国产沉香二萜类化合物研究（III）

郭珮怡[1]，杨　林[1*]，戴均贵[2*]，郭顺星[3]
1. 中央民族大学生命与环境科学学院，北京　100081
2. 中国医学科学院 北京协和医学院药物研究所，北京　100050
3. 中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所，北京　100193

摘　要：目的　研究国产沉香 *Aquilariae Lignum Resinatum* 的小极性化学成分。**方法**　采用硅胶、Sephadex LH-20 凝胶、半制备高效液相色谱等方法进行分离纯化，并通过 NMR、MS 等波谱学方法鉴定化合物的结构。**结果**　从国产沉香的石油醚提取物的中分离得到 9 个化合物，分别鉴定为 18-降去氢松香酸-4α,7α-二醇（**1**）、18-降去氢松香酸-4α,7β-二醇（**2**）、7α-羟基去氢松香酸（**3**）、2α-羟基去氢松香酸（**4**）、2β-羟基去氢松香酸（**5**）、7α,15-二羟基去氢松香酸甲酯（**6**）、7-羰基-13β-羟基松香-8(14)-烯-18-羧酸（**7**）、2β-羟基海松酸（**8**）、3β-羟基海松醇（**9**）。**结论**　化合物 **1**～**9** 均为首次从沉香属植物中分离得到的二萜类化合物，其中化合物 **1** 和 **2** 为降二萜类化合物，化合物 **3**～**9** 为二萜类化合物。

关键词：沉香；二萜类；降二萜类；18-降去氢松香酸-4α,7α-二醇；18-降去氢松香酸-4α,7β-二醇；2β-羟基海松酸
中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2015)04 - 0486 - 04
DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.04.005

Diterpenoids from *Aquilariae Lignum Resinatum* (III)

GUO Pei-yi[1], YANG Lin[1], DAI Jun-gui[2], GUO Shun-xing[3]
1. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China
2. Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100050, China
3. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100193, China

Abstract: Objective　To study the chemical constituents of small polar in *Aquilariae Lignum Resinatum*. **Methods**　The column chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, and semi-preparative HPLC was used to separate and purify the compounds, their structures were elucidated by NMR and MS spectroscopic data analyses. **Results**　Nine compounds were isolated from the petroleum ether of *Aquilariae Lignum Resinatum* and identified as 18-nor-abieta-8,11,13-triene-4α,7α-diol (**1**), 18-norabieta-8,11,13-triene-4α, 7β-diol (**2**), 7α-hydroxydehydroabietic acid (**3**), 2α-hydroxydehydroabietic acid (**4**), 2β-hydroxydehydroabietic acid (**5**), 7α,15-dihydroxy-methyl-dehydroabietate (**6**), 7-oxo-13β-hydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid (**7**), 2β-hydroxypimaric acid (**8**), and 3β-hydroxypimarol (**9**). **Conclusion**　All the compounds are isolated from the plants of *Aquilaria* Lam. for the first time, among them, compounds **1** and **2** are norditerpenoids and compounds **3**—**9** are diterpenoids.

Key words: *AquilariaeLignum Resinatum*; diterpenoids; norditerpenoids; 18-nor-abieta-8,11,13-triene-4α,7α-diol; 18-norabieta-8,11,13-triene-4α,7β-diol; 2β-hydroxypimaric acid

国产沉香为瑞香科 Thymelaeaceae 沉香属 *Aquilaria* Lam. 植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含有树脂的木材。是中国、日本、印度、东南亚以及中东国家传统名贵的香料和药材[1]。沉香的药用已有悠久的历史，中医主要用沉香治疗喘息、呕吐、脘腹胀痛、大肠虚秘等症[2]。目前已对沉香的化学成分进行了开拓性研究，从中分离得到了倍半萜和色酮类化合物[3-6]。本研究小组在前期研究中，从国产沉香中分离得到多个具有良好生物活性的新结构化合物，包括色酮类、二萜类和倍半萜类

收稿日期：2014-10-15
基金项目：国家自然科学基金资助项目（81273405）
作者简介：郭珮怡（1989—），女，在读硕士研究生。
*通信作者　杨　林　E-mail: 15116995486@163.com
戴均贵　E-mail: jgdai@imm.ac.cn

化合物[7-9]。为进一步研究其化学成分，合理开发利用沉香资源，本课题组继续对国产沉香的石油醚提取物进行分离纯化，从中得到 9 个二萜类化合物，分别鉴定为 18-降松香-8,11,13-三烯-4α,7α-二醇（18-nor-abieta-8,11,13-triene-4α,7α-diol，**1**）、18-降松香-8,11,13-三烯-4α,7β-二醇（18-nor-abieta-8,11,13-triene-4α,7β-diol，**2**）、7α-羟基去氢松香酸（7α-hydroxydehydroabietic acid，**3**）、2α-羟基去氢松香酸（2α-hydroxydehydroabietic acid，**4**）、2β-羟基去氢松香酸（2β-hydroxydehydroabietic acid，**5**）、7α,15-二羟基去氢松香酸甲酯（7α,15-dihydroxymethyl-dehydroabietate，**6**）、7-羰基-13β-羟基松香-8(14)-烯-18-羧酸 [7-oxo-13β-hydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid，**7**]、2β-羟基海松酸（2β-hydroxypimaric acid，**8**）、3β-羟基海松醇（3β-hydroxypimarol，**9**）。化合物 **1**～**9** 均为首次从沉香属植物中分离得到，其中化合物 **1** 和 **2** 为降二萜类化合物。

1 仪器与材料

MP 400 型核磁共振波谱仪；半制备型高效液相色谱仪：岛津 LC-6AD，岛津 RID-10A 示差检测器，威马龙数据工作站。反相半制备色谱柱为 Grace Adsorbosphere XL C_{18}（250 mm×10 mm，5 μm，W. R. Grace & Co. -Conn. Alltech Associates，Inc.，美国），正相半制备色谱柱为 Grace Allsphere Silica（250 mm×10 mm，5 μm，W. R. Grace & Co. -Conn. Alltech Associates，Inc.，美国）；柱色谱用硅胶和 GF_{254} 硅胶板为青岛海洋化工厂生产；Sephadex LH-20（Amersham Biosciences）；实验所用试剂均为分析纯，北京化工厂生产。

药材沉香于 2009 年购自海南省寿南山参业有限公司，由中国医学科学院药用植物研究所郭顺星研究员鉴定为白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含树脂的木材。

2 提取与分离

国产沉香 7.5 kg，粉碎，用石油醚回流提取 3 次，每次 6～8 h。减压回收溶剂得石油醚提取物 258 g。取石油醚提取物 212 g，经硅胶柱色谱，石油醚-醋酸乙酯（100∶0→0∶100）梯度洗脱得 8 个流分 Fr. 1～8。Fr. 7（12.65 g）用石油醚-丙酮（99∶1→9∶1）梯度洗脱得到 11 个亚流分 Fr. 7a～7k。Fr. 7c（0.95 g）经 Sephadex LH-20 凝胶色谱后得到 3 个亚流分 Fr. 7c-1～7c-3，Fr. 7c-3（330 mg）经正相半制备 HPLC（正己烷-醋酸乙酯 3∶2，4 mL/min），反相半制备 HPLC（乙腈-水 56∶44，3 mL/min），得到化合物 **9**（2.5 mg）。Fr. 7d（1.46 g）先经 Sephadex LH-20 凝胶色谱，再经硅胶柱色谱，二氯甲烷-甲醇（99∶1→97∶3）梯度洗脱，然后通过正相半制备 HPLC（正己烷-醋酸乙酯 7∶3，4 mL/min），以及反相半制备 HPLC（甲醇-水 3∶1，3 mL/min），得到化合物 **1**（42 mg），经反相半制备 HPLC（甲醇-水 13∶7，3 mL/min）得到化合物 **2**（6 mg）。Fr. 7e（500 mg）经正相半制备 HPLC（正己烷-醋酸乙酯 3∶2，4 mL/min），反相半制备 HPLC（甲醇-水 3∶1，3 mL/min），得到化合物 **3**（10 mg）。Fr. 7f（1.48 g）经硅胶柱色谱，二氯甲烷-甲醇（99∶1→9∶1）梯度洗脱得到 11 个亚流分 Fr. 7f-1～7f-11，Fr. 7f-5（448 mg）经 Sephadex LH-20 凝胶色谱后，通过反相半制备 HPLC（甲醇-水 3∶1、7∶3、67∶33，3 mL/min），得到化合物 **4**（42 mg）、**5**（2.9 mg）、**8**（3.2 mg）和 **6**（5.0 mg）。Fr. 7g（980 mg）经 Sephadex LH-20 凝胶色谱和反相半制备 HPLC（甲醇-水 3∶2，3 mL/min），得到化合物 **7**（80 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色固体。ESI-MS *m/z*: 289 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{19}H_{28}O_2$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 1.90 (1H, brd, *J* = 13.0 Hz, H-5), 4.78 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-7β), 7.17 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-11), 7.10 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-12), 7.14 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-14), 2.85 (1H, sept, *J* = 6.8 Hz, H-15), 1.22 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 1.13 (3H, s, 19-CH_3), 1.05 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 37.8 (C-1), 20.7 (C-2), 42.8 (C-3), 72.0 (C-4), 46.6 (C-5), 27.3 (C-6), 68.4 (C-7), 136.1 (C-8), 146.6 (C-9), 38.9 (C-10), 124.9 (C-11), 126.8 (C-12), 146.7 (C-13), 128.4 (C-14), 33.7 (C-15), 24.0 (C-16), 24.3 (C-17), 22.7 (C-19), 23.7 (C-20)。以上数据与文献报道一致[10]，故鉴定化合物 **1** 为 18-降去氢松香酸-4α,7α-二醇。

化合物 **2**：白色固体。ESI-MS *m/z*: 289 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{19}H_{28}O_2$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 2.22 (1H, brd, *J* = 13.2 Hz, H-5), 4.86 (1H, brd, *J* = 8.0 Hz, H-7α), 7.16 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-11), 7.10 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, H-12), 7.41 (1H, brs, H-14), 2.88 (1H, sept, *J* = 6.8 Hz, H-15), 1.24 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 1.24 (3H, s, 19-CH_3), 1.21 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 38.0 (C-1), 20.4 (C-2), 42.5 (C-3), 71.8 (C-4), 50.9 (C-5), 29.1

(C-6), 70.9 (C-7), 137.7 (C-8), 146.2 (C-9), 38.8 (C-10), 124.5 (C-11), 125.2 (C-12), 146.5 (C-13), 125.9 (C-14), 33.7 (C-15), 24.8 (C-16), 24.1 (C-17), 23.1 (C-19), 23.9 (C-20)。以上数据与文献报道一致[11]，故鉴定化合物 **2** 为 18-降去氢松香酸-4α,7β-二醇。

化合物 **3**：白色固体。ESI-MS *m/z*: 317 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{20}H_{28}O_3$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 2.48 (1H, brd, *J* = 12.4 Hz, H-5), 4.82 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-7β), 7.18 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-11), 7.13 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, H-12), 7.20 (1H, brs, H-14), 2.87 (1H, sept, *J* = 6.8 Hz, H-15), 1.24 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 1.27 (3H, s, 19-CH_3), 1.17 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 37.6 (C-1), 18.8 (C-2), 36.4 (C-3), 47.2 (C-4), 40.0 (C-5), 31.1 (C-6), 68.5 (C-7), 135.8 (C-8), 146.9 (C-9), 37.9 (C-10), 124.5 (C-11), 126.9 (C-12), 146.8 (C-13), 128.5 (C-14), 33.8 (C-15), 24.3 (C-16), 24.1 (C-17), 182.5 (C-18), 16.5 (C-19), 31.1 (C-20)。以上数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **3** 为 7α-羟基去氢松香酸。

化合物 **4**：白色固体。ESI-MS *m/z*: 317 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{20}H_{28}O_3$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 4.06 (1H, dd, *J* = 11.6, 4.8 Hz, H-2β), 2.14 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-5), 7.15 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-11), 7.00 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, H-12), 6.89 (1H, brs, H-14), 2.82 (1H, sept, *J* = 6.8 Hz, H-15), 1.22 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 1.26 (3H, s, 19-CH_3), 1.21 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 36.9 (C-1), 75.4 (C-2), 27.5 (C-3), 53.7 (C-4), 45.5 (C-5), 21.6 (C-6), 30.3 (C-7), 134.7 (C-8), 146.3 (C-9), 36.7 (C-10), 124.3 (C-11), 124.5 (C-12), 146.2 (C-13), 127.1 (C-14), 33.7 (C-15), 24.2 (C-16), 24.2 (C-17), 182.6 (C-18), 10.7 (C-19), 25.4 (C-20)。其 MS、^{1}H-NMR 数据与文献报道一致[13]，故鉴定化合物 **4** 为 2α-羟基去氢松香酸。

化合物 **5**：白色固体。ESI-MS *m/z*: 317 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{20}H_{28}O_3$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 4.11 (1H, m, H-2α), 2.24 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-5), 7.18 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-11), 7.02 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, H-12), 6.90 (1H, brs, H-14), 2.83 (1H, sept, *J* = 6.8 Hz, H-15), 1.22 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 1.32 (3H, s, 19-CH_3), 1.27 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 44.3 (C-1), 65.1 (C-2), 47.1 (C-3), 48.7 (C-4), 45.2 (C-5), 20.9 (C-6), 29.8 (C-7), 134.2 (C-8), 146.1 (C-9), 38.6 (C-10), 123.9 (C-11), 124.1 (C-12), 145.8 (C-13), 127.0 (C-14), 33.5 (C-15), 24.0 (C-16), 23.9 (C-17), 182.6 (C-18), 17.3 (C-19), 26.0 (C-20)。其 MS、^{1}H-NMR 数据报道与文献报道一致[13]，故鉴定化合物 **5** 为 2β-羟基去氢松香酸。

化合物 **6**：白色固体。ESI-MS *m/z*: 347 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{21}H_{30}O_4$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 2.51 (1H, dd, *J* = 12.8, 1.6 Hz, H-5), 4.77 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-7β), 7.24 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-11), 7.37 (1H, brd, *J* = 8.4 Hz, H-12), 7.47 (1H, brs, H-14), 1.57 (3H, s, 16-CH_3), 1.56 (3H, s, 17-CH_3), 1.29 (3H, s, 19-CH_3), 1.17 (3H, s, 20-CH_3), 3.69 (3H, s, 1′-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 37.7 (C-1), 18.5 (C-2), 36.5 (C-3), 47.2 (C-4), 39.6 (C-5), 31.2 (C-6), 68.1 (C-7), 136.0 (C-8), 147.5 (C-9), 37.5 (C-10), 124.2 (C-11), 124.7 (C-12), 146.9 (C-13), 126.1 (C-14), 72.3 (C-15), 31.6 (C-16), 31.7 (C-17), 178.7 (C-18), 16.5 (C-19), 24.1 (C-20), 52.1 (C-1′)。其 NMR 数据与文献报道基本一致[7]，故鉴定化合物 **6** 为 7α,15-二羟基去氢松香酸甲酯。

化合物 **7**：白色针晶（甲醇）。ESI-MS *m/z*: 334 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{20}H_{30}O_4$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 2.38 (1H, overlap, H-5), 2.23 (1H, m, H-9), 6.75 (1H, brs, H-14), 1.77 (1H, overlap, H-15), 0.97 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 1.26 (3H, s, 19-CH_3), 0.86 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 37.6 (C-1), 18.0 (C-2), 37.0 (C-3), 46.2 (C-4), 45.0 (C-5), 39.1 (C-6), 200.1 (C-7), 137.0 (C-8), 50.9 (C-9), 36.4 (C-10), 20.7 (C-11), 36.0 (C-12), 72.8 (C-13), 141.7 (C-14), 33.0 (C-15), 17.2 (C-16), 17.2 (C-17), 182.7 (C-18), 16.3 (C-19), 14.4 (C-20)。以上数据与文献报道一致[14]，故鉴定化合物 **7** 为 7-羰基-13β-羟基松香-8(14)-烯-18-羧酸。

化合物 **8**：白色粉末。ESI-MS *m/z*: 318 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{20}H_{30}O_3$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 3.88 (1H, m, H-2α), 5.19 (1H, brs, H-14), 5.72 (1H, dd, *J* = 17.2, 10.4 Hz, H-15), 4.96 (1H, dd, *J* = 10.4, 2.0 Hz, H-16), 4.90 (1H, dd, *J* = 17.2, 2.0 Hz, H-16), 1.00 (3H, s, 17-CH_3), 1.24 (3H, s, 19-CH_3), 0.82 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 47.7 (C-1), 64.9 (C-2), 45.6 (C-3), 48.7 (C-4), 48.6 (C-5),

35.7 (C-6), 24.2 (C-7), 137.1 (C-8), 51.7 (C-9), 39.6 (C-10), 19.3 (C-11), 35.3 (C-12), 38.9 (C-13), 129.4 (C-14), 147.4 (C-15), 113.2 (C-16), 29.6 (C-17), 183.1 (C-18), 18.1 (C-19), 16.2 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致[15]，故鉴定化合物 **8** 为 2β-羟基海松酸。

化合物 **9**：白色粉末。ESI-MS *m*/*z*: 304 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{20}H_{32}O_2$。^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 3.65 (1H, dd, J = 12.0, 4.2 Hz, H-3α), 5.13 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-14), 5.69 (1H, dd, J = 17.4, 10.8 Hz, H-15), 4.93 (1H, dd, J = 10.8, 1.8 Hz, H-16), 4.89 (1H, dd, J = 17.4, 1.8 Hz, H-16), 0.97 (3H, s, 17-CH_3), 3.70 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-18), 3.42 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-18), 0.91 (3H, s, 19-CH_3), 0.77 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 35.8 (C-1), 22.6 (C-2), 77.5 (C-3), 42.4 (C-4), 48.8 (C-5), 35.6 (C-6), 27.4 (C-7), 137.8 (C-8), 51.3 (C-9), 38.2 (C-10), 19.3 (C-11), 35.8 (C-12), 38.8 (C-13), 128.6 (C-14), 147.5 (C-15), 113.1 (C-16), 29.6 (C-17), 72.5 (C-18), 11.6 (C-19), 15.5 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致[16]，故鉴定化合物 **9** 为 3β-羟基海松醇。

参考文献

[1] 裘树平, 刘仲荃. 中国保护植物 [M]. 上海: 上海科技教育出版, 1994.

[2] 中国药典 [S]. 一部. 2010.

[3] 杨峻山. 沉香化学成分的研究概况 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 10(1): 99-103.

[4] Yagura T, Ito M, Kiuchi F, *et al*. Four new 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives from withered wood of *Aquilaria sinensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(5): 560-564.

[5] Dai H F, Liu J, Han Z, *et al*. Two new 2-(2-phenylethyl) chromones from Chinese eaglewood [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(2): 134-137.

[6] Chen D, Xu Z R, Chai X Y, *et al*. Nine 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives from the resinous wood of *Aquilaria sinensis* and their inhibition of LPS-induced NO production in RAW 264. 7 cell [J]. *Eur J Org Chem*, 2012, 2012(27): 5389-5397.

[7] Yang L, Qiao L R, Xie D, *et al*. 2-(2-Phenylethyl) chromones from Chinese eaglewood [J]. *Phytochemistry*, 2012, 76(1): 92-97.

[8] Yang L, Qiao L R, Ji C X, *et al*. Antidepressant abietane diterpenoids from Chinese eaglewood [J]. *J Nat Prod*, 2013, 76(2): 216-222.

[9] Yang L, Qiao L R, Zhang J J, *et al*. Two new sesquiterpene derivatives from Chinese eaglewood [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(11): 1054-1058.

[10] Ohtsu H, Tanaka R, Matsunaga S. 18-nor-abietatrienes from the cones of *Larix Kaempferi* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(3): 406-408.

[11] Barrero A F, Alvarez-Manzaneda E J, Alvarez-Manzaneda R, *et al*. Ring A functionalization of terpenoids by the unusual Baeyer-Villiger rearrangement of aliphatic aldehydes [J]. *Synlett*, 1999, 10(6): 713-716.

[12] Witliam A A, Barbara S M. Acids from blue-stain diseased lodgepole pine [J]. *Can J Bot*, 1989, 67(12): 1426-1428.

[13] Kutney J P, Singh M, Hewiff G, *et al*. Studies related to biological detoxification of kraft pulp mill effluent. I. The biodegradation of dehydro abietic acid with *Mortierella isabellina* [J]. *Can J Chem*, 1981, 59(15): 2334-2341.

[14] 杨 鑫, 丁 怡, 孙志浩, 等. 松塔化学成分的研究 [J]. 药学学报, 2005, 40(5): 435-437.

[15] Yang N Y, Liu L, Tao W W, *et al*. Diterpenoids from *Pinus massoniana* and their cytotoxicity against A431 and A549 cells [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(13): 1528-1533.

[16] Conner A H, Rowe J W. New neutral diterpenes from southern pine tall oil [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(7): 1777-1781.