

雪松松针正丁醇部位化学成分的研究

李 师¹, 刘东彦², 石晓峰^{1,2*}, 雷艳萍¹

1. 甘肃中医学院药学院, 甘肃 兰州 730030

2. 甘肃省医学科学研究院药物研究所, 甘肃 兰州 730050

摘要: 目的 对雪松 *Cedrus deodara* 松针正丁醇部位的化学成分进行研究。方法 利用硅胶柱及 Sephadex LH-20 凝胶色谱柱分离、纯化, 并根据理化性质及波谱数据进行结构鉴定。结果 从雪松松针正丁醇部位分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 1-(4'-羟基-3'-甲氧基苯基)-2-[4''-(3-丙醇基)-2''-甲氧基苯基]-1, 3-丙二醇 (1)、(7*S*, 8*R*)-9, 9'-二羟基-3, 3'-二甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (2)、(7*R*, 8*R*)-3', 9, 9'-三羟基-3-甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*-α-*L*-鼠李糖苷 (3)、(6*R*, 9*R*)-6-羟基 3-oxo-α-ionol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (4)、(6*R*, 9*R*)-3-oxo-α-ionol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5)、莽草酸正丁酯 (6)、奎宁酸正丁酯 (7)、(6*S*, 9*R*)-6-hydroxy-3-oxo-α-ionol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (8)、5-*p*-trans-coumaroylguinic acid (9)、(*E*)-1-*O*-对香豆酰基-α-*D*-吡喃葡萄糖苷 (10)。结论 化合物 1~7 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 雪松松针; 正丁醇提取物; 1-(4'-羟基-3'-甲氧基苯基)-2-[4''-(3-丙醇基)-2''-甲氧基苯基]-1, 3-丙二醇; (7*R*, 8*R*)-3', 9, 9'-三羟基-3-甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*-α-*L*-鼠李糖苷; 莽草酸正丁酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)18-2602-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.18.005

Chemical constituents in *n*-butanol extract from pine needles of *Cedrus deodara*

LI Shi¹, LIU Dong-yan², SHI Xiao-feng^{1,2}, LEI Yan-ping¹

1. Pharmacy School of Gansu University of TCM, Lanzhou 730030, China

2. Institute of Materia Medica, Gansu Academy of Medical Science, Lanzhou 730050, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the *n*-butanol extract of pine needles of *Cedrus deodara*. **Methods** Chemical constituents were separated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 chromatography column. The structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data (¹H-NMR, ¹³C-NMR, and DEPT). **Results** The compounds were identified as 1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[4''-(3-hydroxypropyl)-2''-methoxyphenoxy]-1, 3-propanediol (1), (7*S*, 8*R*)-9, 9'-dihydroxy-3, 3'-dimethoxy-7, 8-dihydro-benzofuran-1'-propanol base neolignan-4-*O*-β-*D*-glucoside (2), (7*R*, 8*R*)-3', 9, 9'-trihydroxy-3-methoxy-7, 8-dihydro-benzofuran-1'-propanol base neolignans-9-*O*-α-*L*-rhamnoside (3), (6*R*, 9*R*)-6-hydroxy-3-oxo-α-ionol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (4), (6*R*, 9*R*)-3-oxo-α-ionol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), shikimic acid butyl ester (6), quinic acid butyl ester (7), (6*S*, 9*R*)-6-hydroxy-3-oxo-α-ionol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (8), 5-*p*-trans-coumaroylguinic acid (9), and (*E*)-1-*O*-*p*-coumaroyl-α-*D*-glucopyranoside (10). **Conclusion** Compounds 1—7 are isolated from *C. Trew* for the first time.

Key words: pine needles of *Cedrus deodara*; *n*-butanol extract; 1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[4''-(3-hydroxypropyl)-2''-methoxyphenoxy]-1, 3-propanediol; (7*R*, 8*R*)-9, 9'-dihydroxy-3, 3'-dimethoxy-7, 8-dihydro-benzofuran-1'-propanol base neolignan-4-*O*-β-*D*-glucoside; shikimic acid butyl ester

雪松 *Cedrus deodara* (Roxb.) G. Don 又名喜马拉雅雪松、喜马拉雅杉、香柏, 是松科 (Pinales) 雪松属 *Cedrus* Trew 植物。其针叶作为 13 个可供药用松针之一, 具有镇痛、解痉、抗菌、抗炎、抗病

毒、抗癌等多种药理活性^[1]。为了开发利用雪松松针, 本实验室曾从雪松松针的具有抗癌活性成分的 95%乙醇提取物的石油醚萃取物、二氯甲烷萃取物、醋酸乙酯萃取物中分离纯化得到 50 余个化合物^[2-10],

收稿日期: 2014-05-30

基金项目: 甘肃省科技支撑计划项目 (1204FKCA152)

作者简介: 李 师 (1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药化学及中药制剂质量标准研究。Tel: (0931)2302844 E-mail: 736663549@qq.com

*通信作者 石晓峰 Tel: (0931)2302644 E-mail: shixiaofeng2005@sina.com

但尚未对雪松松针正丁醇萃取物的化学成分进行系统研究,为此本实验针对雪松松针 95%乙醇提取物的正丁醇萃取物进行了化学成分的分离和表征,初步分离得到 10 个化合物,分别鉴定为 1-(4'-羟基-3'-甲氧基苯基)-2-[4''-(3-丙醇基)-2''-甲氧基苯基]-1, 3-丙二醇 [1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[4''-(3-hydroxypropyl)-2''-methoxyphenoxy]-1, 3-propanediol, **1**]、(7*S*, 8*R*)-9, 9'-二羟基-3, 3'-二甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 [(7*S*, 8*R*)-9, 9'-dihydroxy-3, 3'-dimethoxy-7, 8-dihydro-benzofuran-1'-propanol base neolignan-4-*O*- β -*D*-glucoside, **2**]、(7*R*, 8*R*)-3', 9, 9'-三羟基-3-甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 [(7*R*, 8*R*)-3', 9, 9'-trihydroxy-3-methoxy-7, 8-dihydro-benzofuran-1'-propanol base neolignans-9-*O*- α -*L*-rhamnoside, **3**]、(6*R*, 9*R*)-6-羟基-3-oxo- α -ionol-9-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**4**)、(6*R*, 9*R*)-3-oxo- α -ionol-9-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**5**)、莽草酸正丁酯 (shikimic acid butyl ester, **6**)、奎宁酸正丁酯 (quinic acid butyl ester, **7**)、(6*S*, 9*R*)-6-hydroxy-3-oxo- α -ionol-9-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**8**)、5-*p*-trans-coumaroylquinic acid (**9**)、(*E*)-1-*O*-对香豆酰基- α -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(*E*)-1-*O*-*p*-coumaroyl- α -*D*-glucopyranoside, **10**]。其中, 化合物 **1**~**7** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

METTLER FP2—62 熔点测定仪 (瑞士 Mettler 公司); Varian NOVA 400 MHz 核磁共振仪 (美国瓦里安公司); VGZAB-HS 型质谱仪 (英国 VG 公司); R—200 型旋转蒸发仪 (瑞士 BÜCHI 公司); BHZ—D (III) 循环水式真空泵 (巩义市予华仪器有限公司); 柱色谱填充剂 Diaion HP-20、Toyopearl HW-40 (日本三菱公司)、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄、柱色谱用硅胶 (100~200 目、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品。所用试剂均为分析纯。

雪松松针于 2012 年 6 月采自甘肃省兰州市, 经甘肃省医学科学研究院何福江研究员、石长栓副研究员鉴定为松科雪松属植物雪松 *Cedrus deodara* (Roxb.) G. Don. 的针叶。

2 提取与分离

取阴干的雪松松针 5.5 kg, 用 14 倍量的 95%乙醇提取, 提取液经真空减压浓缩得到总浸膏 700 g。

将浸膏超声分散于水中, 依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取。将正丁醇萃取部位进行减压浓缩, 得到正丁醇萃取物干浸膏 (120 g)。将正丁醇萃取物干浸膏 (120 g) 分散于水中, 通过大孔吸附树脂 Diaion HP-20 柱, 依次用 10%、20%、30%、40%、50%、95% 甲醇进行洗脱。其中 Diaion 柱的 20% 甲醇 (10.36 g)、30% 甲醇 (6.58 g) 洗脱部分分别通过 Toyopearl HW-40 和 Sephadex LH-20 柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇溶剂系统反复分离纯化, 从中分离得到化合物 **1** (10 mg)、**2** (31.8 mg)、**3** (121.55 mg)、**4** (26 mg)、**5** (12 mg)、**6** (72.4 mg)、**7** (137 mg)、**8** (20 mg)、**9** (13 mg)、**10** (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 类白色无定形粉末 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显棕黑色斑点, 10% 硫酸-乙醇显紫红色, 与三氯化铁-铁氰化钾反应显蓝色, 提示该化合物含有酚羟基。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 401 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.01 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-2'), 6.97 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.84 (1H, dd, $J = 8.4, 6.6$ Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-5''), 6.77 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-3''), 6.66 (1H, dd, $J = 7.8, 9.0$ Hz, H-6''), 3.81 (3H, d, $J = 3.6$ Hz, H-3'), 3.77 (3H, d, $J = 9.6$ Hz, H-2''), 1.78 (2H, m, H-8''), 2.59 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-9''), 3.54 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-7''), 4.28 (1H, m, H-2), 4.87 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1), 3.55 (1H, dd, $J = 6.6, 18.0$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 151.9 (C-4'), 147.2 (C-3'), 138.2 (C-1'), 121.0 (C-6'), 120.8 (C-5'), 111.8 (C-2'), 151.7 (C-1''), 147.0 (C-2''), 138.1 (C-4''), 121.8 (C-6''), 119.6 (C-3''), 114.0 (C-5''), 86.6 (C-2), 74.1 (C-1), 62.2 (C-3), 61.9 (C-9''), 35.5 (C-7''), 32.7 (C-8''), 56.5 (-OCH₃), 56.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[1], 故鉴定化合物 **1** 为 1-(4'-羟基-3'-甲氧基苯基)-2-[4''-(3-丙醇基)-2''-甲氧基苯基]-1, 3-丙二醇。

化合物 **2**: 类白色无定形粉末 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显棕色斑点, 10% 硫酸-乙醇显粉红色。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 522 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.17 (1H, brs, H-6'), 7.15 (1H, brs, H-2'), 7.58 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2), 7.37 (1H, dd, $J = 1.8, 7.8$ Hz, H-6), 7.36 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-5), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 102.5 (C-1''), 78.0 (C-5''), 77.6 (C-3''), 74.7 (C-2''),

71.2 (C-4''), 62.4 (C-6''), 88.4 (C-7), 64.9 (C-9), 62.2 (C-9'), 49.8 (C-8), 35.6 (C-7'), 32.8 (C-8'), 56.7 (-OCH₃), 55.4 (-OCH₃), 150.7 (C-4), 147.4 (C-3), 137.0 (C-1), 111.1 (C-2), 114.0 (C-5), 117.8 (C-6), 147.3 (C-4'), 145.1 (C-3'), 138.1 (C-5'), 129.5 (C-1'), 119.4 (C-6'), 117.8 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为 (7*S*, 8*R*)-9, 9'-二羟基-3, 3'-二甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 类白色无定形粉末 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显棕黑色斑点, 10%硫酸-乙醇显紫红色, 与三氯化铁-铁氰化钾反应显蓝色, 提示该化合物含有酚羟基。电喷雾质谱 (ESI-MS) 给出准分子离子峰 m/z : 515 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, J = 6.6, 1.8 Hz, H-6), 6.59 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-5), 5.50 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 65.2 (C-9), 62.3 (C-9'), 56.5 (C-8), 35.8 (C-8'), 32.7 (C-7'), 55.9 (-OCH₃), 101.4 (C-1''), 70.8 (C-2''), 72.2 (C-3''), 73.8 (C-4''), 72.0 (C-5''), 17.9 (C-6''), 152.1 (C-3), 146.4 (C-4), 139.1 (C-1), 119.6 (C-5), 119.1 (C-6), 111.2 (C-2), 146.4 (C-3'), 141.9 (C-4'), 136.9 (C-5'), 129.5 (C-1'), 117.1 (C-6'), 116.7 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为 (7*R*, 8*R*)-3', 9, 9'-三羟基-3-甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **4**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显墨绿色斑点, 10%硫酸-乙醇显棕绿色。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 409 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.86 (1H, q, J = 2.4 Hz, H-4), 5.86 (1H, dd, J = 7.8, 12.6 Hz, H-7), 5.85 (1H, dd, J = 1.8, 12.6 Hz, H-8), 4.42 (1H, qdd, J = 9.6, 1.8, 7.8 Hz, H-9), 3.85 (1H, dd, J = 3.3, 17.5 Hz, H-6'), 3.62 (1H, dd, J = 8.2, 17.5 Hz, H-6'), 2.52 (1H, d, J = 25.5 Hz, H-2a), 2.16 (1H, dd, J = 1.1, 25.5 Hz, H-2b), 4.34 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-1'), 3.23 (1H, t, J = 14.2 Hz, H-4'), 3.16 (1H, dd, J = 11.7, 13.8 Hz, H-2'), 1.92 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-13), 1.29 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-10), 1.03 (1H, s, H-12), 1.02 (1H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 201.2 (C-3), 167.2 (C-5), 127.2 (C-4), 135.3 (C-8), 131.5 (C-7), 102.7 (C-1''), 78.1 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.2 (C-2''), 71.6

(C-4''), 62.8 (C-6''), 80.0 (C-6), 77.3 (C-9), 50.7 (C-2), 42.4 (C-1), 24.7 (C-12), 23.4 (C-11), 21.2 (C-10), 19.6 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为 (6*R*, 9*R*)-6-hydroxy-3-oxo-α-ionol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 **5**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显墨绿色斑点, 10%硫酸-乙醇显棕绿色。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 393 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.87 (1H, q, J = 2.4 Hz, H-4), 5.77 (1H, dd, J = 6.6, 15.4 Hz, H-8), 5.64 (1H, dd, J = 9.0, 15.4 Hz, H-7), 4.39 (1H, m, H-9), 3.82 (1H, dd, J = 11.8, 2.4 Hz, H-6'), 3.64 (1H, dd, J = 11.8, 6.6 Hz, H-6'), 2.44 (1H, d, J = 18.0 Hz, H-2), 2.02 (1H, d, J = 18.0 Hz, H-2), 4.34 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.27 (1H, m, H-4'), 3.16 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-2'), 1.93 (3H, brs, H-13), 1.29 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-10), 1.02 (1H, s, H-11), 1.00 (1H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 202.0 (C-3), 168.9 (C-5), 126.1 (C-4), 138.2 (C-8), 128.8 (C-7), 102.4 (C-1''), 78.1 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.3 (C-2''), 71.5 (C-4''), 62.7 (C-6''), 77.0 (C-9), 56.8 (C-6), 48.3 (C-2), 37.1 (C-1), 28.0 (C-12), 27.6 (C-11), 23.8 (C-13), 21.0 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为 (6*R*, 9*R*)-3-oxo-α-ionol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显棕色斑点, 10%硫酸-乙醇显紫红色。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 248 [M+NH₄]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 谱显示了典型的莽草酸酰基结构^[15], δ 6.77 (1H, m, J = 1.8 Hz, H-2), 2.67 (1H, dd, J = 18.0, 1.2 Hz, H-6), 2.18 (1H, dd, J = 18.0, 7.6 Hz, H-6), 4.16 (1H, t, J = 6.6 Hz, H-3), 3.99 (1H, m, H-5), 3.67 (1H, dd, J = 7.2, 4.2 Hz, H-4), 4.13 (2H, d, J = 6.0 Hz, H-1'), 1.66 (2H, m, H-2'), 1.40 (2H, m, H-3'), 0.95 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-4'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 168.3 (C-7), 138.9 (C-2), 130.4 (C-1), 72.6 (C-4), 68.4 (C-5), 67.2 (C-3), 31.8 (C-6), 65.6 (C-1'), 31.5 (C-2'), 20.2 (C-3'), 14.0 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为莽草酸正丁酯。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显棕黑色斑点, 10%硫酸-乙醇显灰棕色。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 266 [M+

$\text{NH}_4]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.94, 4.14 (2H, m, H-8), 2.06 (2H, m, H-2), 1.84 (2H, m, H-6), 1.64 (2H, m, H-9), 1.40 (2H, m, H-10), 4.09 (1H, m, H-3), 4.00 (1H, m, H-5), 3.41 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): δ 175.5 (C-7), 76.8 (C-1), 76.7 (C-4), 71.5 (C-3), 67.9 (C-5), 66.2 (C-8), 42.1 (C-6), 38.2 (C-2), 31.6 (C-9), 20.0 (C-10), 14.0 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为奎宁酸正丁酯。

化合物 **8**: 白色无定形粉末 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显棕色斑点, 10% 硫酸-乙醇显灰色。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 409 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.90, 0.90 (各 3H, s, H-11, 12), 1.16 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.77 (3H, d, $J = 0.8$ Hz, H-13), 2.04 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2a), 2.41 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2b), 2.93 (1H, ddd, $J = 10.6, 8.4, 2.4$ Hz, H-5'), 3.05 (1H, dd, $J = 9.2, 6.0$ Hz, H-2'), 3.10 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-4'), 3.15 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-3'), 3.43 (1H, dd, $J = 11.2, 5.6$ Hz, H-6a'), 3.65 (1H, dd, $J = 11.6, 4.8$ Hz, H-6b'), 4.16 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.31 (1H, dq, $J = 6.0, 5.6$ Hz, H-9), 4.95 (1H, s, 6-OH), 5.72 (1H, dd, $J = 12.8, 6.4$ Hz, H-8), 5.73 (1H, s, H-4), 5.75 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 19.1 (C-13), 21.0 (C-10), 23.2 (C-11), 24.2 (C-12), 41.1 (C-1), 48.8 (C-2), 61.3 (C-6'), 70.2 (C-4'), 73.8 (C-9), 74.9 (C-2'), 76.9 (C-3'), 76.9 (C-5'), 78.1 (C-6), 101.1 (C-1'), 125.8 (C-4), 130.5 (C-8), 133.5 (C-7), 164.3 (C-5), 197.6 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为 (6*S*, 9*R*)-6-羟基-3-oxo- α -ionol-9-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 **9**: 类白色无定形粉末 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显棕色斑点, 10% 硫酸-乙醇显棕色。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 339 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.92~2.23 (4H, m, H-2'', 6''), 3.74 (1H, dd, $J = 9.6, 1.6$ Hz, H-4''), 4.86 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-3''), 5.33 (1H, m, H-5''), 6.37 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), δ 6.81 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-3', 5'), 7.47 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.60 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 37.4 (C-2''), 38.7 (C-6''), 71.1 (C-4''), 73.7 (C-3''), 76.2 (C-5''), 79.5 (C-1''), 116.8 (C-2), 116.8 (C-3', 5'), 127.2 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 146.7 (C-3),

161.3 (C-4'), 168.9 (C-1), 176.5 (C-7'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为 5-*p-trans*-coumaroylguinic acid。

化合物 **10**: 白色针状结晶 (甲醇)。紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 显黑棕色斑点, 10% 硫酸-乙醇显棕黑色。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 325 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.30~3.46 (4H, m, H-2''~5''), 3.68 (1H, dd, $J = 12.0, 4.4$ Hz, H-6''a), 3.88 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6''b), 4.97 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-1''), 6.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 7.12 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-3', 5'), 7.56 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-2', 6'), 7.64 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 62.4 (C-6''), 71.2 (C-4''), 74.8 (C-2''), 77.9 (C-3''), 78.2 (C-5''), 101.8 (C-1''), 117.4 (C-2), 117.9 (C-3', 5'), 129.9 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 145.8 (C-3), 160.8 (C-4'), 170.6 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **10** 为 (*E*)-1-*O*-对香豆酰基- α -*D*-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 白朝辉, 石晓峰, 刘东彦, 等. 雪松松针的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中国药师, 2012, 15(12): 1791-1793.
- [2] 张军民, 石晓峰, 李 冲, 等. 雪松松针化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(2): 215-218.
- [3] 张军民, 石晓峰, 马趣环, 等. 雪松松针化学成分研究 (II) [J]. 中药材, 2010, 33(7): 1084-1086.
- [4] Zhang J M, Shi X F, Wang D D, et al. Chemical constituents from pine needles of *Cedrus deodara* [J]. *Chem Nat Comps*, 2011, 47(2): 272-274.
- [5] Liu D Y, Shi X F, Wang D D, et al. A new flavonoid in pine of *Cedrus deodara* [J]. *Chin Herb Med*, 2011, 3(1): 5-6.
- [6] 刘东彦, 石晓峰, 李 冲, 等. 雪松松针黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(4): 631-633.
- [7] 刘东彦, 石晓峰, 李 冲, 等. 雪松松针乙酸乙酯部位化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1921-1924.
- [8] Liu D Y, Shi X F, Wang D D, et al. Two new myricetin glycosides from pine needles of *Cedrus deodara* [J]. *Chem Nat Comp*, 2011, 47(5): 704-707.
- [9] 石晓峰, 白朝辉, 刘东彦, 等. 雪松松针二氯甲烷提取物化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(3): 404-406.
- [10] 白朝辉, 石晓峰, 刘东彦, 等. 雪松松针二氯甲烷提取物化学成分研究 (II) [J]. 中药材, 2013, 36(4): 567-569.
- [11] Pan H F, Lundgren L N. Phenolic extractives from root of *Picea Abies*. [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39: 1423-1428.
- [12] 毕跃峰, 郑晓珂, 冯卫生, 等. 马尾松松针中木脂素苷

- 的分离与结构鉴定 [J]. 药学学报, 2002, 37(8): 626-629.
- [13] Hideaki O, Yao M, Kamada K. Alangionoside G-M: glycosides of megastigmane derivatives from the leaves of *Alangium premnifolium* [J] *Chem Pharm Bull*, 1995, 43: 754-759.
- [14] Kuang H X, Yang B Y, Xia Y G. Chemical constituents from the flower of *Datura metel* L. [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31: 1094-1097.
- [15] 张海龙, 陈 凯, 裴月湖, 等. 诃子化学成分的研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2001, 18(6): 417-418.
- [16] 祝洪艳, 孟祥颖, 鲍永利, 等. 北五味子中一种新的莽草酸衍生物的分离纯化及其含量测定 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(4): 679-683.
- [17] 杨颖博, 李 霞, 杨 琦, 等. 邹皮木瓜的化学成分研究 II [J]. 第二军医大学学报, 2009, 30: 1195-1198.
- [18] Yoshikawa M, Shimada H, Saka M, *et al*. Medicinal foodstuffs. V. Moroheiya. (1): Absolute stereo-structures of corchoionosides A, B, and C, histamine release inhibitors from the leaves of Vietnamese *Corchorus olitorius* L. (Tiliaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(3): 464-469.
- [19] 颜仁梁, 刘志刚. 荔枝核多酚类物质的分离与鉴定 [J]. 中药材, 2009, 32(4): 522-523.