

# 石松非生物碱成分研究

殷帅文<sup>1\*</sup>, 曾建国<sup>2</sup>, 王小夏<sup>3</sup>, 张韵<sup>1</sup>, 李珊珊<sup>1</sup>, 毛恺俊<sup>1</sup>

(1. 井冈山大学生命科学学院, 江西吉安 343009; 2. 吉安市林业局, 江西吉安 343000; 3. 长汀二中, 福建长汀 366300)

**摘要:** 用层析方法从石松(*Lycopodium japonicum*)全草的乙醇提取物中分离得到 8 个化合物。通过波谱分析, 分别鉴定为 3 $\beta$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯-16-酮 (1)、3 $\alpha$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯-16-酮 (2)、3 $\beta$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯(3)、3 $\alpha$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯(4)、onocerin (5)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -二醇(6)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\beta$ -二醇(7)和  $\beta$ -谷甾醇(8)。其中化合物 1 为新化合物, 化合物 3、4、6、7 为首次从该植物中分离获得, 化合物 2 的波谱数据系首次报道。

**关键词:** 石松; 锯齿石松烯型三萜; 甾醇

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2011)01-0079-05

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2011.01.012

## Non-alkaloid Constituents from *Lycopodium japonicum*

YIN Shuai-wen<sup>1\*</sup>, ZENG Jian-guo<sup>2</sup>, WANG Xiao-xia<sup>3</sup>,

ZHANG Yun<sup>1</sup>, LI Shan-shan<sup>1</sup>, MAO Kai-jun<sup>1</sup>

(1. School of Life Science, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China; 2. Forestry Bureau of Ji'an City,

Ji'an 343000, China; 3. Second High School of Changting, Changting 366300, China)

**Abstract:** Eight compounds were isolated from the ethanol extract of *Lycopodium japonicum*. On the basis of spectral data, they were identified as 3 $\beta$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-en-16-one (1), 3 $\alpha$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-en-16-one (2), 3 $\beta$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-en (3), 3 $\alpha$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-en (4), onocerin (5), stigmasta-5-en-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -diol (6), stigmasta-5-en-3 $\beta$ ,7 $\beta$ -diol (7),  $\beta$ -sitosterol (8). Compound 1 was a new compound, and compounds 3, 4, 6, 7 were obtained from this species for the first time, and the spectral data of compound 2 was reported for the first time.

**Key words:** *Lycopodium japonicum*; Serratene triterpenoids; Sterols

石松(*Lycopodium japonicum*), 俗名伸筋草, 为石松科(Lycopodiaceae)石松属植物, 具有舒筋活血、祛风通络的作用, 主治风湿性关节炎、四肢麻木、月经不凋等症<sup>[1]</sup>。该属植物化学成分主要为石松生物碱<sup>[2-3]</sup>, 而其他成分较少报道。本文报道江西井冈山及天玉山地区的石松的非生物碱成分。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

石松(*Lycopodium japonicum*)全草于 2007 年

7~8 月份采集于江西井冈山及天玉山地区, 在阴凉通风处晾干、粉碎。样品由井冈山大学生命科学学院周兵副教授鉴定。凭证标本(C.20070001)保存于井冈山大学生命科学学院标本室。

### 1.2 仪器

电子轰击质谱(EI-MS)测定采用 HP 5988A GC/MS 型质谱仪; NMR 测定采用 Bruker AM-400 型超导核磁共振仪; 柱层析硅胶(200~300 目)及薄层层析(TLC)硅胶 GF<sub>254</sub>(10~40  $\mu$ m)为青岛海洋化工厂

收稿日期: 2010-04-12 接受日期: 2010-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(30760031); 江西省“西部之光”访问学者经费资助

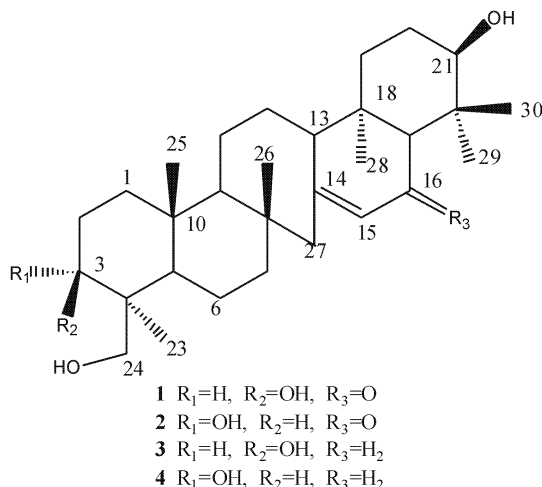
作者简介: 殷帅文(1978~), 男, 副教授, 博士, 主要从事天然产物研究与开发

\* 通讯作者 Corresponding author, email: shwyin@126.com

出品,用 254 nm 紫外灯检测,辅以喷 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -乙醇溶液后加热显色。

### 1.3 提取和分离

将粉碎的石松全草(10 kg)以 95% 乙醇浸泡提取 3 次,每次 3 d,将提取液合并后减压浓缩得浸膏 1500 g。浸膏以 6% 盐酸水溶液溶解,用乙酸乙酯萃取 3 次,得乙酸乙酯萃取物 565 g,酸水部分另外提取生物碱。将乙酸乙酯萃取物溶于 4 L 蒸馏水中,依次用石油醚、二氯甲烷萃取 3 次,分别得到石油醚萃取物 122 g、二氯甲烷萃取物 205 g。二氯甲烷萃取物经硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱)后得到共约 10 个组分,组分 3 经硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯 5:1),得到化合物 **8** (1 g),组分 4 经硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯 5:1),得化合物 **6** (35 mg)和 **7** (50 mg),组分 6 经硅胶柱层析(氯仿-丙酮 10:1),得化合物 **3** (50 mg)和 **5** (170 mg),组分 8 经 MCI 乙醇柱层析及硅胶柱层析(氯仿-丙酮 6:1),得化合物 **4** (140 mg),组分 9 经 MCI 乙醇柱层析及硅胶柱层析(氯仿-丙酮 6:1),得化合物 **1** (100 mg)和 **2** (460 mg)。



### 1.4 结构鉴定

**化合物 1** 白色粉末, mp. 314 ~ 317 $^{\circ}\text{C}$ 。5% 浓硫酸-无水乙醇溶液加热显紫红色。 $^{13}\text{C}$  NMR (pyridine- $d_5$ )和 $^1\text{H}$  NMR (pyridine- $d_5$ )数据见表 1 和 2; EIMS  $m/z$  (rel. int.): 472 (100), 454 (40), 421 (80), 405 (6), 373 (25), 332 (6), 275 (6), 243 (30), 203 (35), 189 (50), 173 (35), 135 (37), 121 (50), 95 (38), 81(35), 55 (25)。 $^1\text{H}$  NMR 谱中有 4 个偕羟基的质子信号:  $\delta$  4.50 (1H, d, 1.4 Hz, H-3)、3.74 (1H, d, 14 Hz, H-24)、3.61 (1H, d, 14 Hz, H-24)和 3.60 (1H, br s, H-

21); 1 个双键质子信号  $\delta$  5.96 (1H, s, H-17); 以及 6 个角甲基信号  $\delta$  1.54 (3H, s, H-23)、0.81 (3H, s, H-25)、0.70 (3H, s, H-26)、0.91 (3H, s, H-28)、1.38 (3H, s, H-29)和 1.71 (3H, s, H-30)。 $^{13}\text{C}$  NMR 和 DEPT 谱图表明该化合物存在 6 个  $\text{CH}_3$ 、10 个  $\text{CH}_2$ 、7 个 CH 和 7 个季碳,其中有 1 个酮基  $\delta$  201.4 (s, C-16)、1 组双键  $\delta$  163.5 (s, C-14)和 128.9 (d, C-15)。EIMS 显示分子量为 472,可确定该化合物分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ ,不饱和度为 7,是该属植物中特征性成分 serratene 型三萜。经文献检索,该化合物的波谱数据与  $3\alpha,21\beta,24$ -trihydroxyserrat-14-烯-16-酮基本吻合<sup>[4]</sup>。不同之处在于化合物 **1** 中 C3 化学位移为 79.7,而化合物  $3\alpha,21\beta,24$ -trihydroxyserrat-14-烯-16-酮为 70.3,结合文献[5 ~ 6]可知,化合物 **1** 应该为化合物  $3\alpha,21\beta,24$ -trihydroxyserrat-14-烯-16-酮的 3-OH 差向异构体,是一个新化合物,故化合物 **1** 为  $3\beta,21\beta,24$ -trihydroxyserrat-14-烯-16-酮。

**化合物 2** 白色粉末,分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。5% 浓硫酸-无水乙醇溶液加热显紫红色。 $^{13}\text{C}$  NMR (pyridine- $d_5$ )和 $^1\text{H}$  NMR (pyridine- $d_5$ )数据见表 1 和 2; EIMS  $m/z$  (rel. int.): 472 (100), 454 (40), 421 (80), 405 (6), 373 (25), 332 (6), 275 (6), 243 (30), 203 (35), 189 (50), 173 (35), 135 (37), 121 (50), 95 (38), 81 (35), 55 (25)。 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 和 DEPT 谱图表明该化合物是该属植物特征性成分 serratene 型三萜,波谱数据与化合物 **1** 极为类似,化合物 **1** 的 C1 ~ C5 化学位移分别为 38.7、28.6、79.7、43.3 和 55.6,而化合物 **2** 分别为 34.5、27.1、70.3、44.6 和 50.5,很明显,化合物 **2** 应该为化合物 **1** 的 3-OH 差向异构体, EIMS 显示分子量为 472,分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ ,不饱和度为 7,经文献检索,该化合物的波谱数据与  $3\alpha,21\beta,24$ -trihydroxyserrat-14-烯-16-酮基本吻合<sup>[4]</sup>,故化合物 **2** 命名为  $3\alpha,21\beta,24$ -trihydroxyserrat-14-烯-16-酮。

**化合物 3** 白色粉末,分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ 。5% 浓硫酸-无水乙醇溶液加热显紫红色。 $^{13}\text{C}$  NMR (pyridine- $d_5$ )和 $^1\text{H}$  NMR (pyridine- $d_5$ )数据见表 1 和 2; EIMS  $m/z$  (rel. int.): 458 (85), 443 (70), 425 (48), 407 (24), 391 (15), 300 (24), 287 (20), 270 (40), 255 (24), 229 (34), 220 (70), 205 (60), 187 (100), 175 (90), 147(74), 55 (45)。 $^1\text{H}$  NMR 谱中有 4 个连羟基的质子信号:  $\delta$  4.16 (1H, m, H-3)、3.43 (2H, m, H-24)和 3.45 (1H, m, H-21); 1 个双键质子信号  $\delta$  5.32

(1H, m, H-17);以及6个甲基信号  $\delta$  0.75 (3H, s, H-23)、0.68 (3H, s, H-25)、0.88 (3H, s, H-26)、0.81 (3H, s, H-28)、1.93 (3H, s, H-29)和1.22 (3H, s, H-30)。<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图表明该化合物存在6个CH<sub>3</sub>、11个CH<sub>2</sub>、7个CH、6个季碳,其中有1组双键  $\delta$  138.9 (C, C-14)和122.8 (CH, C-15)。EIMS显示分子量为458,分子式为C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>,不饱和度为6,是该属植物特征性成分 *serratene* 型三萜。波谱数据与化合物1基本吻合<sup>[6]</sup>。化合物3比化合物1缺少羰基信号,多了1个CH<sub>2</sub>信号。确定化合物3为3 $\beta$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯,为已知化合物,但其波谱数据首次报道。

**化合物4** 白色粉末。5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显紫红色。<sup>13</sup>C NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>)和<sup>1</sup>H NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>)数据见表1和2;EIMS *m/z* (rel. int.): 458 (85), 443 (70), 425 (48), 407 (24), 391 (15), 300 (24), 287 (20), 270 (40), 255 (24), 229 (34), 220 (70), 205 (60), 187 (100), 175 (90), 147 (74), 55 (45)。<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图表明该化合物是该属植物特征性成分 *serratene* 型三萜,波谱数据与化合物3极为类似,化合物3的C1~C5化学位移分别为39.5、28.8、80.0、43.8和56.6,而化合物4分别为34.5、26.4、71.1、44.0和51.0,同时化合物3的<sup>1</sup>H NMR数据中H<sub>B</sub>的化学位移为4.16,而化合物4中为4.65,化合物4应该为化合物3的3-OH差向异构体,EIMS显示分子量为458,分子式为C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>,不饱和度为6。该化合物的波谱数据与文献[5]一致,因此确定化合物4为3 $\alpha$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯。

**化合物5** 白色粉末。5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显紫红色。<sup>13</sup>C NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>)和<sup>1</sup>H NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>)数据见表1和2;EIMS *m/z* (rel. int.): 442 (20), 427 (38), 409 (30), 391 (10), 381 (8), 355 (4), 302 (4), 285 (4), 255 (10), 229 (24), 203 (30), 175 (24), 135 (100), 107 (36), 81(34), 55 (20)。<sup>1</sup>H NMR谱中有2个连羟基的质子信号: $\delta$  3.27 (1H, d, 11.7 Hz, H-3)和3.23 (1H, d, 11.7 Hz, H-21);4个双键质子信号  $\delta$  4.83 (2H, s, H-26)和4.56 (2H, s, H-27);以及6个甲基信号  $\delta$  0.99 (6H, s, H-23, 30)、0.76 (6H, s, H-24, 29)、0.64 (6H, s, H-25, 28)。<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图表明该化合物分子中存在6个CH<sub>3</sub>、12个CH<sub>2</sub>、6个CH、6个季碳,其中有2组双键  $\delta$  149.3 (C, C-8, C-14)和106.9 (CH, C-26, C-

27)。EIMS显示分子量为442,根分子式为C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>,不饱和度为6。该化合物的波谱数据与文献[7]基本吻合,故确定为 *onocerin*。

表1 化合物1~5的<sup>13</sup>C NMR数据(吡啶中测定)

Table 1 <sup>13</sup>C NMR data ( $\delta$  in ppm, *J* in Hz) of compounds 1~5 in pyridine-*d*<sub>5</sub>

C	化合物 Compounds				
	1	2	3	4	5
1	38.7	34.5	39.5	34.5	36.6
2	28.6	27.1	28.8	26.4	27.7
3	79.7	70.3	80.0	71.1	77.9
4	43.3	44.6	43.8	44.0	39.7
5	55.6	50.5	56.6	51.0	55.0
6	19.5	19.9	19.7	19.9	23.7
7	45.5	46.1	45.8	46.3	37.8
8	37.9	38.6	38.0	38.3	149.3
9	62.5	63.1	63.0	63.9	57.9
10	38.1	38.9	38.2	38.9	39.7
11	25.0	25.5	25.4	26.2	22.0
12	26.9	27.3	27.7	28.3	22.0
13	58.9	59.4	57.3	57.4	57.9
14	163.5	164.0	138.9	139.5	149.3
15	128.9	129.3	122.8	123.1	37.8
16	201.4	201.8	24.5	25.0	23.7
17	59.4	59.9	43.3	44.3	55.0
18	44.6	45.1	36.4	36.9	39.7
19	31.9	32.3	31.8	32.2	36.6
20	25.8	26.1	26.6	26.4	27.7
21	75.8	76.2	75.2	76.8	77.9
22	37.5	37.8	37.4	38.2	39.7
23	23.6	24.0	24.5	22.8	15.8
24	64.4	66.0	64.5	66.4	14.4
25	16.4	16.8	16.5	17.2	28.4
26	19.8	20.4	20.0	20.5	106.9
27	56.4	56.3	56.5	57.9	106.9
28	15.1	15.4	13.8	14.1	28.4
29	22.1	22.5	22.1	22.7	15.8
30	29.0	29.4	28.7	28.6	14.4

**化合物6** 无色针状晶体,分子式为C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>,不饱和度为5。5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显蓝色。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  36.9 (C-1, CH<sub>2</sub>), 31.3 (C-2, CH<sub>2</sub>), 71.3 (C-3, CH), 41.9 (C-4, CH<sub>2</sub>), 143.4 (C-5, C), 125.4 (C-6, CH), 65.3 (C-7, CH), 37.5 (C-8, CH), 42.1 (C-9, CH), 37.3 (C-10, C), 20.7 (C-11, CH<sub>2</sub>), 39.1 (C-12, CH<sub>2</sub>), 42.2 (C-13, C), 49.4 (C-14, CH), 24.2 (C-15, CH<sub>2</sub>), 29.2 (C-16, CH<sub>2</sub>), 55.7 (C-17, CH), 11.6

(C-18, CH<sub>3</sub>), 18.9 (C-19, CH<sub>3</sub>), 36.0 (C-20, CH), 18.2 (C-24, CH), 29.1 (C-25, CH), 18.7 (C-26, CH<sub>3</sub>), 19.7 (C-21, CH<sub>3</sub>), 33.9 (C-22, CH<sub>2</sub>), 28.9 (C-23, CH<sub>2</sub>), 45.8 (C-27, CH<sub>3</sub>), 23.0 (C-28, CH<sub>2</sub>), 11.9 (C-29, CH<sub>3</sub>);

表 2 化合物 1~5 的 <sup>1</sup>H NMR 数据(吡啶中测定)Table 2 <sup>1</sup>H NMR data (δ in ppm, J in Hz) of Compounds 1~5 in pyridine-d<sub>5</sub>

C	化合物 Compounds				
	1	2	3	4	5
1	1.55 (1H, m) 1.84 (1H, m)	1.56 (1H, m) 1.83 (1H, m)	1.55 (1H, m) 1.84 (1H, m)		
2	1.91(1H, m) 2.15(1H, m)	1.91(1H, m) 2.16(1H, m)	1.91(1H, m) 2.14(1H, m)		
3	4.50(1H, d, 1.4 Hz)	4.46(1H, br s)	4.16(1H, m)	4.65(1H, m)	3.27(1H, d, 11.7 Hz)
4					
5	1.86(1H, m)	1.87(1H, m)	1.86(1H, m)		
6	1.65(2H, m)	1.65(2H, m)	1.65(1H, m)		
7	1.24(1H, m) 1.37(1H, m)	1.25(1H, m) 1.38(1H, m)	1.24(1H, m) 1.37(1H, m)	1.38(1H, m) 1.23(1H, m)	2.43(1H, m) 1.98(1H, m)
8					
9	1.03(1H, m)	1.03(1H, m)	1.03(1H, m)		
10					
11	1.09(1H, m) 1.80(1H, m)	1.10(1H, m) 1.80(1H, m)	1.09(1H, m) 1.80(1H, m)		
12	1.10(1H, m) 1.90(1H, m)	1.11(1H, m) 1.90(1H, m)	2.07(1H, m) 1.06(1H, m)		
13	2.48(1H, m)	2.48(1H, m)	2.38(1H, m)		
14					
15	5.96(1H, s)	5.95(1H, s)	5.32(1H, m)	5.33(1H, m)	2.43(1H, m) 1.98(1H, m)
16			1.55(1H, m) 2.37(1H, m)	1.55(1H, m) 2.37(1H, m)	
17	3.04(1H, s)	3.04(1H, s)	2.37(1H, s)		
18					
19	1.58(1H, m) 2.25(1H, m)	1.58(1H, m) 2.25(1H, m)	1.96(1H, m) 1.63(1H, m)		
20	1.90(1H, m) 2.04(1H, m)	1.90(1H, m) 2.05(1H, m)	2.00(1H, m) 1.88(1H, m)		
21	3.60(1H, br s)	3.60(1H, br s)	3.45(1H, m)	3.68(1H, m)	3.23(1H, d, 11.7 Hz)
22					
23	1.54(3H, s)	1.61(3H, s)	0.75(3H, s)	0.67(3H, s)	0.99(3H, s)
24	3.74(1H, d, 14 Hz) 3.61(1H, d, 14 Hz)	3.88(1H, d, 14 Hz) 4.10(1H, d, 14 Hz)	3.43(2H, m)	4.11(1H, m) 3.80(1H, m)	0.76(3H, s)
25	0.81(3H, s)	0.91(3H, s)	0.68(3H, s)		0.64(3H, s)
26	0.70(3H, s)	0.75(3H, s)	0.88(3H, s)		4.83(2H, s)
27	1.88(1H, s) 2.38(1H, s)	1.89(1H, s) 2.34(1H, s)	2.37(1H, s) 1.55(1H, s)	2.26(1H, s) 1.90(1H, s)	4.56(2H, s)
28	0.91(3H, s)	0.90(3H, s)	0.81(3H, s)	0.80(3H, s)	0.64(3H, s)
29	1.38(3H, s)	1.39(3H, s)	0.93(3H, s)	0.89(3H, s)	0.76(3H, s)
30	1.71(3H, s)	1.72(3H, s)	1.22(3H, s)	1.17(3H, s)	0.99(3H, s)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.28 (1H, brs, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-21), 0.84 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, s, H-27), 0.80 (3H, t,  $J = 6.3$  Hz, H-29), 0.65 (3H, s, H-18); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 430 (1), 412 (24.6), 398 (6.8), 271 (1.3), 253 (1.6), 175 (4.7), 161 (9.6), 145 (9.5), 107 (18.1), 95 (24.6), 81 (28.0), 69 (29.5), 55 (52.6), 43 (100).  $^1\text{H NMR}$ 中有1个双键的质子信号: $\delta$  5.28 (1H, brs, H-6), 化合物同样显示出甾醇峰型。 $^{13}\text{C NMR}$ 和DEPT谱图表明该化合物存在6个 $\text{CH}_3$ 、10个 $\text{CH}_2$ 、10个 $\text{CH}$ 、3个季碳,其中有2个偕氧 $\text{CH}$ , $\delta$  71.3 (d, C-3)和65.3(d, C-7)、1个双键的碳信号 $\delta$  143.4 (s, C-5)和125.4 (d, C-6)。该化合物的波谱数据与豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -二醇基本吻合<sup>[8]</sup>。

**化合物7** 无色针状晶体,分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显蓝色。 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 和DEPT谱图表明该化合物与化合物6类似,化合物6中C-7的化学位移为65.3,而化合物7中为73.3,推测化合物7为化合物6的7-OH差向异构体。该化合物的波谱数据与豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\beta$ -二醇基本吻合<sup>[8]</sup>。

**化合物8** 无色针状晶体,分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ ,不饱和度为5。5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显紫红色。氢谱提示 $\Delta^5$ -3 $\beta$ -OH甾醇的特征信号 $\delta$  3.52 (1H, m, H-3)和5.35 (1H, br s, H-6)。 $^{13}\text{C NMR}$ 和DEPT谱图表明该化合物存在6个 $\text{CH}_3$ 、11个 $\text{CH}_2$ 、9个 $\text{CH}$ 和3个季碳,其中有1个偕羟基碳和1组双键信号 $\delta$  140.8 (s, C-5)和121.7 (d, C-6)。该化合物的波谱数据与 $\beta$ -谷甾醇基本吻合<sup>[9]</sup>。

## 2 结果和讨论

从石松全草的乙醇提取物中分离得到8个化合物。通过波谱分析,分别鉴定为3 $\beta$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯-16-酮(1)、3 $\alpha$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯-16-酮(2)、3 $\beta$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯(3)、3 $\alpha$ ,21 $\beta$ ,24-trihydroxyserrat-14-烯(4)、onocerin(5)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -二醇(6)、豆甾-5-

烯-3 $\beta$ ,7 $\beta$ -二醇(7)和 $\beta$ -谷甾醇(8)。其中化合物1为新化合物,化合物3、4、6、7为首次从该植物中分离获得,化合物2的波谱数据系首次报道。

有关石松非生物碱化学成分报道较少,其中,C环具有7个碳原子的serratene型三萜是该属植物的特征性成分<sup>[2-5]</sup>。本研究报道的主要成分亦为serratene型三萜,这为石松的化学分类学提供了一定的依据。另外,有报道<sup>[4]</sup>称serratene型三萜具有抑制白色念珠菌分泌性天冬氨酸蛋白酶(SAP)活性,这为石松的开发利用提供了一定的依据。

**致谢** 部分实验及波谱数据在中国科学院药物研究所叶阳课题组完成,特此致谢。

## 参考文献

- [1] Cai X(蔡雄), Pan D J(潘德济). The studies of sterol components of *Lycopodium japonicum* and *Lycopodium obscurum* L. [J]. Chin Trad Herb Drug(中草药), 1987, 18(12): 2-6. (in Chinese)
- [2] Ma X Q, Gang D R. The *Lycopodium* alkaloids [J]. Nat Prod Rep, 2004, 21: 752-772.
- [3] Morita H, Arisaka M, Yoshida N, et al. Serratezomines A-C, new alkaloids from *Lycopodium serratum* var. *serratum* [J]. J Org Chem, 2000, 65: 6241-6245.
- [4] Zhang Z Z, ElSohly H N, Jacob M R, et al. Natural products inhibiting candida albicans secreted aspartic proteases from *Lycopodium cernuum* [J]. J Nat Prod, 2002, 65: 979-985.
- [5] Seto H, Furihata K, Guangyi X, et al. Assignments of the  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ - NMR spectra of four *Lycopodium* triterpenoids by the application of a new two-dimensional technique, heteronuclear multiple bond connectivity (HMBC) [J]. Agri Biol Chem, 1988, 52 (7): 1797-1801.
- [6] Tsuda Y, Fujimoto T, Kimpara K. Lycopodium triterpenoids (7). The structures and partial syntheses of 16-oxoserratenediol, 16-oxo-21-episerratenediol, 16-oxodiepiserratenediol, 16-oxoserratetriol, 16-oxo-21-episerratetriol, and 16-oxolycoclavanol,  $\alpha$ , $\beta$ -unsaturated ketones of serratane group [J]. Chem Pharm Bull, 1975, 23(6): 1290-1299.
- [7] Pauli G F. Comprehensive spectroscopic investigation of alpha-onocerin [J]. Planta Med, 2000, 66: 299-302.
- [8] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. J Nat Prod, 1990, 53: 1430-1435.
- [9] Cui S Y(崔书亚), Cheng D L(程东亮), Tian J(田军), et al. The studies of chemical components of *Clausena dummiiana* [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2001, 13(2): 11-13. (in Chinese)