

兖州卷柏苯丙素类和木脂素类化学成分研究

龙红萍¹, 谭桂山^{2,3}, 朱刚直⁴, 李 静², 何小爱⁴, 任卫琼¹, 徐康平^{2*}

1. 湖南中医药大学第一附属医院, 湖南 长沙 410007

2. 中南大学药学院, 湖南 长沙 410013

3. 中南大学湘雅医院, 湖南 长沙 410008

4. 中南大学湘雅医学院附属海口医院, 海南 海口 570208

摘要: 目的 研究兖州卷柏 *Selaginella involven* 中苯丙素类和木脂素类化学成分, 探讨其在卷柏属植物进化中的作用。方法 采用聚酰胺、硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱分离方法对兖州卷柏 75%乙醇提取物进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从兖州卷柏提取物中分离得到 15 个苯丙素类和木脂素类结构, 分别鉴定为 3-(3-羟基-苯基)-丙酸 (1)、3-(3-羟基-苯基)-丙酸甲酯 (2)、肉桂酸 (3)、3-hydroxy-1-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl) propan-1-one (4)、3-hydroxy-1-(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl) propan-1-one (5)、茺花酚 (6)、去甲络石苷元 (7)、罗汉松脂素 (8)、(5H)-2-furanone-3,4-bis [(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) methyl] (9)、acutissimalignan B (10)、detetrahydroconidendrin (11)、丁香脂素 (12)、3,3',5-trimethoxy-4',7-epoxy-8,5'-neolignan-7-ene-4,9,9'-triol-9-aldehyde (13)、刺五加酮 (14)、tarennone (15)。结论 15 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 1~3、9~11、13~15 为首次从卷柏属植物中分离得到。兖州卷柏中一系列以芥子醇和松柏醇及其衍生物为代表的苯丙素类和木脂素类成分的发现在卷柏属植物系统进化中占有重要的地位。

关键词: 兖州卷柏; 3-(3-羟基-苯基)-丙酸; 肉桂酸; 茺花酚; 罗汉松脂素; 刺五加酮

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2016)21-3773-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.21.004

Study on phenylpropanoids and lignans from *Selaginella involven*

LONG Hong-ping¹, TAN Gui-shan^{2,3}, ZHU Gang-zhi⁴, LI Jing², HE Xiao-ai⁴, REN Wei-qiong¹, XU Kang-ping²

1. The First Hospital of Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410007, China

2. School of Pharmaceutical Sciences, Central South University, Changsha 410013, China

3. Xiangya Hospital of Central South University, Changsha 410008, China

4. Affiliated Haikou Hospital of Xiangya School of Medicine, Central South University, Haikou 570208, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of phenylpropanoids and lignans in *Selaginella involven* and to explore their roles in the plants evolution of *Selaginella* P. Beauv. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by polyamide, macroporous resin, and Sephadex LH-20 column chromatography, and their structures were elucidated by chemical and spectroscopic methods. **Results** Fifteen compounds were identified as 3-(3-hydroxyphenyl)-propionic acid (1), 3-(3-hydroxyphenyl)-methyl propionate (2), cinnamic acid (3), 3-hydroxy-1-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl) propan-1-one (4), 3-hydroxy-1-(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl) propan-1-one (5), (+)-wikstromol (6), (-)-nortrachelogenin (7), (+)-matrairesinol (8), (5H)-2-furanone-3,4-bis [(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) methyl] (9), acutissimalignan B (10), detetrahydroconidendrin (11), syringaresinol (12), 3,3',5-trimethoxy-4',7-epoxy-8,5'-neolignan-7-ene-4,9,9'-triol-9-aldehyde (13), ciwujiatone (14), and tarennone (15), respectively. **Conclusion** Compounds 1—15 are isolated from this plant for the first time. Among them 1—3, 9—11, and 13—15 are isolated from the plants of *Selaginella* P. Beauv. for the first time. The discovery of a series of mustards, coniferyl alcohols, and their derivatives, which is the representative of phenylpropanoids and lignans from *S. involven*, plays an important role in the development of plants in *Selaginella* P. Beauv.. **Key words:** *Selaginella involven* Spring; 3-(3-hydroxyphenyl)-propionic acid; cinnamic acid; (+) wikstromol; (+) matrairesinol; ciwujiatone

收稿日期: 2016-05-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31370370); 湖南省教育厅基金一般项目 (15C1030)

作者简介: 龙红萍 (1984—), 女, 主管药师, 博士, 从事天然产物活性成分与新药开发研究。Tel: (0731)85369253 E-mail: longhongping84@163.com

*通信作者 徐康平, 男, 教授, 硕士生导师, 从事天然产物活性成分与新药开发研究。Tel: (0731)82650395 E-mail: xukp395@csu.edu.cn

卷柏属 *Selaginella* P. Beauv. 为蕨类植物门卷柏科 (Selaginellaceae) 植物, 约有 700 种, 广泛分布于世界各地, 在我国有 60~70 种^[1], 分布于全国各地。蕨类植物是海洋生物向陆地转移的主要植物, 因此卷柏在植物进化史上扮演了十分重要的角色, 近年来, 该属植物以其独特的生物学特性、重要的生物进化角色、独特的基因表征以及大量新型天然产物的发现而引起了国内外学者的广泛关注^[2]。本课题组一直致力于对卷柏属植物化学成分及生物学功能研究, 前期对卷柏属植物卷柏、垫状卷柏、翠云草、江南卷柏等进行了深入研究, 发现了多个结构新颖、活性显著的化合物^[3-6]。兖州卷柏为蕨类植物门卷柏科植物兖州卷柏 *Selaginella involven* Spring 的全草, 广泛分布于我国广西、广东、湖南及西南各地, 是一种在民间被广泛使用的中草药, 具有清热利湿、止咳止血、抗菌消炎及抗肿瘤的功​​效, 目前对于兖州卷柏的化学成分研究报道较少。现代药理活性研究表明兖州卷柏提取物具有抗肿瘤、抗菌、抗氧化与免疫调节活性^[7-8]。为了进一步探讨兖州卷柏药理作用的物质基础, 在已有化学成分研究报道的基础上^[9-12], 又从其 75%乙醇提取物中分离得到了 15 个苯丙素类和木脂素类结构, 分别鉴定为 3-(3-羟基-苯基)-丙酸 [3-(3-hydroxyphenyl)-propionic acid, **1**]、3-(3-羟基-苯基)-丙酸甲酯 [3-(3-hydroxyphenyl)-methyl propionate, **2**]、肉桂酸 (cinnamic acid, **3**)、3-hydroxy-1-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl) propan-1-one (**4**)、3-hydroxy-1-(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl) propan-1-one (**5**)、菟儿酚 [(+)-wikstromol, **6**]、去甲络石苷元 [(-)-nortrachegenin, **7**]、罗汉松脂素 [(+)-matrairesinol, **8**]、(5*H*)-2-furanone-3,4-bis[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) methyl] (**9**)、acutissimalignan B (**10**)、detetrahydroconidendrin (**11**)、丁香脂素 (syringaresinol, **12**)、3,3',5-trimethoxy-4',7-epoxy-8,5'-neolignan-7-ene-4,9,9'-triol-9-aldehyde (**13**)、刺五加酮 (ciwujiatone, **14**)、tarennone (**15**)。其中化合物 **1**~**3**、**9**~**11**、**13**~**15** 为首次从卷柏属植物中分离得到。兖州卷柏中一系列的以芥子醇和松柏醇及其衍生物为代表的苯丙素类和木脂素类成分的发现在卷柏属植物系统进化中占有重要的地位。

1 仪器与材料

Agilent 1200/1100series 高效液相、二极管阵列检测器 (美国 Agilent 公司), Bruker AV-500 核磁共

振仪 (德国 Bruker 公司), Varian-INOVA-400FT 型核磁共振仪 (美国 Varian 公司); Finnigan LCQ-Advantage 质谱仪 (美国 Thermo 公司); UV Probe-2540 紫外可见分光光度计 (日本 Shimadzu 公司)。

GF₂₅₄ 薄层色谱用硅胶及柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产, HP-20 大孔吸附树脂为日本三菱化学株式会社生产, 聚酰胺购于国药集团化学试剂有限公司, Sephadex LH-20 购自 Pharmacia 公司。所用试剂均为分析纯。

药材 2009 年 7 月采自于广西省兴安县猫儿山, 由厦门大学生命科学院李振基教授鉴定为卷柏科植物兖州卷柏 *Selaginella involven* Spring 的全草, 样品 (200900167) 保存于中南大学药学院药物化学教研室。

2 提取与分离

取兖州卷柏干燥全草 10 kg, 用 75%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 提取液浓缩得浸膏 (1 kg)。取 0.5 kg 上大孔树脂, 依次用水及 30%、50%、70%、95%乙醇梯度洗脱, 得到相应的 5 个部位。50%乙醇部位 (120 g) 上聚酰胺色谱柱 (80~100 目), 分别以水和 30%、50%、70%、95%乙醇梯度洗脱, 得到水部位、30%乙醇部位 (A)、50%乙醇部位 (B)、70%乙醇部位 (C)、95%乙醇部位 (D)。

B 部位用 50%甲醇溶解, 上 Sephadex LH-20 柱, 水-甲醇 (10:0.1→10:0.6) 梯度洗脱, 得 50 个流分; B-Fr. 13~23 分别经 ODS 柱、HW-40F 及制备液相色谱得化合物 **3** (12 mg)、**4** (8 mg); B-Fr. 24~36 分别经 Sephadex LH-20 柱及制备液相色谱得化合物 **1** (9 mg)、**2** (10 mg)、**5** (20 mg)、**7** (13 mg); B-Fr. 37~50 分别经 Sephadex LH-20 柱、HW-40F 及制备液相色谱得化合物 **6** (8 mg)、**8** (7 mg)、**10** (8 mg)。C 部位经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (10:0.1→10:0.8) 梯度洗脱得 40 个流分; C-Fr. 6~15 经 Sephadex LH-20 凝胶及制备液相色谱纯化得化合物 **9** (10 mg)、**12** (15 mg)、**14** (8 mg); C-Fr. 16~28 经 Sephadex LH-20 凝胶及制备液相色谱纯化得化合物 **11** (15 mg)、**13** (8 mg)、**15** (12 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (氯仿), mp 118~119 °C, 分子式为 C₉H₁₀O₃, ESI-MS *m/z*: 167.174 6 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 2.49 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-2), 2.73 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-3), 6.61 (3H, m,

H-2', 4', 6'), 7.05 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5'), 12.09 (1H, s, 1-COOH), 9.25 (1H, s, 3'-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 171.4 (C-1), 35.5 (C-2), 30.6 (C-3), 142.6 (C-1'), 115.4 (C-2'), 157.6 (C-3'), 113.2 (C-4'), 129.6 (C-5'), 119.1 (C-6')。综合分析 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR, 并与文献报道^[13]对照, 鉴定化合物 **1** 为 3-(3-羟基-苯基)-丙酸。

化合物 **2**: 白色针晶 (氯仿), mp 96~97 °C, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 181.185 5 $[\text{M} + \text{H}]^+$, ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.58 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 2.76 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-3), 6.61 (3H, m, H-2', 4', 6'), 7.05 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5'), 9.30 (1H, s, 3'-OH), 3.58 (3H, s, 1-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.0 (C-1), 35.1 (C-2), 30.5 (C-3), 142.2 (C-1'), 115.4 (C-2'), 157.7 (C-3'), 113.4 (C-4'), 129.6 (C-5'), 119.1 (C-6'), 51.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道^[13]对照, 鉴定化合物 **2** 为 3-(3-羟基-苯基)-丙酸甲酯。

化合物 **3**: 白色针晶 (氯仿), mp 133~134 °C, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, ESI-MS m/z : 149.168 8 $[\text{M} + \text{H}]^+$, ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.68 (2H, m, H-2, 6), 7.42 (3H, m, H-3~5), 7.60 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.54 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 12.46 (1H, s, -COOH); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 130.5 (C-1), 128.5 (C-2), 129.2 (C-3), 119.5 (C-4), 129.2 (C-5), 128.5 (C-6), 134.5 (C-7), 144.2 (C-8), 167.8 (C-9)。综合分析 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR, 并与文献报道^[14]对照, 鉴定化合物 **3** 为肉桂酸。

化合物 **4**: 白色针晶 (氯仿), mp 156~157 °C, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 197.170 8 $[\text{M} + \text{H}]^+$, ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.05 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-2), 3.75 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-3), 7.44 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.51 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 4.57 (1H, s, 3-OH), 9.97 (1H, s, 4'-OH) 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.5 (C-1), 41.2 (C-2), 57.5 (C-3), 119.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 151.9 (C-3'), 147.8 (C-4'), 111.4 (C-5'), 123.4 (C-6'), 55.8 (3'-OCH₃)。综合分析 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR, 并与文献报道^[15]对照鉴定化合物 **4** 为 3-hydroxy-1-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl) propan-1-one。

化合物 **5**: 白色粉末, mp 163~164 °C, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$, ESI-MS m/z : 227.163 3 $[\text{M} + \text{H}]^+$,

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.10 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-2), 3.76 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-3), 7.24 (2H, s, H-2', 6'), 9.34 (1H, s, 4'-OH) 3.82 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.3 (C-1), 41.2 (C-2), 57.3 (C-3), 127.6 (C-1'), 106.3 (C-2'), 147.8 (C-3'), 141.1 (C-4'), 147.8 (C-5'), 106.3 (C-6'), 57.4 (3'-OCH₃), 57.5 (5'-OCH₃)。综合分析 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR, 并与文献报道^[15]对照, 鉴定化合物 **5** 为 3-hydroxy-1-(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl) propan-1-one。

化合物 **6**: 淡黄色油状物, mp 163~164 °C, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 375.107 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.74 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6), 2.40, 2.60 (2H, d, $J = 9.6$ Hz, H-7), 2.36 (1H, m, H-8), 3.94 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-9), 6.65 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.60 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 3.00, 3.83 (2H, d, $J = 12.6$ Hz, H-7'), 8.76 (1H, s, 4-OH), 8.85 (1H, s, 4'-OH), 3.70 (3H, s, 3-OCH₃), 3.70 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 130.3 (C-1), 113.0 (C-2), 145.1 (C-3), 147.8 (C-4), 115.7 (C-5), 121.6 (C-6), 31.0 (C-7), 43.1 (C-8), 70.3 (C-9), 126.7 (C-1'), 114.7 (C-2'), 145.6 (C-3'), 147.5 (C-4'), 115.4 (C-5'), 123.0 (C-6'), 40.4 (C-7'), 74.7 (C-8'), 178.4 (C-9'), 55.8 (3-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃)。综合分析 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR, 并与文献报道^[15]对照, 确定化合物 **6** 为蕊花酚。

化合物 **7**: 淡黄色油状物, mp 172~173 °C, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$, ESI-MS m/z : 391.170 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.64 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.62 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.80 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6), 2.14, 2.90 (2H, d, $J = 14.0$ Hz, H-7), 3.57, 4.21 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-9), 7.01 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.66 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.48 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 2.49, 2.96 (2H, d, $J = 14.0$ Hz, H-7'), 8.72 (1H, s, 4-OH), 5.25 (1H, s, 8-OH), 8.72 (1H, s, 4'-OH), 6.20 (1H, s, 8'-OH), 3.70 (3H, s, 3-OCH₃), 3.70 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 127.4 (C-1), 115.0 (C-2), 147.0 (C-3), 145.3 (C-4), 116.1 (C-5), 122.7 (C-6), 36.1 (C-7), 77.4 (C-8), 74.7 (C-9), 126.9 (C-1'), 114.5 (C-2'), 147.4 (C-3'), 145.3 (C-4'), 115.4 (C-5'), 124.2 (C-6'), 37.2 (C-7'), 79.0 (C-8'), 178.3 (C-9'),

55.8 (3-OCH₃), 55.9 (3'-OCH₃)。综合分析 ¹H-NMR、¹³C-NMR, 并与文献报道^[15]对照, 鉴定化合物 **7** 为去甲络石苷元。

化合物 **8**: 淡黄色油状物, mp 159~160 °C, 分子式为 C₂₀H₂₂O₆, ESI-MS *m/z*: 359.201 6 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.60 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 6.47 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.68 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 2.46, 2.38 (2H, d, *J* = 9.2 Hz, H-7), 2.42 (1H, m, H-8), 3.86, 4.07 (2H, t, *J* = 8.4, 7.2 Hz, H-9), 6.74 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2'), 6.58 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.65 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6'), 2.74, 2.80 (2H, dd, *J* = 14.0, 7.2 Hz, H-7'), 2.67 (1H, m, H-8'), 8.79 (1H, s, 4-OH), 8.82 (1H, s, 4'-OH), 3.71 (3H, s, 3-OCH₃), 3.72 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 129.2 (C-1), 112.9 (C-2), 147.7 (C-3), 145.2 (C-4), 115.6 (C-5), 121.9 (C-6), 37.2 (C-7), 46.0 (C-8), 71.0 (C-9), 129.9 (C-1'), 113.7 (C-2'), 147.8 (C-3'), 145.4 (C-4'), 115.7 (C-5'), 121.9 (C-6'), 34.0 (C-7'), 40.4 (C-8'), 178.9 (C-9'), 55.8 (3-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃)。综合分析 ¹H-NMR、¹³C-NMR, 并与文献报道^[15]对照, 鉴定化合物 **8** 为罗汉松脂素。

化合物 **9**: 淡黄色油状物, mp 171~172 °C, 分子式为 C₂₀H₂₂O₆, ESI-MS *m/z*: 359.202 1 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.79 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 6.63 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.70 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 3.52 (2H, s, H-7), 3.86, 4.68 (2H, s, H-9), 6.83 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2'), 6.63 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.70 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6'), 3.73 (2H, s, H-7'), 8.89 (1H, s, 4-OH), 8.80 (1H, s, 4'-OH), 3.64 (3H, s, 3-OCH₃), 3.69 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 129.2 (C-1), 112.9 (C-2), 147.7 (C-3), 145.2 (C-4), 115.6 (C-5), 121.9 (C-6), 37.2 (C-7), 46.0 (C-8), 71.0 (C-9), 129.9 (C-1'), 113.7 (C-2'), 147.8 (C-3'), 145.4 (C-4'), 115.7 (C-5'), 121.9 (C-6'), 34.0 (C-7'), 40.4 (C-8'), 178.9 (C-9'), 55.8 (3-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃)。综合分析 ¹H-NMR、¹³C-NMR, 并与文献报道^[16]对照, 鉴定化合物 **9** 为 2 (5*H*)-furanone-3,4-bis [(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) methyl]。

化合物 **10**: 淡黄色油状物, mp 169~170 °C, 分子式为 C₂₀H₂₀O₆, ESI-MS *m/z*: 357.106 6 [M+H]⁺, ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.74 (1H, d,

J = 1.5 Hz, H-2), 6.91 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, 5-H), 6.64 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, H-6), 2.58, 2.92 (2H, d, *J* = 14.0 Hz, H-7), 3.68 (1H, m, H-8), 4.16, 4.26 (2H, d, *J* = 9.2 Hz, H-9), 7.30 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 7.24 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.69 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-7'), 8.80 (1H, s, 4-OH), 8.80 (1H, s, 4'-OH), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.77 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 136.8 (C-1), 113.8 (C-2), 148.3 (C-3), 145.7 (C-4), 116.0 (C-5), 125.7 (C-6), 36.5 (C-7), 38.8 (C-8), 69.7 (C-9), 129.2 (C-1'), 114.5 (C-2'), 149.4 (C-3'), 148.0 (C-4'), 116.4 (C-5'), 125.6 (C-6'), 124.9 (C-7'), 121.7 (C-8'), 172.5 (C-9'), 56.0 (3-OCH₃), 56.2 (3'-OCH₃)。综合分析 ¹H-NMR、¹³C-NMR, 并与文献报道^[17]对照, 鉴定化合物 **10** 为 acutissimalignan B。

化合物 **11**: 淡黄色无定形粉末, mp 201~202 °C, 分子式为 C₂₀H₁₆O₆, ESI-MS *m/z*: 353.201 1 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.87 (1H, s, H-1), 7.09 (1H, s, H-5), 7.46 (1H, s, H-8), 5.42 (2H, s, H-2a), 6.85 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.69 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 9.18 (1H, s, 6-OH), 9.81 (1H, s, 4'-OH), 3.94 (3H, s, 7-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 117.6 (C-1), 118.6 (C-2), 138.8 (C-3), 139.1 (C-4), 106.9 (C-5), 151.6 (C-6), 148.0 (C-7), 109.2 (C-8), 128.8 (C-9), 132.6 (C-10), 68.2 (C-2a), 169.9 (C-3a), 126.2 (C-1'), 114.7 (C-2'), 147.3 (C-3'), 146.5 (C-4'), 115.3 (C-5'), 122.3 (C-6'), 56.4 (7-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃)。综合分析 ¹H-NMR、¹³C-NMR, 并与文献报道^[18]对照, 鉴定化合物 **11** 为 detetrahydroconidendrin。

化合物 **12**: 淡黄色无定形粉末, mp 218~219 °C, 分子式为 C₂₂H₂₆O₈, ESI-MS *m/z*: 419.184 4 [M+H]⁺, ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.32 (2H, brs, 4, 4'-OH), 6.61 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 4.62 (2H, d, *J* = 4.0 Hz, H-4, 8), 4.17 (2H, dd, *J* = 9.0, 7.0 Hz, H-2, 6), 3.78 (2H, d, *J* = 3.5 Hz, H-2', 6'), 3.76 (12H, s, 3', 5', 3'', 5''-OCH₃), 3.06 (2H, m, H-1, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 54.1 (C-1, 5), 71.5 (C-4, 8), 85.8 (C-2, 6), 131.9 (C-1', 1''), 104.0 (C-2', 6', 2'', 6''), 148.3 (C-3', 5', 3'', 5''), 135.2 (C-4', 4''), 56.4 (3', 5', 3'', 5''-OCH₃)。综合分析 ¹H-NMR、¹³C-NMR, 并与文献报道^[15]对照, 鉴定化合物 **12**

为丁香脂素。

化合物 **13**: 淡黄色无定形粉末, mp 206~207 °C, 分子式为 $C_{21}H_{22}O_7$, ESI-MS m/z : 397.140 6 $[M+H]^+$, 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.20 (1H, s, H-2), 7.20 (1H, s, H-6), 10.24 (1H, s, 9-CHO), 6.92 (1H, s, H-2'), 7.54 (1H, s, H-6'), 2.73 (2H, t, J = 8.0, 7.5 Hz, H-7'), 1.79 (2H, m, H-8'), 3.45 (2H, d, J = 15.0 Hz, H-9'), 9.26 (1H, s, 4-OH), 4.48 (1H, s, 9'-OH), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.89 (3H, s, 5-OCH₃), 3.98 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 118.3 (C-1), 107.3 (C-2), 148.8 (C-3), 139.7 (C-4), 148.8 (C-5), 107.3 (C-6), 165.8 (C-7), 127.4 (C-8), 187.4 (C-9), 141.2 (C-1'), 109.6 (C-2'), 144.7 (C-3'), 140.8 (C-4'), 116.3 (C-5'), 113.0 (C-6'), 32.6 (C-7'), 35.3 (C-8'), 60.6 (C-9'), 56.9 (3-OCH₃), 56.9 (5-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃)。综合分析 1H -NMR、 ^{13}C -NMR, 并与文献报道^[18]对照, 鉴定化合物 **13** 为 3,3',5-trimethoxy-4',7-epoxy-8,5'-neolignan-7-ene-4,9,9'-triol-9-aldehyde。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, mp 112~113 °C, 分子式为 $C_{21}H_{26}O_9$, ESI-MS m/z : 435.172 2 $[M+H]^+$, 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.32 (1H, s, H-2), 7.32 (1H, s, H-6), 4.22 (1H, m, H-8), 4.82, 4.17 (2H, m, H-9), 6.61 (1H, s, H-2'), 6.61 (1H, s, H-6'), 4.55 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-7'), 2.46 (1H, m, H-8'), 3.53 (2H, m, H-9'), 9.40 (1H, s, 4-OH), 8.28 (1H, s, 4'-OH), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.84 (3H, s, 5-OCH₃), 3.75 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.75 (3H, s, 5'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 126.9 (C-1), 106.7 (C-2), 147.8 (C-3), 141.3 (C-4), 147.8 (C-5), 106.7 (C-6), 197.8 (C-7), 48.8 (C-8), 70.0 (C-9), 131.9 (C-1'), 104.3 (C-2'), 148.0 (C-3'), 135.1 (C-4'), 148.0 (C-5'), 104.3 (C-6'), 83.2 (C-7'), 53.6 (C-8'), 60.1 (C-9'), 56.1 (3-OCH₃), 56.1 (5-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃), 56.3 (5'-OCH₃)。综合分析 1H -NMR、 ^{13}C -NMR, 并与文献报道^[19]对照, 鉴定化合物 **14** 为刺五加酮。

化合物 **15**: 淡黄色无定形粉末, mp 130~131 °C, 分子式为 $C_{19}H_{22}O_8$, ESI-MS m/z : 359.169 9 $[M+H]^+$, 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.62 (1H, s, H-2), 6.62 (1H, s, H-6), 4.71 (1H, t, J = 5.0 Hz, H-7), 3.56, 4.53 (2H, m, H-8), 7.32 (1H, s, H-2'), 7.32 (1H, s, H-6'), 9.30 (1H, s, 4-OH), 8.24 (1H, s, 4'-OH), 3.71 (3H, s, 3-OCH₃), 3.71 (3H, s, 5-OCH₃), 3.81 (3H,

s, 3'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 5'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 127.3 (C-1), 106.0 (C-2), 147.6 (C-3), 134.9 (C-4), 147.6 (C-5), 106.0 (C-6), 54.3 (C-7), 63.8 (C-8), 127.8 (C-1'), 106.8 (C-2'), 148.2 (C-3'), 141.0 (C-4'), 148.2 (C-5'), 106.8 (C-6'), 197.1 (C-7'), 56.2 (3-OCH₃), 56.2 (5-OCH₃), 56.2 (3'-OCH₃), 56.2 (5'-OCH₃)。综合分析 1H -NMR、 ^{13}C -NMR, 并与文献报道^[20]对照, 确定化合物 **15** 为 tarennone。

4 讨论

苯丙素类和木脂素类在卷柏属植物中的量极为丰富, 在江南卷柏、卷柏、深绿卷柏、中华卷柏中分离得到的主要以简单苯丙素和木脂素居多, 本研究首次在兖州卷柏发现一系列的苯丙素类和木脂素类化合物, 这些化合物同时也为芥子醇和松柏醇衍生物。木脂素类生物合成是植物适应陆地环境的重要进化特征之一, 不同进化时期植物中形成木脂素各不相同。松柏醇是形成愈创木基木脂素(G-lignin)的单体, 存在于所有的微管植物中, 而以芥子醇为单体的紫丁香基木脂素类(S-lignin)只存在于被子植物中, 卷柏科植物作为一种从海洋向陆地转移的主要植物, 兖州卷柏这一系列的芥子醇衍生物的存在在卷柏植物中 S-lignin 的进化中占有重要的地位。

在木脂素的生物合成和分子调控研究中, 2008年 Weng 等^[21]在拟南芥植物中发现, 松柏醇(醛)与 5-羟化酶在 CYP84A1 介导下, 再与甲基转移酶(COMT)生成芥子醇(醛), CYP84A1 是芥子醇形成的一个关键酶。同时, Weng 等^[22]对 CYP84 家族的研究过程中发现江南卷柏中存在 CYP788A1, 从兖州卷柏一系列松柏醇和芥子醇衍生物的存在中, 推测兖州卷柏中是否也存在 CYP788A1 或 CYP 家族的其他同工酶, 还有待分子生物学实验研究来验证。

参考文献

- [1] 中国植物志委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] Banks J A, Nishiyama T, Hasebe M, et al. The *Selaginella* genome identifies genetic changes associated with the evolution of vascular plants [J]. *Science*, 2011(332): 960-963.
- [3] Zou Z X, Xu K P, Li F S, et al. A new pyrrole alkaloid from *Selaginella moellendorffii* Hieron [J]. *Chin Chem Lett*, 2013, 24(2): 114-116.
- [4] Xu K P, Zou H, Tan Q, et al. Selaginellins I and J, two new alkynyl phenols from *Selaginella tamariscina* (Beauv.)

- Spring [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(2): 93-96.
- [5] Wang C J, Hu C P, Xu K P, *et al.* Effects of selaginellin on homocysteine-induced senescence in human umbilical vein endothelial cells [J]. *J Cardiovasc Pharmacol*, 2010, 55(6): 560-566.
- [6] Zou H, Xu X P, Zou Z X, *et al.* A new flavonoid with 6-phenyl substituent from *Selaginella uncinata* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(1): 84-88.
- [7] Seong S J, SU K J, Sung G K, *et al.* Anti-acne activity of *Selaginella involvens* extract and its non-antibiotic antimicrobial potential on *Propionibacterium acnes* [J]. *Phytother Res*, 2008, 22(3): 335-339.
- [8] Gayathri V, Asha V V, Suvramoniam A. Preliminary studies on the immunomodulatory and antioxidant properties of *Selaginella* species [J]. *Indian J Pharm*, 2005, 37(6): 381-385.
- [9] Long H P, Zou H, Tan G S, *et al.* flavonoids with 3'-aryl substituent from *Selaginella involvens* Spring [J]. *Fitoterapia*, 2015, 105(9): 254-259.
- [10] Long H P, Li F S, Xu K P, *et al.* Bioactive compounds from *Selaginella involvens* Spring that protect PC-12 cells [J]. *Chin Chem Lett*, 2014, 25(5): 805-808.
- [11] 龙红萍, 李福双, 谭桂山, 等. 兖州卷柏化学成分研究 (I) [J]. 中成药, 2014, 36(5): 115-120.
- [12] 龙红萍, 李福双, 徐康平, 等. 兖州卷柏肽类化学成分及其对缺氧/复氧 PC-12 细胞损伤的保护作用 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(6): 998-1003.
- [13] Marumoto S, Miyazawa M. Microbial reduction of coumarin, psoralen, and xanthyletin by *Glomerella cingilata* [J]. *Tetrahedron*, 2011, 67(4): 495-500.
- [14] Chimichi S, De Sio F, Donati D, *et al.* The preparation of coumaric acids via styrylisoxazoles [J]. *Heterocycle*, 1983, 20(3): 263-267.
- [15] Lin R C, Skaltsounis A, Seguin E, *et al.* Phenolic constituents of *Selaginella doederleinii* [J]. *Planta Med*, 1994, 60(2): 168-170.
- [16] Buckel I, Molitor D, Liermann J C, *et al.* Phytotoxic dioxolanone-type secondary metabolites from *Guignardia bidwellii* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 89(2): 96-103.
- [17] Tuchinda P, Kornsakulkarn J, Pohmakotr M, *et al.* Dichapetalin-type triterpenoids and lignans from the aerial parts of *Phyllanthus acutissima* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(2): 655-663.
- [18] Zheng C J, Huang B K, Han T, *et al.* Niric oxide scavenging lignans from *Htexas nrgundo* seeds [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(9): 1627-1630.
- [19] 邹振兴, 江南卷柏化学成分研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [20] 李志峰, 杨金火, 张武岗, 等. 刺五加的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 852-855.
- [21] Weng J K, Li X, Stout J, *et al.* Independent origins of syringyl lignin in vascular plant [J]. *PNAS*, 2008, 105(22): 7887-7892.
- [22] Weng J K, Banks J A, Chapple C, *et al.* Parallels in lignin biosynthesis [J]. *Commun Integr Biol*, 2008, 1(1): 20-22.