



阔带凤丫蕨倍半萜类化学成分研究

陈云飞¹, 刘守金^{1*}, 王飞²

(1. 安徽中医学院药学院 安徽省现代中药重点实验室, 安徽 合肥 230031;
2. 云南西力生物技术有限公司, 云南 昆明 650204)

[摘要] 目的:研究阔带凤丫蕨的化学成分。方法:采用色谱法进行分离,根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果:分离得到15个化合物,包括10个倍半萜类化合物,分别是(3*S*)-蕨苷D(**1**),表蕨素L(**2**),蕨素D(**3**),金粉蕨亭(**4**),蕨素Z(**5**),onitisin(**6**),onitisin-glucopyranoside(**7**),onitin-15-*O*- β -*D*-glucopyranoside(**8**),(2*S*,3*R*)-pterodin-L-2'-*O*- β -*D*-glucopyranoside(**9**),(3*R*)-pterodin D-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside(**10**),其他化合物分别是尿嘧啶(uracil,**11**),3,4-二羟基苯甲醛(3,4-dihydroxybenzaldehyde,**12**),5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde,**13**), β -谷甾醇(β -sitosterol,**14**),胡萝卜苷(daucosterol,**15**)。结论:以上15个化合物均为首次从阔带凤丫蕨中分离得到,其中9个化合物首次从凤丫蕨属中得到。

[关键词] 阔带凤丫蕨;化学成分;倍半萜

阔带凤丫蕨 *Coniogramme maxima* Ching et Shing为裸子蕨科 Hemionitidaceae 凤丫蕨属 *Coniogramme* 植物,主要分布在四川,云南,湖南^[1],其根茎在民间作为凤丫蕨药用,主要用于治疗跌打损伤,风湿痹痛等。凤丫蕨属的化学成分研究报道较少,早在1980年 Murakami 等从凤丫蕨 *C. japonica* (Thunb.) Diels 中得到1*H*-萜-1-酮型结构的倍半萜,分别是 pterodin D, epi-pterodin L, pterodin X, pterodin Y^[2]。1982年 Hatanaka 等从普通凤丫蕨 *C. intermedia* Hieron. 中得到了1个新的氨基酸 *E*-2(*S*)-amino-3-methyl-3-pentenoic acid^[3]。陈佳佳等从凤丫蕨根茎分离得到20个化合物,其中1个1*H*-萜-1-酮型结构的倍半萜 onitisin^[4]和1个新化合物丁基-2-甲酰基-5-丁氧甲基-1*H*-吡啶-1-丁酯^[5]。本文对阔带凤丫蕨根茎进行化学成分研究,从中分离得到15个化合物,分别是(3*S*)-蕨苷D(**1**),表蕨素L(**2**),蕨素D(**3**),金粉蕨亭(**4**),蕨素Z(**5**),onitisin(**6**),onitisin-glucopyranoside(**7**),onitin-15-*O*- β -*D*-glucopyranoside(**8**),(2*S*,3*R*)-pterodin-L-2'-*O*- β -*D*-glucopyranoside(**9**),(3*R*)-pterodin D-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside(**10**)。其他化合物分别是尿嘧啶(uracil,**11**),3,4-二羟基苯甲醛(3,4-dihydroxybenzaldehyde,**12**),5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl-2-furan-

carboxaldehyde,**13**), β -谷甾醇(β -sitosterol,**14**),胡萝卜苷(daucosterol,**15**)。以上15个化合物均为首次从阔带凤丫蕨中分离得到,其中化合物**1**,**4**~**11**为首次从凤丫蕨属中得到。从该种中分离得到的10个倍半萜化合物,主要为1*H*-萜-1-酮结构类型的倍半萜,与该属凤丫蕨及其近缘属凤尾蕨属 *Pteris* 中植物所含的倍半萜类化合物的结构类型相似。

1 材料

Bruker AM-400MHz 和 Bruker DRX-500MHz 核磁共振谱仪(TMS为内标);Finnigan-MAT 90型质谱仪测定;Büchi中压制备色谱系统(MPLC)Agilent 1200型高效液相色谱仪,ZORBAX SB-C₁₈色谱柱;旋转蒸发器(郑州长城科工贸有限公司);电热恒温水浴锅(上海医疗器械五厂);SHB-3循环式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);ZF-2型三用紫外仪(上海安亭电子仪器厂)。

柱色谱硅胶(80~100,200~300目,青岛海洋化工厂),薄层硅胶GF254板(青岛海洋化工厂),Sephadex LH-20(瑞典Amersham Biosciences公司),RP-18(40~63 μ m,德国Merk公司);MCI GEL(CHP 20P,日本三菱化学公司)。试剂均为分析纯。

阔带凤丫蕨在2010年7—10月采于四川松潘县白羊乡,原植物由安徽中医学院中药教研室刘守金教授鉴定为裸子蕨科植物阔带凤丫蕨 *C. maxima*。

2 提取分离

阔带凤丫蕨根茎粗粉(7.5 kg)依次用90%和

[稿件编号] 20110930007

[通信作者] *刘守金, Tel: (0551) 5169306, E-mail: shjinliu@sina.com



50%乙醇回流提取3次,提取时间分别为3,2,1 h,趁热过滤,合并2部分滤液,减压浓缩得浸膏1 356 g,浸膏加水制成混悬液依次用石油醚,乙酸乙酯,正丁醇萃取,减压浓缩,分别得到石油醚部分125 g,乙酸乙酯部分69 g,正丁醇260 g。

乙酸乙酯部分经正相硅胶柱,用氯仿-甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱,用薄层色谱检测,合并共得7个部分(A~G)。C部分经MCI用甲醇和丙酮洗脱,得到C1和C2 2个流分,C1经过反复重结晶得到化合物**14**(70 mg),C2通过反相中压用甲醇-水(3:7,5:5)和凝胶色谱柱甲醇洗脱得到化合物**4**(4 mg)和化合物**5**(18 mg)。D部分经MCI用甲醇洗脱,再通过反相中压甲醇-水(2:8,3:7,5:5)洗脱和凝胶色谱柱甲醇洗脱得到化合物**3**(22 mg)和**12**(25 mg)。E部分经MCI用甲醇和丙酮洗脱,得流分E1和E2,E1再经凝胶色谱柱氯仿-甲醇洗脱得到化合物**15**(50 mg),E2通过反相中压系统用甲醇-水(1:9,2:8,25:75)洗脱和凝胶色谱柱甲醇洗脱得到化合物**6**(65 mg),**7**(14 mg),**8**(15 mg)。F部分经反相中压用甲醇-水(1:9~4:6)梯度洗脱得流分F1和F2,F1经反相中压用甲醇-水(3:7)和凝胶色谱柱甲醇洗脱得到化合物**1**(60 mg),F2经反相中压系统用甲醇-水(2:8)和凝胶色谱柱甲醇洗脱得到化合物**2**(50 mg)。

正丁醇部分经正相硅胶色谱柱氯仿-甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱,用薄层色谱检测,共得8个部分(A~H)。D部分经MCI用甲醇洗脱后,再经过反相中压用甲醇-水(1:9~4:6)梯度洗脱得流分D1和D2,其中D2经正相硅胶柱用氯仿-甲醇(50:1)得到化合物**13**(50 mg)和**11**(8 mg)。E部分经反相中压用甲醇-水(1:9~5:5)梯度洗脱得流分E1,E2和E3,其中E2再通过正相硅胶用氯仿-甲醇(8:1),反相中压甲醇-水(2:8)和凝胶色谱柱甲醇洗脱得到化合物**10**(12 mg)。F部分经反相中压用甲醇-水(1:9~5:5)梯度洗脱得流分F1和F2,F1经反相中压(甲醇-水,25:75)和凝胶色谱柱甲醇洗脱得到化合物**8**(200 mg),F2经反相中压系统(甲醇-水,2:8)和反复凝胶色谱柱甲醇洗脱得到化合物**9**(50 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1** $C_{21}H_{30}O_8$;油状物;UV λ_{max} 217,260, 305 nm;EI-MS m/z 410 ($M^{+ \cdot}$); 1H -NMR (CD_3OD ,

400 MHz) δ : 1.03 (3H, s, H-10), 1.17 (3H, s, H-11), 2.49 (3H, s, H-12), 2.65 (3H, s, H-15), 3.12 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-13), 4.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.73 (1H, s, H-3), 7.34 (1H, s, H-4), 3.63-3.67 (2H, m, H-14 α , 6' α), 3.83 ~ 3.90 (2H, m, H-14 β , 6' β); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 212.6 (C-1), 151.3 (C-9), 146.6 (C-5), 137.2 (C-7), 136.8 (C-6), 130.7 (C-8), 126.1 (C-4), 71.1 (C-3), 69.0 (C-14), 55.7 (C-2), 30.2 (C-13), 24.1 (C-15), 20.2 (C-12), 13.3 (C-10 或 C-11), 13.1 (C-11 或 C-10), 102.5 (C-1'), 77.8 (C-3'), 76.9 (C-5'), 74.3 (C-2'), 70.5 (C-4'), 62.2 (C-6')。以上数据与文献[6-7]报道基本一致,确定该化合物为(3S)-蕨苷D。

化合物**2** $C_{15}H_{20}O_4$;油状物;UV λ_{max} 218,263, 305 nm;EI-MS m/z 264 ($M^{+ \cdot}$); 1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 0.95 (3H, s, H-11), 2.48 (3H, s, H-12), 2.65 (3H, s, H-15), 3.01 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-13), 3.81 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-10 α), 3.56 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-10 β), 3.61 (2H, t, $J = 7.9$ Hz, H-14), 5.20 (1H, s, H-3), 7.39 (1H, s, H-4); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 210.0 (C-1), 154.9 (C-9), 146.3 (C-5), 138.1 (C-7), 138.0 (C-6), 132.1 (C-8), 126.1 (C-4), 72.0 (C-3), 66.2 (C-10), 61.5 (C-14), 57.8 (C-2), 33.0 (C-13), 21.4 (C-15), 16.1 (C-12), 14.1 (C-11)。以上数据与文献[7]报道数据基本一致,确定化合物为表蕨素L。

化合物**3** $C_{15}H_{20}O_3$;油状物;UV λ_{max} 218,263, 305 nm;EI-MS m/z 248 ($M^{+ \cdot}$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 1.06 (3H, s, H-11), 1.18 (3H, s, H-10), 2.43 (3H, s, H-12), 2.61 (3H, s, H-15), 2.98 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-13), 3.67 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-14), 4.74 (1H, s, H-3), 7.32 (1H, s, H-4); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 209.1 (C-1), 152.9 (C-9), 144.2 (C-5), 136.9 (C-7), 135.2 (C-6), 128.5 (C-8), 124.1 (C-4), 74.3 (C-3), 59.1 (C-14), 51.8 (C-2), 32.3 (C-13), 23.4 (C-15), 21.0 (C-12), 20.6 (C-10 或 C-11), 14.1 (C-11 或 C-10)。以上数据与文献[7]报道数据基本一致,确定化合物为蕨素D。

化合物**4** $C_{15}H_{20}O_3$;白色粉末;UV λ_{max} 215, 229, 270, 323 nm;EI-MS m/z 248 ($M^{+ \cdot}$); 1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 1.16 (6H, s, H-10, H-11), 2.31 (3H, s, H-12), 2.56 (3H, s, H-15), 2.79 (2H, s,



H-3); 2.97 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-13); 3.57 (2H, t, $J = 8$ Hz, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 214.7 (C-1), 151.4 (C-4), 138.5 (C-6), 137.8 (C-8), 132.5 (C-7), 131.9 (C-5), 130.1 (C-9), 61.8 (C-14), 46.6 (C-2), 36.0 (C-3), 33.4 (C-13), 26.0 (C-12), 26.0 (C-15), 13.0 (C-10 或 C-11), 13.3 (C-10 或 C-11)。以上数据与文献[8]报道数据基本一致, 确定化合物为金粉蕨亭。

化合物5 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$; 油状物; UV λ_{max} 218, 260, 305 nm; EI-MS m/z 232 ($\text{M}^{+\cdot}$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 1.15 (6H, s, H-10, H-11), 2.43 (3H, s, H-12), 2.63 (3H, s, H-15), 2.86 (2H, s, H-3), 2.98 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-13), 3.60 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-14), 7.13 (1H, s, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 218.1 (C-1), 152.4 (C-9), 147.5 (C-6), 143.3 (C-8), 137.5 (C-7), 131.9 (C-4), 130.1 (C-9), 61.8 (C-14), 45.6 (C-2), 41.5 (C-3), 31.4 (C-13), 25.5 (C-12), 25.5 (C-15), 19.6 (C-10 或 C-11), 17.8 (C-10 或 C-11)。以上数据与文献[9]报道数据基本一致, 确定化合物为蕨素Z。

化合物6 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$; 油状物; UV λ_{max} 215, 230, 272, 325 nm; EI-MS m/z 264 ($\text{M}^{+\cdot}$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 1.09 (3H, s, H-10), 2.30 (3H, s, H-12), 2.56 (3H, s, H-15), 2.65 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-3 α), 3.14 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-3 β), 2.97 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-13), 3.56 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-14), 3.46 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-11 α), 3.70 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-11 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 210.2 (C-1), 150.8 (C-4), 139.2 (C-6), 138.0 (C-8), 130.3 (C-7), 129.9 (C-5), 128.7 (C-9), 66.9 (C-14), 64.1 (C-11), 49.4 (C-2), 34.5 (C-3), 30.4 (C-13), 25.3 (C-12), 25.3 (C-15), 13.3 (C-10)。以上数据与文献[10]报道数据基本一致, 确定化合物为 onitisin。

化合物7 $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_9$; 油状物; UV λ_{max} 213, 228, 272, 323 nm; EI-MS m/z 426 ($\text{M}^{+\cdot}$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 1.03 (3H, s, H-10), 2.26 (3H, s, H-12), 2.51 (3H, s, H-15), 2.60 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-3 α), 3.10 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-3 β), 3.03 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-13), 3.41 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-11 α), 3.64 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-11 β), 4.26 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.60 (2H, m, H-6' α ,

14 α), 3.80 (2H, m, H-6' β , 14 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 213.1 (C-1), 151.3 (C-4), 139.8 (C-6), 137.2 (C-8), 133.1 (C-7), 132.4 (C-5), 129.9 (C-9), 69.2 (C-14), 68.2 (C-11), 52.5 (C-2), 34.5 (C-3), 30.5 (C-13), 21.4 (C-12), 21.4 (C-15), 13.3 (C-10), 104.3 (C-1'), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.5 (C-4'), 62.5 (C-6')。以上数据与文献[10-11]报道数据基本一致, 确定化合物为 onitisin-glucopyranoside。

化合物8 $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_8$; UV λ_{max} 213, 229, 271, 323 nm; EI-MS m/z 410 ($\text{M}^{+\cdot}$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 1.13 (6H, s, H-10, H-11); 2.29 (3H, s, H-12); 2.54 (3H, s, H-15); 2.77 (2H, s, H-3); 3.05 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-13), 3.60 ~ 3.63 (1H, m, H-14 α), 3.82 (1H, br d, H-14 β), 3.66 (1H, dd, $J = 10.6, 5.0$ Hz, H-6' α), 3.85 (1H, dd, $J = 10.6, 2.0$ Hz, H-6' β), 4.30 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 214.7 (C-1), 151.3 (C-4), 138.6 (C-6), 137.4 (C-8), 132.5 (C-7), 131.8 (C-5), 130.2 (C-9), 104.3 (C-1'), 78.0 (C-3'), 77.8 (C-2'), 75.0 (C-4'), 71.4 (C-5'), 69.2 (C-14), 62.5 (C-6'), 46.5 (C-2), 39.5 (C-3), 30.5 (C-13), 25.9 (C-12), 25.9 (C-15), 13.3 (C-10 或 C-11), 13.0 (C-10 或 C-11)。以上数据与文献[12]报道数据基本一致, 确定化合物为 (3R)-onitin-15-O- β -D-glucopyranoside。

化合物9 $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_9$; 油状物; UV λ_{max} 219, 262, 310 nm; EI-MS m/z 426 ($\text{M}^{+\cdot}$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 0.94 (3H, s, H-11), 2.49 (3H, s, H-12), 2.66 (3H, s, H-15), 3.12 (2H, t, $J = 8$ Hz, H-13), 3.56 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-10 α), 3.81 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-10 β), 3.63 ~ 3.66 (2H, m, H-14 α , 6' α), 3.82 ~ 3.85 (2H, m, H-14 β , 6' β); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 206.3 (C-1), 152.7 (C-9), 144.2 (C-5), 138.1 (C-7), 135.7 (C-6), 130.2 (C-8), 124.1 (C-4), 74.3 (C-3), 64.8 (C-10), 60.2 (C-14), 56.5 (C-2), 31.3 (C-13), 20.4 (C-15), 17.8 (C-12), 13.0 (C-11), 104.9 (C-1'), 77.9 (C-3'), 77.2 (C-5'), 74.8 (C-2'), 70.7 (C-4'), 61.6 (C-6')。以上数据与文献[7, 13]报道数据基本一致, 确定化合物为 (2S, 3R)-pterisin L-2'-O- β -D-glucopyranoside。

化合物10 $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_8$; 油状物; UV λ_{max} (MeOH)



219, 259, 320 nm; EI-MS m/z 410 ($M^{+ \cdot}$); $^1\text{H-NMR}$ (Pyr- d_5 , 500 MHz) δ : 1.38 (3H, s, H-11), 1.57 (3H, s, H-10), 2.26 (3H, s, H-12), 2.81 (3H, s, H-15), 3.09 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-13), 3.90 ~ 4.62 (8H, m), 5.10 (1H, s, H-3), 5.15 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 7.85 (1H, s, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (Pyr- d_5 , 100 MHz) δ : 207.6 (C-1), 151.3 (C-9), 144.3 (C-5), 138.0 (C-7), 136.8 (C-6), 130.9 (C-8), 125.8 (C-4), 105.6 (C-1'), 84.7 (C-3), 78.5 (C-3'), 78.2 (C-5'), 75.2 (C-2'), 72.1 (C-4'), 63.7 (C-14), 61.6 (C-6'), 52.7 (C-2), 34.1 (C-13), 23.1 (C-15), 22.8 (C-12), 20.3 (C-11 或 C-10), 14.4 (C-10 或 C-11)。以上数据与文献[14]报道数据基本一致,确定化合物为(3*R*)-pterisin D-3-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 11 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$; 白色粉末; EI-MS m/z 112 ($M^{+ \cdot}$); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 5.43 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-5), 7.37 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 100 MHz) δ : 151.5 (C-2), 164.5 (C-4), 100.3 (C-5), 142.1 (C-6)。以上数据与文献[15]报道数据基本一致,确定化合物为尿嘧啶。

化合物 12 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$; 白色粉末; UV λ_{\max} 230, 281, 313 nm; EI-MS m/z 138 ($M^{+ \cdot}$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.29 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.30 (1H, dd, $J = 8, 1.8$ Hz, H-6), 9.68 (1H, s, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 193.5 (C-7), 153.7 (C-4), 147.2 (C-3), 130.5 (C-1), 125.9 (C-6), 116.3 (C-5), 114.7 (C-2)。以上数据与文献[16]报道数据基本一致,确定化合物为 3,4-二羟基苯甲醛 3,4-dihydroxybenzaldehyde。

化合物 13 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$; 油状物; UV λ_{\max} 228, 282 nm; EI-MS m/z 126 ($M^{+ \cdot}$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 9.52 (1H, s, 2-CHO), 7.37 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 6.57 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4), 4.60 (1H, s, 5- CH_2OH)。以上数据与文献[17]报道数据基本一致,确定化合物为 5-羟甲基糠醛 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde。

化合物 14 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$; 针状晶体; 与 β -谷甾醇对照品 TLC 对照,用不同展开剂其 Rf 均与 β -谷甾醇对照品相同,显色一致。确定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 15 $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$; 白色粉末; 与胡萝卜苷对照品 TLC 对照,用不同的展开剂 Rf 均与胡萝卜苷醇对照品相同,显色一致。确定该化合物为胡萝卜苷。

[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. 第3卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1990: 262.
- [2] Murakami T, Satake T, Ninomiya K, et al. Pterisin-derivate aus der familie pteridaceae [J]. Phytochemistry, 1980, 19 (8): 1743.
- [3] Hatanaka S, Murooka Y, Saito K, et al. *E*-(*S*)-amino-3-methyl-3-pentenoic acid [J]. Phytochemistry, 1980, 21 (2): 453.
- [4] 陈佳佳, 刘守金, 高原, 等. 凤丫蕨化学成分研究 [J]. 安徽医药, 2010, 14 (3): 277.
- [5] 方成武, 陈佳佳, 刘守金. 凤丫蕨根茎化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33 (4): 557.
- [6] Kuroyanagi M, Fukuoka M, Yoshihira K, et al. Chemical and toxicological studies on bracken fern, *Pteridium aquilinum* var. *latiusculum*. III. Further characterization of pterosins and pterosides, sesquiterpenes and the glucosides having 1-indanone skeleton, from the rhizomes [J]. Chem Pharm Bull, 1979, 27 (3): 592.
- [7] Kam Mui Eva Ng, Trevor C, McMorris. An efficient synthesis of pterisin C and other pterosins [J]. Can J Chem, 1984, 62 (10): 1945.
- [8] 吴琦, 杨秀伟, 杨世海, 等. 金毛狗脊的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 240.
- [9] Farrell R, Kelleher F, Sheridan H. Synthesis of fern sesquiterpene pterisin Z via a novel palladium-catalyzed route [J]. J Nat Prod, 1996, 59 (4): 446.
- [10] Banerji A, Ramakrishnan G, Chadha M S. Onitin and onitisin, new phenolic pterosins from the fern *Onychium auratum* [J]. Tetrahedron Lett, 1974, 15: 1369.
- [11] Murakami T, Taguchi S, Nomura Y, et al. Weitere indan-1-on-derivate der gattung *Pteris* [J]. Chem Pharm Bull, 1976, 24 (8): 1961.
- [12] Wu Q, Yang X W. The constituents of *Cibotium barometz* and their permeability in the human Caco-2 monolayer cell model [J]. J Ethnopharmacol, 2009, 125: 417.
- [13] Murakami T, Taguchi S, Chen C M. Chemische untersuchungen der inhaltsstoffe von *Hypolepis punctata* (Thunb.) Mett [J]. Chem Pharm Bull, 1976, 24 (9): 2241.
- [14] Tanaka N, Satake T, Takahashi A, et al. Chemical and chemotaxonomical studies of ferns. XXXIX. Chemical studies on the constituents of *Pteris bella* Tagawa and *Pteridium aquilinum* subsp. *wightianum* (Wall) Shich [J]. Chem Pharm Bull, 1982, 30 (10): 3640.
- [15] Staubann R, Zsilavec M S, Hiermann A, et al. A complex of 5-hydroxy-pyrrolidin-2-one and pyrimidine-2,4-dione isolated from



- Jatropha curcas*[J]. *Phytochemistry*,1999,50: 337.
- [16] 冯薇,杨俊山. 木蹄层孔菌化学成分研究[J]. *中国药学杂志*,2010,45(20): 1528.
- [17] Hearn M T W. Carbon-13 chemical shifts in some substituted furans and thiophens[J]. *Aust J Chem*,1976,29: 107.

Sesquiterpenoids of *Coniogramme maxima*

CHEN Yunfei¹, LIU Shoujin^{1*}, WANG Fei²

(1. *Anhui Key Laboratory of Modernized Chinese Materia Medica, Anhui College of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230031, China;*
2. *BioBioPha Co., Ltd., Kunming 650204, China*)

[Abstract] **Objective:** To study sesquiterpenoids of *Coniogramme maxima*. **Method:** Chemical constituents were separated by chromatography and their structures were identified according to physicochemical property and spectrum data. **Result:** Fifteen compounds were separated by chromatography technique. Their structures were determined by spectral data, including 10 sesquiterpenoids as (3*S*)-pteroside D (**1**), epi-pterosin L (**2**), pterosin D (**3**), onitin (**4**), pterosin Z (**5**), onitisin (**6**), onitisin-glucopyranoside (**7**), onitin-15-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**8**), (2*S*,3*R*)-pterosin-*L*-2'-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**9**) and (3*R*)-peterosin D-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**10**). The other compounds were uracil (**11**), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (**12**), 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde (**13**), β -sitosterol (**14**) and daucosterol (**15**). **Conclusion:** The above 15 compounds are separated from *C. maxima* for the first time, including 9 compounds being first separated from genus *Coniogramme*.

[Key words] *Coniogramme maxima*; chemical constituents; sesquiterpenoids

doi:10.4268/cjmm20120717

[责任编辑 孔晶晶]