无色针状结晶 (甲醇), ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.32 (1H, br s, -COOH), 9.54 (1H, br s, 4-OH), 9.49 (1H, br s, 3-OH), 7.37 (1H, s, H-2), 7.29 (1H, dd, $J = 1.8, 8.4$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5)。¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 121.7 (C-1), 115.2 (C-2), 144.9 (C-3), 150.0 (C-4), 116.6 (C-5), 121.9 (C-6), 167.3 (C-7)。以上数据与文献^[14, 15]报道的原儿茶酸的波谱数据相一致, 故鉴定其为原儿茶酸。

化合物 3 灰白色无定形粉末 (甲醇), ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.99 (2H, s, H-2,6)。¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 122.0 (C-1), 110.3 (C-2, 6), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 170.4 (C-7)。以上数据与文献^[16]报道相一致, 鉴定其为没食子酸。

化合物 4 浅棕色方晶 (甲醇), ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.42 (1H, br s, 7-COOH), 10.22 (1H, br s, 4-OH), 7.80 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3,5), 6.82 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2, 6)。¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 121.4 (C-1), 131.5 (C-2, 6), 115.1 (C-3, 5), 161.6 (C-4), 167.2 (C-7)。以上数据与文献^[17]报道基本一致, 鉴定其为对羟基苯甲酸。

化合物 5 黄白色砂晶 (甲醇)。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.47 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 6.98 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.87 (1H, dd, $J = 1.8, 8.4$ Hz, H-6), 6.72 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.16 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8)。¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 127.1 (C-1), 115.5 (C-2), 146.8 (C-3), 149.5 (C-4), 116.5 (C-5), 122.9 (C-6), 147.1 (C-7), 115.1 (C-8), 171.0 (C-9)。以上数据与文献^[14, 18]报道基本一致, 鉴定其为反式咖啡酸。

化合物 6 灰白色无定形粉末 (甲醇)。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.53 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 7.04 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, $J = 1.8, 8.4$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.24 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 4.21 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 1.30 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2')。¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 127.7 (C-1), 115.3 (C-2), 146.8 (C-3), 149.6 (C-4), 116.5 (C-5), 122.9 (C-6), 144.5 (C-7), 115.1 (C-8), 169.3 (C-9), 61.4 (C-1'), 14.6 (C-2')。以上数据与文献^[19]报道相一致, 鉴定其为反式咖啡酸乙酯。

化合物 7 灰白色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性。¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.54 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.19 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.09 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.03 (1H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-6), 6.30 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 4.84 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, $J = 1.6, 12.0$ Hz, H_a-6'), 3.71 (1H, dd, $J = 5.2, 12.0$ Hz, H_b-6'), 3.40~3.55 (4H, overlap, H-2', H-3', H-4', H-5')。¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 131.2 (C-1), 115.9 (C-2), 148.5 (C-3), 148.8 (C-4), 118.1 (C-5), 122.1 (C-6), 146.2 (C-7), 117.7 (C-8), 170.6 (C-9), 103.5 (C-1'), 74.8 (C-2'), 77.5 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.4 (C-6')。以上数据与文献^[10]报道相一致, 鉴定其为咖啡酸 4-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 8 白色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.64 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2,6), 7.55 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.04 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3,5), 6.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 4.93 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.44~3.70 (2H, m, H-6'), 3.13~3.35 (4H, overlap, H-2', H-3', H-4', H-5')。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 128.0 (C-1), 129.8 (C-2, 6), 116.4 (C-3, 5), 158.9 (C-4), 143.5 (C-7), 117.2 (C-8), 167.9 (C-9), 100.0 (C-1'), 73.2 (C-2'), 76.6 (C-3'), 69.6 (C-4'), 77.1 (C-5'), 60.6 (C-6')。以上数据与文献^[10]报道相一致, 鉴定其为对-香豆酸 4-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 9 白色无定形粉末 (甲醇); mp 102~104 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -4.0$ (c 0.2, MeOH); UV (MeOH) λ_{\max}

(log ϵ): 218 (3.85), 244 (3.69), 295 (3.75), 329 (3.91) nm; IR (KBr) ν_{\max} : 3 372, 2 924, 2 851, 1 709, 1 617, 1 600, 1 449 cm^{-1} ; HR-ESI-MS m/z : 475.229 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Na}$, 475.230 2). ^1H NMR、 ^{13}C NMR 数据见表 2。

References

- [1] China Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典) [S]. Vol I. 2005 ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 179.
- [2] Chang EJ, Lee WJ, Cho SH, et al. Proliferative effects of flavan-3-ols and propylargenonidins from rhizomes of *Drynaria fortunei* on MCF-7 and osteoblastic cells [J]. Arch Pharm Res, 2003, 26: 620–630.
- [3] Wu XA, Zhao YM. Isolation and identification of chemical compounds from *Drynaria fortunei* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2005, 30: 443–444.
- [4] Wang XL, Wang NL, Zhang Y, et al. Effects of eleven flavonoids from the osteoprotective fraction of *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm. on osteoblastic proliferation using an osteoblast-like cell line [J]. Chem Pharm Bull, 2008, 56: 46–51.
- [5] Li FM, Meng F, Xiong Z, et al. Stimulative activity of *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm. extracts and two of its flavonoids on the proliferation of osteoblastic like cells [J]. Pharmazie, 2006, 61: 962–965.
- [6] Gao Y, Wang XL, Wang NL, et al. Chemical constituents from *Drynaria fortunei* [J]. Chin J Med Chem (中国药物化学杂志), 2008, 18: 284–287.
- [7] Tanaka Y, Tohara K, Terasawa K, et al. Pharmacognostical studies on Ku-tsui-po. II. [J]. Shoyakugaku Zasshi, 1978, 32: 260–266.
- [8] Zhou TS, Zhou RH. Liposoluble components from the rhizomes of Fortune's *Drynaria* (*Drynaria fortunei*) [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 1994, 25: 175–178.
- [9] Liu ZL, Lu AP, Zhang QH, et al. Research on petroleum ether extract of Rhizoma *Drynariae fortunei* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 1999, 24: 222–223.
- [10] Wang XL, Wang NL, Huang WX, et al. Phenylpropanoids compounds isolated from *Drynaria fortunei* and their proliferation effects on UMR 106 cell [J]. J Shenyang Pharm Univ (沈阳药科大学学报), 2008, 25: 24–29.
- [11] Liu ZL, Zhang L, Zhang QH, et al. Analysis of volatile oil constituents from *Drynaria fortunei* [J]. J Chin Med Mater (中药材), 1998, 21: 135–136.
- [12] Tringali C, Spatafora C, Longo OD. Bioactive constituents of the bark of *Parkia biglobosa*. [J]. Fitoterapia, 2000, 71: 118–125.
- [13] Lamble HJ, Danson MJ, Hough DW, et al. Engineering stereocontrol into an aldolase-catalyzed reaction [J]. Chem Commun, 2005, 1: 124–126.
- [14] Flamini G, Antognoli E, Morelli I. Two flavonoids and other compounds from the aerial parts of *Centaurea bracteata* from Italy [J]. Phytochemistry, 2001, 57: 559–564.
- [15] Ma HY, Yang L, Zhang M, et al. A new compound from *Senecio cannabifolius* var *integrifolius* [J]. Acta Pharm Sin (药 学 学 报), 2008, 43: 626–629.
- [16] Wei WX, Pan YJ, Chen YZ, et al. Carboxylic acids from *Phyllanthus urinaria* [J]. Chem Nat Compd, 2005, 40: 17–21.
- [17] Zhang LX, Xue F, Tang MJ. Isolation and identification of several chemical constituents in sponge *Tedania* sp. [J]. Chin J Mar Drugs (中国海洋药物杂志), 2008, 27: 15–17.
- [18] Wang LL, Kong WX, Yuan Z. A new 8-*O*-4' neolignan from *Glehnia littoralis* [J]. Acta Pharm Sin (药 学 学 报), 2008, 43: 1036–1039.
- [19] Kisiel W, Zielinska K. Sesquiterpenoids and phenolics from *Lactuca perennis* [J]. Fitoterapia, 2000, 71: 86–87.