

伸筋草的化学成分研究

李墨娇, 刘杰, 张玉波, 陈能花, 王国才*, 李药兰

暨南大学 中药及天然药物研究所 中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东 广州 510632

摘要:目的 研究伸筋草 *Lycopodium Herba*(石松 *Lycopodium japonicum* 全草)的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱以及制备型 HPLC 等技术进行分离纯化,通过理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从伸筋草中分离得到 13 个化合物,其中生物碱类 1 个,三萜类化合物 4 个,其他类型化合物 8 个,分别为白桦脂醇(1)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(2)、 α -芒柄花素(3)、16-oxo-3 α -hydroxyserrat-14-en-21 β -ol(4)、3-表伸筋草醇(5)、(24*S*)-24-甲基胆甾醇(6)、lycopodiin A(7)、毛樱桃烷 B(8)、 α -玉柏碱(9)、石松醇(10)、千层塔烯二醇(11)、(-)-1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-(4"-hydroxy-3"-methoxyphenyl)propan-3-ol(12)、13, 13-ethylenedioxy-15, 16-dinorlabd-7-en-6 β -ol(13)。结论 其中化合物 1、2、6、8、11~13 为首次从该植物中分离得到,其中化合物 2、6、8、12 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 石松; 伸筋草; 白桦脂醇; α -芒柄花素; 石松醇; 千层塔烯二醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)01-0033-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.01.008

Chemical constituents from whole herb of *Lycopodium japonicum*

LI Mo-jiao, LIU Jie, ZHANG Yu-bo, CHEN Neng-hua, WANG Guo-cai, LI Yao-lan

Guangdong Province Key Laboratory of Pharmaceutical Constituents of TCM and New Drugs Research, Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the whole herb of *Lycopodium japonicum*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, and preparative HPLC. Their structures were identified by various spectroscopic analyses. **Results** Thirteen compounds were obtained from the whole herb of *L. japonicum* by the chromatographic methods on silica gel, ODS, and Sephadex LH-20 column, and preparative HPLC. According to physicochemical properties and spectral data, these compounds were identified as betulin (1), di-(2-ethylhexyl) phthalate (2), α -onocerin (3), 16-oxo-3 α -hydroxyserrat-14-en-21 β -ol (4), 3-epilyococlavanol (5), (24*S*)-24-methyl cholesterol (6), lycopodiin A (7), tomentosanol B (8), α -obscurine (9), lycoclavanol (10), serratenediol (11), 1, 2-diarylpropane-3-ol (12), and 13, 13-ethylenedioxy-15, 16-dinorlabd-7-en-6 β -ol (13). **Conclusion** Compounds 1, 2, 6, 8, and 11—13 are isolated from this plant for the first time. Compounds 2, 6, 8, and 12 are isolated from the plants of this genus for the first time.

Key words: *Lycopodium japonicum* Thunb.; *Lycopodium Herba*; betulin; α -onocerin; lycoclavanol; serratenediol

伸筋草 *Lycopodium Herba* 为石松科植物石松 *Lycopodium japonicum* Thunb. 的干燥全草,据《湖南药物志》记载伸筋草又名石松、伸筋灵、狮子草、伸筋草。其味微苦、温、辛,归于肝、肾、脾经,具有祛风除湿、舒筋活络、止咳、解毒、消肿等功效。临床上多用于治疗关节屈伸不利、风寒湿痹、关节肿痛、筋脉拘急、跌打损伤。现代药理研究表明伸筋草具有抗炎、镇痛、免疫调节、清除自由基、

治疗矽肺等作用^[1-2],其中生物碱类化合物还对心血管系统、神经肌肉、胆碱酯酶抑制等有一定作用。作为一种重要并且普遍应用的中药,对伸筋草进行了大量的研究,但其化学成分研究多关注于其生物碱部分,对其他类型的化合物研究不多^[3]。为进一步研究其药效物质基础,尤其是其非生物碱部分,本实验对伸筋草乙醇提取物进行进一步的研究,从其乙醇提取物中共分离得到 13 个化合物,其中生物

收稿日期: 2014-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81273390, 81202429, 81473116); 广东省自然科学基金资助项目(S2013020012864)

作者简介: 李墨娇(1987—),女,在读硕士,研究方向为天然药物活性成分。E-mail: 576483301@qq.com

*通信作者 王国才,副研究员。E-mail: 472351749@qq.com

碱类化合物 1 个: α -玉柏碱 (α -obscurine, **9**); 三萜类化合物 4 个: α -芒柄花素 (α -onocerin, **3**)、lycopodiin A (**7**)、石松醇 (**10**)、千层塔烯二醇 (serratenediol, **11**); 其他类型化合物 8 个: 白桦脂醇 (betulin, **1**)、邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 [di-(2-ethylhexyl) phthalate, **2**]、16-oxo-3 α -hydroxyserrat-14-en-21 β -ol (**4**)、3-表伸筋草醇 (3-epilycoclavanol, **5**)、(24*S*)-24-甲基胆甾醇 [(24*S*)-24-methyl cholesterol, **6**]、毛樱桃烷 B (tomentosanin B, **8**)、(-)-1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-(4''-hydroxy-3''-methoxyphenyl) propan-3-ol (**12**)、13, 13-ethylenedioxy-15, 16-dinorlabd-7-en-6 β -ol (**13**)。其中化合物 **1**、**2**、**6**、**8**、**11**~**13** 为首次从该植物中分得到, 化合物 **2**、**6**、**8**、**12** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

X-5 型显微熔点测定仪; Bruker AV-500 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司); Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪 (美国 Thermo 公司); 色谱用硅胶, 青岛海洋化工厂产品; ODS 柱色谱材料, Merck 公司产品; Sephadex LH-20, Pharmacia 公司产品; 所用试剂均为化学纯或分析纯。

伸筋草于 2013 年 04 月购于清平药材市场, 经暨南大学药学院周光雄教授鉴定为石松属石松 *Lycopodium japonicum* Thunb. 的干燥全草, 标本 (20130423) 存放于暨南大学中药及天然药物研究所。

2 提取与分离

石松的干燥全草 20.0 kg, 粉碎, 用 95%乙醇渗漉提取 4 次, 将 95%乙醇提取液减压浓缩得总浸膏 0.5 kg。将总浸膏溶于水中并分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得醋酸乙酯层浸膏 102.4 g。将醋酸乙酯层浸膏经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:1→1:1) 梯度洗脱, TLC 分析后合并相同组分, 得到 5 个馏份 (Fr. 1~5)。Fr. 1 经硅胶柱色谱分离纯化, 得到化合物 **1** (22.5 mg) 和 **2** (32.3 mg)。Fr. 2 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱, 得到化合物 **3** (12.9 mg)。Fr. 3 经过反相 ODS 柱和制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 **4** (28.5 mg)、**5** (19.3 mg)、**6** (27.5 mg)、**7** (11.6 mg)、**8** (16.7 mg)、**9** (18.5 mg) 和 **10** (18.7 mg)。Fr. 5 依次经过 Sephadex LH-20、ODS 柱和制备型 HPLC, 分离纯化后得到化合物 **11** (15.2 mg)、**12** (16.1 mg)、**13** (9.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 443 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 4.91 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29a), 4.77 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29b), 1.78 (3H, s, H-30), 1.25 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-25), 1.03 (3H, s, H-24), 0.89 (3H, s, H-23); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 15.4 (C-27), 16.6 (C-24), 16.8 (C-25), 16.9 (C-26), 19.2 (C-6), 21.6 (C-11), 26.2 (C-12), 27.8 (C-15), 28.8 (C-2), 29.1 (C-23), 30.5 (C-16), 30.9 (C-21), 35.1 (C-22), 35.3 (C-7), 37.9 (C-13), 38.1 (C-10), 39.7 (C-1), 39.8 (C-4), 41.7 (C-8), 43.5 (C-14), 48.6 (C-18), 48.8 (C-17), 49.6 (C-19), 51.2 (C-9), 56.3 (C-5), 59.9 (C-28), 78.6 (C-3), 110.4 (C-29), 151.4 (C-30), 151.7 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为白桦脂醇。

化合物 **2**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 391 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.74 (2H, dd, $J = 5.0, 2.8$ Hz, H-3, 6), 7.64 (2H, dd, $J = 5.0, 2.8$ Hz, H-4, 5), 4.02 (4H, s, H-1', 1''), 1.70 (2H, m, H-2', 2''), 1.45 (4H, m, H-a', a''), 1.39 (4H, m, H-3', 3''), 1.34 (8H, m, H-4', 4'', 5', 5''), 0.92 (12H, m, H-6', 6'', b', b''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 11.9 (C-2', 2''), 14.6 (C-6', 6''), 23.9 (C-5', 5''), 24.8 (C-1, 1''), 30.1 (C-4', 4''), 31.7 (C-3', 3''), 40.3 (C-2', 2''), 69.2 (C-1', 1''), 129.8 (C-3, 6), 132.6 (C-1, 2), 133.7 (C-4, 5), 169.9 (CO)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, mp 306~307 °C, ESI-MS m/z : 475 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.06 (2H, s, H-27), 4.81 (2H, s, H-26), 3.53 (2H, dd, $J = 11.6, 5.2$ Hz, H-3, 21), 1.60 (3H, s, H-29), 1.21 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-24), 0.84 (3H, s, H-28), 0.83 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 14.8 (C-28), 16.7 (C-25), 19.8 (C-6), 20.2 (C-20), 21.8 (C-29), 23.8 (C-23), 24.4 (C-16), 25.7 (C-12), 26.9 (C-8), 27.7 (C-11), 28.8 (C-30), 34.3 (C-1), 37.8 (C-8), 37.9 (C-18), 38.7 (C-10), 38.9 (C-22), 41.4 (C-19), 43.4 (C-17), 44.4 (C-3), 45.9 (C-7), 50.4 (C-5), 56.7 (C-27), 57.8 (C-13), 63.2 (C-9), 65.8 (C-24), 66.5 (C-20), 69.8 (C-3), 79.7 (C-21), 122.8 (C-15), 138.8 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物

3 为 α -芒柄花素。

化合物 **4**: 白色针晶 (甲醇), mp 314~316 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.72 (1H, brs, H-15), 3.42 (1H, brs, H-3), 3.36 (1H, brs, H-21); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 14.5 (C-28), 15.3 (C-25), 18.4 (C-6), 19.6 (C-26), 21.3 (C-29), 21.9 (C-24), 24.4 (C-11), 24.7 (C-20), 25.2 (C-12), 26.2 (C-2), 27.8 (C-30), 28.1 (C-23), 31.2 (C-19), 32.9 (C-1), 37.6 (C-22), 38.0 (C-10), 38.2 (C-8), 38.6 (C-4), 44.2 (C-18), 44.6 (C-7), 48.9 (C-5), 55.6 (C-27), 58.3 (C-17), 58.5 (C-13), 62.1 (C-9), 75.2 (C-21), 75.8 (C-3), 128.1 (C-15), 164.2 (C-14), 202.0 (C-16)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 16-oxo-3 α -hydroxyserrat-14-en-21 β -ol。

化合物 **5**: 白色粉末, mp 302~303 °C, ESI-MS m/z : 459 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 5.67 (1H, brs, H-15), 4.48 (1H, brs, H-3), 3.69 (1H, brs, H-21), 3.62 (2H, dd, J = 10.8, 4.4 Hz, H-24), 2.30 (1H, d, J = 14.8 Hz, H-13), 1.59 (3H, s, H-28), 1.16 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 13.8 (C-28), 16.5 (C-25), 19.7 (C-6), 20.3 (C-26), 22.1 (C-29), 23.7 (C-23), 24.6 (C-2), 25.5 (C-16), 26.6 (C-20), 27.7 (C-12), 28.7 (C-11), 28.8 (C-30), 31.9 (C-19), 36.4 (C-1), 37.5 (C-18), 38.0 (C-22), 38.2 (C-8), 38.9 (C-10), 43.4 (C-17), 43.8 (C-4), 45.8 (C-7), 56.6 (C-5), 56.7 (C-27), 55.4 (C-13), 63.1 (C-9), 64.5 (C-24), 75.3 (C-21), 80.1 (C-3), 122.8 (C-15), 138.9 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 3-表伸筋草醇。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇), mp 141~142 °C, ESI-MS m/z : 401 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.36 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-6), 3.54 (1H, m, H-3), 0.94 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-19), 0.88 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-21), 0.78 (6H, dd, J = 7.2, 3.2 Hz, H-26, 27), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 11.9 (C-18), 15.5 (C-28), 17.6 (C-26), 18.9 (C-21), 19.4 (C-19), 20.5 (C-27), 21.2 (C-1), 24.4 (C-15), 28.3 (C-16), 30.7 (C-23), 31.5 (C-25), 31.7 (C-2), 31.9 (C-7, 25), 33.8 (C-22), 36.3 (C-20), 36.6 (C-10), 37.4 (C-1), 39.2 (C-24), 39.8 (C-12), 42.3 (C-4), 50.2 (C-9), 56.1 (C-17), 56.8 (C-14), 71.8 (C-3), 121.7 (C-6), 140.8 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[9], 故

鉴定化合物 **6** 为 (24*S*)-24-甲基胆甾醇。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 501 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 4.41 (1H, brs, H-3), 3.64 (1H, brs, H-21), 2.76 (1H, dd, J = 13.4, 6.8 Hz, H-13), 1.95 (2H, m, H-2), 1.76 (1H, m, H-5), 1.76 (2H, d, J = 14.8 Hz, H-27), 1.59 (2H, m, H-20), 1.57 (2H, m, H-19), 1.52 (2H, m, H-6), 1.42 (2H, m, H-16), 1.38 (1H, m, H-17), 1.30 (2H, m, H-1), 1.23 (2H, m, H-7), 1.21 (2H, m, H-12), 1.08 (3H, s, H-29), 0.94 (6H, s, H-26, 30), 0.91 (5H, m, H-11, 25), 0.89 (1H, m, H-9), 0.86 (3H, s, H-23), 0.76 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 16.4 (C-25, 28), 16.7 (C-24, 29), 17.7 (C-6, 16), 23.6 (C-11, 12), 27.9 (C-23, 30), 36.4 (C-1, 19), 38.8 (C-10, 18), 39.1 (C-4, 22), 41.2 (C-7, 15), 56.1 (C-5), 56.2 (C-9, 13), 56.7 (C-17), 67.3 (C-14), 67.7 (C-8), 79.7 (C-3, 21)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **7** 为 lycopodiin A。

化合物 **8**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.98 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, J = 8.4, 2.2 Hz, H-5), 6.79 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.78 (1H, s, H-6'), 6.76 (1H, s, H-2'), 5.56 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7), 4.56 (2H, s, H-7'), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.83~3.89 (2H, m, H-9), 3.78 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 53.8 (C-8), 54.8 (3-OCH₃), 55.4 (3'-OCH₃), 63.7 (C-9), 64.1 (C-7'), 87.8 (C-7), 109.2 (C-2), 111.8 (C-2'), 114.8 (C-6'), 115.9 (C-5), 118.4 (C-6), 128.7 (C-1), 133.4 (C-5'), 134.9 (C-10), 144.1 (C-3'), 146.2 (C-4'), 147.5 (C-4), 147.8 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为毛樱桃烷 B。

化合物 **9**: 无色粉末, ESI-MS m/z : 297 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.06 (1H, s, NH), 2.78 (2H, m, H-9), 2.51 (7H, m, H-2, 3, 17), 0.88 (3H, d, J = 2.4 Hz, H-16); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 19.2 (C-3), 19.5 (C-10), 22.3 (C-16), 26.4 (C-11), 27.1 (C-15), 30.0 (C-2), 31.3 (C-6), 33.5 (C-7), 35.2 (C-12), 35.9 (N-CH₃), 42.7 (C-8), 43.5 (C-14), 51.3 (C-9), 58.8 (C-13), 114.0 (C-4), 130.5 (C-5), 171.9 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 α -玉柏碱。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, mp 303~304 °C,

ESI-MS m/z : 481 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.56 (1H, brs, H-15), 4.46 (1H, brs, H-24), 3.85 (2H, dd, $J = 11.2, 5.4$ Hz, H-27), 3.71 (1H, brs, H-21), 2.40 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-13), 1.30 (3H, s, H-28), 0.95 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, s, H-25), 0.82 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 13.9 (C-28), 16.8 (C-25), 19.8 (C-6), 20.3 (C-26), 22.4 (C-29), 23.8 (C-23), 24.7 (C-16), 25.6 (C-2), 26.8 (C-20), 26.9 (C-12), 27.8 (C-11), 28.8 (C-30), 32.0 (C-19), 34.3 (C-1), 36.6 (C-18), 37.8 (C-8), 38.1 (C-22), 38.7 (C-10), 44.0 (C-17), 44.4 (C-4), 46.1 (C-7), 50.5 (C-5), 56.8 (C-27), 57.6 (C-13), 63.2 (C-9), 65.9 (C-24), 70.4 (C-3), 75.4 (C-21), 122.8 (C-15), 139.3 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为石松醇。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 447 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.53 (1H, s, H-15), 3.52 (1H, dd, $J = 7.6, 5.8$ Hz, H-21), 3.56 (1H, dd, $J = 8.8, 4.4$ Hz, H-3), 1.26 (3H, s, H-28), 1.24 (3H, s, H-30), 1.16 (3H, s, H-29), 1.09 (3H, s, H-24), 0.97 (3H, s, H-23), 0.88 (3H, s, H-25), 0.82 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 14.3 (C-28), 16.0 (C-29), 16.6 (C-24), 16.9 (C-25), 19.9 (C-6), 20.6 (C-26), 25.1 (C-16), 26.0 (C-11), 28.0 (C-12), 28.8 (C-23), 28.9 (C-2), 29.1 (C-30), 29.2 (C-20), 36.9 (C-19), 37.8 (C-8), 38.1 (C-1), 38.9 (C-18), 39.5 (C-10), 39.9 (C-22), 40.1 (C-4), 46.0 (C-7), 50.5 (C-17), 56.5 (C-5), 57.0 (C-27), 58.1 (C-13), 63.4 (C-9), 78.4 (C-3), 78.8 (C-21), 123.2 (C-15), 139.2 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为千层塔烯二醇。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 327 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.68 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5''), 6.62 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2''), 6.60 (1H, d, $J = 8.8$, H-5'), 6.58 (1H, dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, H-6''), 6.47 (1H, dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, H-6'), 6.46 (1H, brs, H-2'), 3.76 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.70 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-3), 3.67 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.97 (1H, dd, $J = 13.8, 5.8$ Hz, H-1a), 2.85 (1H, m, H-2), 2.67 (1H, dd, $J = 13.8, 9.2$ Hz, H-1b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 39.8 (C-1), 51.7 (C-2), 56.2 (3-OCH₃), 56.4 (3''-OCH₃), 67.0 (C-3), 113.3 (C-2''), 114.1 (C-2'), 115.7 (C-5'), 116.0 (C-5''), 121.7 (C-6''), 122.7

(C-6'), 133.3 (C-1'), 135.5 (C-1''), 145.4 (C-4'), 145.9 (C-4''), 148.4 (C-3'), 148.7 (C-3'')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为(-)-1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-(4''-hydroxy-3''-methoxyphenyl)propan-3-ol。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 345 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.44 (1H, m, H-7), 4.30 (1H, m, H-6), 3.56 (4H, brs, H-15, 16), 1.74 (3H, brs, H-17), 1.49 (3H, s, H-19), 1.34 (3H, s, H-14), 1.09 (3H, s, H-18), 1.07 (3H, s, H-20), 0.97 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 16.3 (C-20), 19.5 (C-2), 22.1 (C-11), 22.2 (C-19), 24.0 (C-14), 25.0 (C-17), 32.9 (C-18), 34.4 (C-4), 37.1 (C-10), 41.6 (C-1), 42.2 (C-12), 45.1 (C-3), 54.6 (C-5), 55.9 (C-9), 64.7 (C-15, 16), 66.0 (C-6), 110.2 (C-13), 126.4 (C-7), 137.7 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 13, 13-ethylenedioxy-15, 16-dinorlabd-7-en-6 β -ol。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 邹桂欣, 尤献民, 吴 怡. DPPH 法评价伸筋草不同提取物清除自由基的能力 [J]. 药物评价研究, 2012, 35(5): 359-361.
- [3] 滕翠翠, 何永志, 王 颖, 等. 伸筋草化学成分及药理作用研究进展 [J]. 医学综述, 2008, 14(20): 47-57.
- [4] 陈华国, 李 明, 龚小见, 等. 金铁锁化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 204-206.
- [5] Su L L, Tang X L, Zhan Q, *et al.* Studies on chemical constituents of Gorgonian *Melithaea* sp. from the South China Sea [J]. *Chin Mar Drugs*, 2011, 30(5): 18-22.
- [6] Yan J, Zhang X M, Li Z R, *et al.* Three new triterpenoids from *Lycopodium japonicum* Thunb. [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88(2): 240-244.
- [7] Zhou H, Tan C H, Jiang S H, *et al.* Serratene-type triterpenoids from *Huperzia serrata* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(10): 1328-1332.
- [8] 滕翠翠, 何永志, 冯金磊, 等. 伸筋草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(12): 1960-1963.
- [9] 肖定军, 邓松之. 南海佳丽鹿角珊瑚化学成分的研究 [J]. 中国海洋药物, 1998, 65(1): 17-20.
- [10] Liu Q B, Huang X X, Yan X J, *et al.* Neolignans from the seeds of *Prunus tomentosa* (Rosaceae) and their chemotaxonomic interest [J]. *Biol Syst Ecol*, 2014, 55:

- 236-240.
- [11] Nakashima T T, Singer P P, Browne L M, *et al.* Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of some *Lycopodium* alkaloids [J]. *Can J Chem*, 1975, 53: 1936.
- [12] Li X L, Zhao Y, Chen G X, *et al.* Japonicumins A-D: Four new compounds from *Lycopodium japonicum* [J] *Helv Chim Acta*, 2006, 89(7): 1467-1473.
- [13] Seto H, Furihata K, Xu G Y, *et al.* Assignments of the ^1H and ^{13}C NMR spectra of four *Lycopodium* triterpenoids by the application of a new two-dimensional technique, heteronuclear multiple bond connectivity (HMBC) [J]. *Agric Biol Chem*, 1988, 52(7): 1797-1801.
- [14] Rudiyanasyah, Garson M J. Secondary metabolites from the wood bark of *Durio zibethinus* and *Durio kutejensis* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(8): 1218-1221.
- [15] Abad A, Arno M, Agullo C, *et al.* Studies on the synthesis of scoparic acid A and related labdane diterpenoids. Synthesis of (*E*)-6 β -hydroxylabda-8-(17), 13-dien-15-oic acid [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(12): 2133-2141.