

马尾松鲜松叶的化学成分研究

肖云川, 赵曼茜, 闫翠起, 王 炜, 黄全书, 梁 凯, 孟保华, 柯 潇, 叶 亮*

成都康弘药业集团股份有限公司, 四川 成都 610036

摘要: 目的 对马尾松 *Pinus massoniana* 鲜松叶的化学成分进行研究。方法 运用硅胶、Sephadex LH-20、ODS、SBC MCI 等柱色谱进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从马尾松鲜松叶中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 (+)-儿茶素 (1)、(+)-没食子儿茶素 (2)、3,5-二羟基苯基-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (3)、tachioside (4)、3,4-二甲氧基苯基-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (5)、3,4-二甲氧基苯基-1-O-(3-O-甲氧基-α-L-鼠李糖基)-1→2-β-D-吡喃葡萄糖苷 (6)、citrusin D (7)、(6S,7E,9R)-长寿花糖苷 (8)、4-(2-丁酮)-苯基-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (9)、(-)-10-α-O-β-D-葡萄糖基-刺参-4-酮 (10)、massonianoside D (11)、massonianoside B (12)、异落叶松脂醇-9'-O-α-L-阿拉伯糖苷 (13)、(2R,3R)-花旗松素-3'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (14)。结论 化合物 2~6、10 为首次从该属植物中分离得到, 7~9 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 马尾松; (+)-没食子儿茶素; 3,4-二甲氧基苯基-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; (6S,7E,9R)-长寿花糖苷; (-)-10-α-O-β-D-葡萄糖基-刺参-4-酮

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2015)23-3460-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.23.003

Studies on chemical constituents from fresh pineneedles of *Pinus massoniana*

XIAO Yun-chuan, ZHAO Man-xi, YAN Cui-qi, WANG Wei, HUANG Quan-shu, LIANG Kai, MENG Bao-hua, KE Xiao, YE Liang

Chengdu Kanghong Pharmaceutical Co., Ltd., Chengdu, 610036, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the fresh pineneedles of *Pinus massoniana*. **Methods** Certain chromatography means were used in the isolation and purification, and the structures of all the compounds were identified by means of spectroscopic analysis and physicochemical properties. **Results** Fourteen compounds were elucidated respectively as (+)-catechin (1), (+)-gallocatechin (2), phlorin (3), tachioside (4), 3,4-dimethoxyphenyl-1-O-β-D-glucopyranoside (5), 3,4-dimethoxyphenyl-1-O-(3-O-methyl-α-L-rhamnopyranosyl)-1→2-β-D-glucopyranoside (6), citrusin D (7), (6S,7E,9R)-roseoside (8), raspberry ketone-O-β-D-glucopyranoside (9), (-)-oplopan-4-one-10-α-O-β-D-glucose (10), massonianoside D (11), massonianoside B (12), isolaricresinol-9'-O-α-L-arabinofuranoside (13), and (2R,3R)-taxifolin-3'-O-β-D-glucopyranoside (14). **Conclusion** Compounds 2—6, and 10 are isolated from the plants of *Pinus* L. for the first time, and compounds 7—9 are obtained from *P. massoniana* for the first time.

Key words: *Pinus massoniana* Lamb.; (+)-gallocatechin; phlorin; 3,4-dimethoxyphenyl-1-O-β-D-glucopyranoside; (6S,7E,9R)-roseoside; (-)-oplopan-4-one-10-α-O-β-D-glucose

马尾松 *Pinus massoniana* Lamb. 为松科 (Pinaceae) 松属 *Pinus* L. 植物, 广泛分布于我国亚热带东部湿润地区, 并延至北热带, 秦国峰^[1]通过研究提出四川盆地的马尾松种源是我国古老马尾松的原始类型。其针叶具有祛风行气、活血止痛、舒筋、止血的功能, 主治心血管疾病、咳嗽、胃及十二指肠疾病、习惯性便秘、湿疹、黄水疮、外伤出

血等。药理实验表明马尾松松针具有抗氧化、抗衰老^[2]、抑菌^[3]、心血管保护作用^[4]、调血脂^[5]、抗肿瘤^[6]等活性。国内外对该植物的化学成分研究主要集中于挥发油^[7]、木脂素及其苷类^[8]、黄酮及其苷类^[9]、莽草酸^[10]、原花青素^[11]等类化合物。马尾松鲜松叶作为国内中成药松龄血脉康胶囊的君药, 其化学成分研究相对较少, 为进一步研究马尾松鲜叶

收稿日期: 2015-07-02

作者简介: 肖云川 (1986—), 女, 博士, 从事天然药物化学成分研究工作。

*通信作者: 叶 亮, 男, 博士, 高级工程师, 主要从事新药研发工作。Tel: (028)87510917 E-mail: yeliang@cnkh.com

的物质基础, 本实验对其醋酸乙酯和正丁醇部位进行化学成分研究, 从中分离得到14个化合物, 分别鉴定为(+)-儿茶素 [(+)-catechin, **1**]、(+)-没食子儿茶素 [(+)-gallocatechin, **2**]、3,5-二羟基苯基-1- β -D-吡喃葡萄糖苷 (phlorin, **3**)、tachioside (**4**)、3,4-二甲氧基苯基-1- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3,4-dimethoxyphenyl-1- β -D-glucopyranoside, **5**)、3,4-二甲氧基苯基-1- β -(3- α -甲氧基- α -L-鼠李糖基)-1 $\rightarrow$ 2- β -D-吡喃葡萄糖苷 [3,4-dimethoxyphenyl-1- β -(3- α -methoxy- α -L-rhamnopyranosyl)-1 $\rightarrow$ 2- β -D-glucopyranoside, **6**]、citrusin D (**7**)、(6S,7E,9R)-长寿花糖苷 [(6S,7E,9R)-roseoside, **8**]、4-(2-丁酮)-苯基-1- β -D-吡喃葡萄糖苷 [raspberry ketone- β -D-glucopyranoside, **9**]、(-)-10- α - β -D-葡萄糖基-刺参-4-酮 [(-)-oplopan-4-one-10- α - β -D-glucose, **10**]、massonianoside D (**11**)、massonianoside B (**12**)、异落叶松脂醇-9'- α -L-阿拉伯糖苷 (isolariciresinol-9'- α -L-arabinofuranoside, **13**)、(2R,3R)-花旗松素-3'- β -D-吡喃葡萄糖苷 [(2R,3R)-taxifolin-3'- β -D-glucopyranoside, **14**]。化合物**2**~**6**, **10**为首次从该属植物中分离得到, **7**~**9**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 核磁共振仪; 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂)、葡聚糖凝胶 Sephadex G₂₅ (GE Healthcare Life Sciences)、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (GE Healthcare Life Sciences)、小孔树脂凝胶 SBC MCI Gel (成都科普生物有限公司)、C₁₈烷基键合硅胶 GP-C₁₈ (Sepax Technologies Inc.)。其他有机试剂均为分析纯。

马尾松鲜松叶于2014年3月采自四川富顺, 由成都中医药大学药学院严铸云教授鉴定为马尾松 *Pinus massoniana* Lamb. 的鲜松叶。

2 提取与分离

取马尾松鲜松叶 24 kg, 用50%乙醇加热回流提取合并提取液, 减压浓缩得到总浸膏 1 L。依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 分别得到石油醚萃取浸膏 83 g、醋酸乙酯萃取浸膏 114 g、水饱和正丁醇萃取浸膏 200 g。

取醋酸乙酯浸膏, 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-乙醇 (4:1) 洗脱, 分离得到4个部分, 取含2个主斑点的第3部分, 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (2:3) 洗脱, 去掉前后杂质, 收集中间两主斑点部分; 中间部分继续用二氯甲烷-乙醇 (4.5:1)

洗脱, 去掉前后杂质收集中间2主斑点部分; 将中间部分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 20%、50%乙醇洗脱分别得化合物**1** (2.1 g) 和**2** (58 mg)。取正丁醇浸膏, 经大孔树脂 D101 吸附水洗脱, 再经 SBC MCI (水-100%乙醇) 梯度洗脱分离得到5个部分 Pr. 1~5。Pr. 1 经 Sephadex G₂₅ 水洗脱, 再经 Sephadex LH-20 水洗脱纯化得到化合物**3** (27 mg)。Pr. 2 经 Sephadex LH-20 水洗脱, SBC MCI 20%乙醇洗脱, 再经 ODS 20%乙醇洗脱纯化得到化合物**5** (32 mg) 和**6** (21 mg)。Pr. 3 经 Sephadex G₂₅ 水洗脱, 得到3个部分 Pr. 3-1~3-3。Pr. 3-1 经 SBC MCI 柱, 20%乙醇洗脱, 再经硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-乙醇 (5:1) 洗脱, 然后过 Sephadex LH-20 凝胶柱 (20%乙醇洗脱) 和 ODS 柱 (20%乙醇洗脱), 得化合物**4** (44 mg)、**8** (80 mg) 和**9** (36 mg)。Pr. 3-3 经 Sephadex LH-20 水洗脱, 再经硅胶柱色谱醋酸乙酯-乙醇 (5:1) 洗脱纯化得到化合物**7** (53 mg)。Pr. 4 经 Sephadex G₂₅ 柱 (水洗脱), 得到3个部分 Pr. 4-1~4-3。Pr. 4-1 经 SBC MCI 柱 (20%~50%乙醇梯度洗脱), 再经 ODS 柱 (30%~50%乙醇梯度洗脱), 最后经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-乙醇 (5:1)、石油醚-丙酮 (1:3) 洗脱纯化得到化合物**10** (188 mg)。Pr. 4-2 经 SBC MCI 柱, 20%~50%乙醇梯度洗脱, 再经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-乙醇 (5:1)、石油醚-丙酮 (1:3) 洗脱纯化得到化合物**11** (208 mg) 和**12** (37 mg)。Pr. 4-3 经 SBC MCI 柱 (20%、30%乙醇) 梯度洗脱, 再经 ODS 柱 (20%乙醇洗脱) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (20%乙醇洗脱), 最后经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-乙醇 (5:1)、石油醚-丙酮 (1:3) 洗脱纯化得到化合物**13** (25 mg) 和**14** (200 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末, 5%香草醛显红色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.72 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.68 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.59 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 5.89 (1H, s, H-8), 5.68 (1H, s, H-6), 4.47 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-2), 3.80 (1H, m, H-3), 2.64 (1H, dd, J = 16.0, 5.6 Hz, H-4a), 2.34 (1H, dd, J = 16.0, 8.0 Hz, H-4b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.9 (C-7), 156.7 (C-9), 155.8 (C-5), 145.3 (C-3', 4'), 131.1 (C-1'), 119.0 (C-6'), 115.7 (C-2'), 114.9 (C-5'), 99.6 (C-10), 95.7 (C-6), 94.4 (C-8), 81.4 (C-2), 66.8 (C-3), 28.1 (C-4)。以上数据与

文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **1** 为儿茶素。

化合物 **2**: 白色粉末, 5%香草醛显红色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.14 (1H, s, ph-5-OH), 8.91 (1H, s, ph-7-OH), 8.75 (2H, s, ph-3', 5'-OH), 7.99 (1H, s, ph-4'-OH), 6.25 (2H, s, H-2', 6'), 5.88 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 5.69 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 4.83 (1H, d, J = 5.2 Hz, 3-OH), 4.43 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-2), 3.78 (1H, m, H-3), 2.61 (1H, dd, J = 16.0, 5.2 Hz, H-4a), 2.34 (1H, dd, J = 16.0, 7.6 Hz, H-4b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-7), 156.2 (C-9), 155.3 (C-5), 145.6 (C-3', 5'), 132.4 (C-4'), 129.8 (C-1'), 105.9 (C-2', 6'), 98.9 (C-10), 95.0 (C-8), 93.8 (C-6), 80.9 (C-2), 66.3 (C-3), 27.3 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **2** 为没食子儿茶素。

化合物 **3**: 白色粉末, 5%香草醛显红色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.21 (2H, brs, ph-3, 5-OH), 5.90 (2H, s, H-2, 6), 5.87 (1H, s, H-4), 5.23 (1H, d, J = 5.2 Hz, 2'-OH), 5.05 (1H, d, J = 4.8 Hz, 3'-OH), 4.68 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.54 (1H, t, J = 6.0 Hz, 6'-OH), 3.67 (1H, m, H-6'a), 3.44 (1H, m, H-6'b), 3.22 (2H, m, H-3', 4'), 3.15 (2H, m, H-2', 5'); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) δ : 158.2 (C-1), 157.1 (C-3, 5), 99.5 (C-1'), 97.2 (C-4), 95.8 (C-2, 6), 75.6 (C-5'), 75.1 (C-3'), 72.4 (C-2'), 69.0 (C-4'), 60.2 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **3** 为 3,5-二羟基苯基-1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色粉末, 5%香草醛显黄色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.52 (1H, s, ph-4-OH), 6.68 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-2), 6.64 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.45 (1H, dd, J = 8.4, 2.8 Hz, H-6), 5.23 (1H, d, J = 4.8 Hz, 2'-OH), 5.05 (1H, d, J = 4.8 Hz, 3'-OH), 4.99 (1H, d, J = 5.2 Hz, 4'-OH), 4.66 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 4.59 (1H, t, J = 6.0 Hz, 6'-OH), 3.73 (3H, s, 3-OMe), 3.69 (1H, m, H-6'a), 3.44 (1H, m, H-6'b), 3.26 (1H, m, H-3'), 3.20 (2H, m, H-4', 5'), 3.10 (1H, m, H-2'); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) δ : 150.8 (C-1), 147.9 (C-3), 140.5 (C-4), 115.6 (C-5), 108.8 (C-6), 102.9 (C-2), 101.3 (C-1'), 76.1 (C-5'), 75.6 (C-3'), 73.0 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.6 (C-6'), 55.9 (3-OMe)。以上数据与文献报道一致^[15-17], 故鉴定化合物 **4** 为 tachioside。

化合物 **5**: 白色粉末, 5%香草醛显黄色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.85 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-2), 6.71 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-5), 6.55 (1H, dd, J = 8.8, 2.8 Hz, H-6), 5.26 (1H, d, J = 4.8 Hz, 2'-OH), 5.07 (1H, d, J = 4.8 Hz, 3'-OH), 5.01 (1H, d, J = 5.2 Hz, 4'-OH), 4.72 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.59 (1H, t, J = 6.0 Hz, 6'-OH), 3.72 (3H, s, 3-OMe), 3.71 (1H, m, H-6'a), 3.69 (3H, s, 4-OMe), 3.44 (1H, m, H-6'b), 3.31 (1H, m, H-3'), 3.22 (2H, m, H-4', 5'), 3.12 (1H, m, H-2'); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) δ : 151.2 (C-1), 148.7 (C-3), 144.0 (C-4), 112.2 (C-5), 108.1 (C-6), 102.4 (C-2), 101.3 (C-1'), 76.1 (C-5'), 75.6 (C-3'), 73.0 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.6 (C-6'), 55.9 (3-OMe), 55.6 (4-OMe)。以上数据与文献中 tachioside 的数据基本一致^[15-17], 仅少了1个酚羟基信号而多1个甲氧基信号, 故鉴定化合物 **5** 为 3,4-二甲氧基苯基-1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色粉末, 5%香草醛显黄色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.85 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-2), 6.66 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-5), 6.53 (1H, d, J = 8.8, 2.8 Hz, H-6), 5.29 (1H, d, J = 5.6 Hz, 3'-OH), 5.15 (1H, d, J = 0.8 Hz, H-1''), 5.10 (1H, d, J = 5.6 Hz, 4'-OH), 4.90 (1H, d, J = 4.8 Hz, 2''-OH), 4.86 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 4.72 (1H, d, J = 4.8 Hz, 4''-OH), 4.63 (1H, t, J = 5.6 Hz, 6'-OH), 3.96 (1H, dd, J = 9.6, 6.4 Hz, H-2''), 3.92 (1H, m, H-5''), 3.71 (3H, s, 3-OMe), 3.70 (1H, m, H-6'a), 3.69 (3H, s, 4-OMe), 3.44 (3H, m, H-6b, 2', 3'), 3.34 (1H, m, H-4''), 3.30 (1H, m, H-5'), 3.26 (3H, s, 3''-OMe), 3.15 (1H, dt, J = 9.2, 5.6 Hz, H-4'), 3.07 (1H, dd, J = 9.2, 2.8 Hz, H-3''), 1.19 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) δ : 150.9 (C-1), 148.9 (C-3), 144.0 (C-4), 112.7 (C-5), 107.5 (C-6), 102.1 (C-2), 101.2 (C-1''), 99.2 (C-1'), 79.5 (C-3''), 79.0 (C-3'), 76.4 (C-2'), 76.1 (C-5'), 70.7 (C-4''), 69.4 (C-4'), 69.0 (C-5''), 65.8 (C-2''), 60.6 (C-6'), 56.1 (4-OMe), 56.0 (3-OMe), 55.7 (3''-OMe), 16.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为 3,4-二甲氧基苯基-1-*O*-(3-*O*-甲氧基- α -L-鼠李糖基)-1 $\rightarrow$ 2- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色粉末, 5%香草醛显紫色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.02 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.82 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.72 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.52 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.17 (1H, dt, J = 16.0, 6.0 Hz, H-8), 5.02 (1H, d,

$J = 5.2$ Hz, 2'-OH), 4.91 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, 3'-OH), 4.87 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, 4'-OH), 4.50 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, 6'-OH), 4.40 (1H, dd, $J = 13.6, 6.0$ Hz, H-9), 4.20 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 4.17 (1H, dd, $J = 13.6, 6.0$ Hz, H-9), 3.78 (3H, s, 3-OMe), 3.69 (1H, ddd, $J = 12.0, 6.0, 2.0$ Hz, H-6'), 3.45 (1H, m, H-6'), 3.15 (1H, m, H-3'), 3.08 (2H, m, H-4', 5'), 2.98 (1H, m, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.7 (C-3), 146.5 (C-4), 131.9 (C-7), 128.0 (C-1), 122.9 (C-8), 119.7 (C-6), 115.4 (C-5), 109.7 (C-2), 102.0 (C-1'), 76.8 (C-5'), 76.7 (C-3'), 73.5 (C-2'), 70.1 (C-4'), 68.8 (C-9), 61.1 (C-6'), 55.5 (3-OMe)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **7** 为 citrusin D。

化合物 **8**: 白色粉末, 5%香草醛显土黄色。
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.77 (3H, m, H-4, 7, 8), 4.96 (1H, m, 2'-OH), 4.92 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, 3'-OH), 4.87 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, 4'-OH), 4.85 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, 2-OH), 4.49 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, 6'-OH), 4.32 (1H, m, H-9), 4.17 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.64 (1H, m, H-6'a), 3.43 (1H, m, H-6'b), 3.12 (1H, m, H-3'), 3.03 (2H, m, H-4', 5'), 2.93 (1H, m, H-2'), 2.42 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2b), 2.05 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2a), 1.81 (3H, s, 13-CH₃), 1.18 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 10-CH₃), 0.93 (3H, s, 11-CH₃), 0.93 (3H, s, 12-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.3 (C-3), 164.0 (C-5), 133.3 (C-8), 130.3 (C-7), 125.6 (C-4), 100.8 (C-1'), 77.8 (C-6), 76.7 (C-5'), 76.7 (C-3'), 74.6 (C-2'), 73.6 (C-9), 70.0 (C-4'), 61.0 (C-6'), 49.3 (C-2), 40.8 (C-1), 24.0 (C-12), 23.0 (C-11), 20.8 (C-10), 18.8 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为 (6*S*,7*E*,9*R*)-长寿花糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末, 5%香草醛显紫红色。
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.10 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 6.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 5.25 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, 2'-OH), 5.04 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, 3'-OH), 4.98 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, 4'-OH), 4.78 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.53 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, 6'-OH), 3.68 (1H, ddd, $J = 12.0, 5.6, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.45 (1H, m, H-6'b), 3.24 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3.14 (1H, dt, $J = 9.2, 5.2$ Hz, H-2'), 2.72 (4H, m, H-7, 8), 2.08 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 207.8 (C-9), 155.6 (C-1), 134.3 (C-4), 129.0 (C-3, 5), 116.1 (C-2, 6), 100.5 (C-1'), 77.0 (C-5'), 76.6 (C-3'), 73.2 (C-2'), 69.7

(C-4'), 60.7 (C-6'), 44.4 (C-8), 29.7 (C-7), 28.3 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **9** 为 4-(2-丁酮)-苯基-1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末, 5%香草醛显蓝色。
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.85 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, 2'-OH), 4.83 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, 3'-OH), 4.74 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, 4'-OH), 4.35 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, 6'-OH), 4.32 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.62 (1H, dd, $J = 10.4, 5.6$ Hz, H-6'b), 3.44 (1H, m, H-6'a), 3.11 (1H, m, H-3'), 3.04 (2H, m, H-4', 5'), 2.86 (1H, dt, $J = 8.0, 4.8$ Hz, H-2'), 2.63 (1H, m, H-5), 2.14 (3H, s, H-15), 1.84 (3H, m, H-7, 8b, 9a), 1.70 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-6), 1.62 (1H, dt, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-1), 1.52 (1H, m, H-3a), 1.41 (3H, m, H-3b, 9b, 11), 1.24 (1H, m, H-2b), 1.14 (3H, s, H-14), 1.04 (2H, m, H-2a, 8a), 0.86 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-12), 0.61 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 210.9 (C-4), 96.3 (C-1'), 78.6 (C-10), 77.0 (C-5'), 76.5 (C-3'), 73.6 (C-2'), 70.2 (C-4'), 61.2 (C-6'), 54.7 (C-5), 53.6 (C-1), 48.5 (C-7), 45.8 (C-6), 37.8 (C-9), 29.1 (C-11), 28.8 (C-15), 28.0 (C-3), 25.3 (C-2), 22.2 (C-8), 21.8 (C-12), 17.8 (C-14), 15.5 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **10** 为 (-)-10- α -*O*- β -D-葡萄糖基-刺参-4-酮。

化合物 **11**: 白色粉末, 5%香草醛显紫色。
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.04 (1H, s, ph-4-OH), 6.90 (1H, s, H-2), 6.76 (2H, s, H-5, 6), 6.71 (1H, s, H-6'), 6.67 (1H, s, H-2'), 5.38 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 4.78 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, 2''-OH), 4.76 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, 4''-OH), 4.62 (1H, brs, H-1''), 4.57 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, 3''-OH), 4.45 (1H, t, $J = 5.2$ Hz, 9'-OH), 3.78 (3H, s, 3'-OMe), 3.75 (3H, s, 3-OMe), 3.72 (1H, m, H-9a), 3.66 (1H, dd, $J = 9.6, 5.2$ Hz, H-9b), 3.61 (2H, m, H-2'', 8), 3.41 (4H, m, H-3'', 5'', 9'), 3.19 (1H, dt, $J = 9.2, 5.6$ Hz, H-4''), 2.54 (2H, m, H-7'), 1.70 (2H, m, H-8'), 1.13 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D₂O) δ : 147.3 (C-4), 145.3 (C-3), 145.0 (C-4'), 143.3 (C-3'), 135.8 (C-5'), 133.0 (C-1), 127.9 (C-1'), 118.7 (C-6), 116.1 (C-6'), 115.2 (C-5), 112.5 (C-2'), 109.9 (C-2), 99.6 (C-1''), 88.1 (C-7), 71.9 (C-4''), 70.4 (C-3''), 70.2 (C-2''), 68.7 (C-5'', 9), 61.2 (C-9'), 55.6 (3'-OMe), 55.5 (3-OMe), 50.3 (C-8), 33.6 (C-7'), 31.3 (C-8'), 16.8 (C-6'')。以上

数据与文献报道一致^[23-24], 结合 HMBC 相关关系, 故鉴定化合物 **11** 为 massonianoside D。

化合物 **12**: 白色粉末, 5%香草醛显紫色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.10 (1H, s, ph-3'-OH), 7.06 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.03 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-2), 6.90 (1H, dd, J = 8.4, 1.2 Hz, H-5), 6.53 (1H, s, H-6'), 6.50 (1H, s, H-2'), 5.46 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-7), 5.25 (1H, s, H-1''), 5.03 (1H, t, J = 5.2 Hz, 9-OH), 5.00 (1H, d, J = 4.4 Hz, 2''-OH), 4.86 (1H, d, J = 5.6 Hz, 4''-OH), 4.73 (1H, d, J = 6.0 Hz, 3''-OH), 4.43 (1H, t, J = 5.2 Hz, 9'-OH), 3.77 (3H, s, 3-OMe), 3.72 (1H, dd, J = 10.4, 5.2 Hz, H-9a), 3.64 (1H, m, H-9b), 3.59 (2H, m, H-2'', 8), 3.42 (4H, m, H-3'', 5'', 9'), 3.27 (1H, dt, J = 9.2, 5.6 Hz, H-4''), 2.45 (2H, m, H-7'), 1.65 (2H, m, H-8'), 1.10 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 150.0 (C-4), 144.7 (C-3), 144.6 (C-4'), 140.7 (C-3'), 136.7 (C-5'), 134.9 (C-1), 128.7 (C-1'), 118.0 (C-6), 117.8 (C-6'), 115.8 (C-2'), 114.9 (C-5), 110.5 (C-2), 99.6 (C-1''), 86.1 (C-7), 71.7 (C-4''), 70.4 (C-3''), 70.2 (C-2''), 69.6 (C-5''), 63.2 (C-9), 60.2 (C-9'), 56.0 (3-OMe), 53.7 (C-8), 34.7 (C-7'), 31.3 (C-8'), 17.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **12** 为 massonianoside B。

化合物 **13**: 白色粉末, 5%香草醛显红色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.76, 8.44 (各 1H, s, ph-OH), 6.70 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.65 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 6.62 (1H, s, H-2'), 6.48 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.10 (1H, s, H-5'), 5.36 (1H, d, J = 5.2 Hz, 2''-OH), 5.08 (1H, d, J = 5.6 Hz, 3''-OH), 4.69 (1H, t, J = 5.6 Hz, 5''-OH), 4.56 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-1''), 4.42 (1H, t, J = 5.2 Hz, 9-OH), 3.84 (2H, m, H-7, 2''), 3.71 (3H, s, 3'-OMe), 3.71 (3H, s, 3-OMe), 3.66 (3H, m, H-9a, 3'', 4''), 3.44 (4H, m, H-9', 5''), 2.93 (1H, dd, J = 10.0, 2.0 Hz, H-9b), 2.72 (2H, m, H-7'), 1.89 (1H, m, H-8'), 1.75 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.8 (C-3), 146.0 (C-3'), 145.1 (C-4), 144.6 (C-4'), 137.2 (C-1), 132.9 (C-6'), 127.6 (C-1'), 121.8 (C-6), 116.6 (C-5'), 115.9 (C-5), 113.7 (C-2), 112.3 (C-2'), 109.1 (C-1''), 84.1 (C-4''), 82.5 (C-2''), 77.2 (C-3''), 66.2 (C-9), 63.3 (C-9'), 61.6 (C-5''), 56.1 (3-OMe), 56.0 (3'-OMe), 46.6 (C-7), 44.2 (C-8), 38.2 (C-8'), 32.8 (C-7')。以上

数据与文献报道一致^[26-27], 结合 HMBC 相关关系, 鉴定化合物 **13** 为异落叶松脂醇-9'-*O*-阿拉伯糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末, 5%香草醛显红色。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.92 (1H, s, ph-5-OH), 10.85 (1H, brs, ph-7-OH), 8.79 (1H, brs, ph-4'-OH), 7.26 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 7.03 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 5.91 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.87 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.76 (1H, d, J = 6.0 Hz, 2''-OH), 5.53 (1H, brs, 3-OH), 5.12 (1H, m, 3''-OH), 5.03 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-2), 5.03 (1H, t, J = 5.6 Hz, 6''-OH), 4.71 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 4.59 (1H, dd, J = 11.2, 6.0 Hz, H-3), 4.37 (1H, m, 4''-OH), 3.70 (1H, m, H-6''a), 3.45 (1H, m, H-6''b), 3.30 (3H, m, H-2'', 3'', 5''), 3.19 (1H, m, H-4''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 197.7 (C-4), 166.9 (C-7), 163.3 (C-5), 162.5 (C-9), 147.2 (C-4'), 144.9 (C-3'), 128.2 (C-1'), 122.9 (C-6'), 116.6 (C-2'), 115.5 (C-5'), 102.1 (C-1''), 100.4 (C-10), 96.1 (C-6), 95.1 (C-8), 82.9 (C-2), 77.2 (C-5''), 76.0 (C-3''), 73.3 (C-2''), 71.3 (C-3), 69.7 (C-4''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **14** 为 (2*R*,3*R*)-花旗松素-3'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 秦国峰. 马尾松地理起源及进化繁衍规律的探讨 [J]. 林业科学研究, 2002, 15(4): 406-412.
- [2] 单红梅, 朱玉宝, 李从阳, 等. 马尾松针抗衰老机制的研究 [J]. 辽宁中医学院学报, 2006, 8(1): 91-92.
- [3] Feng S, Zeng W C, Luo F, *et al*. Antibacterial activity of organic acids in aqueous extracts from pine needles (*Pinus massoniana* Lamb.) [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2010, 19(1): 35-41.
- [4] 赵英强, 柳 威, 蔡晓月, 等. 松龄血脉康胶囊对自发性高血压大鼠肝阳上亢证相关指标的影响 [J]. 辽宁中医杂志, 2012, 39(10): 1923-1925.
- [5] 郑晓珂, 王小兰, 冯卫生. 松针提取物对去卵巢大鼠肝脏脂质的影响 [J]. 时珍国医国药, 2010, (2): 368-370.
- [6] 郑晓珂, 周 微, 王小兰, 等. 松针不同提取部位体外抗肿瘤作用的实验研究 [J]. 现代预防医学, 2009, 36(9): 1749-1754.
- [7] Yatagai M, Hong Y. Chemical composition of the essential oil of *Pinus massoniana* Lamb. [J]. *J Essent Oil Res*, 1997, 9(4): 485-487.
- [8] Lundgren L N, Shen Z B, Theander O. The constituents

- of conifer needles. Part 12. Dilogol glycosides from *Pinus massoniana* Lamb. [J]. *Acta Chem Scand B Org Chem Biochem*, 1985, B39(4): 241-248.
- [9] Shen Z B, Theander O. The constituents of conifer needles. Part 10. Flavonoid glycosides from needles of *Pinus massoniana* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(1): 155-158.
- [10] 栗本超, 肖万娟. UV 法与 HPLC 法测定马尾松松针中莽草酸含量的比较 [J]. 安徽农业科学, 2012, (11): 6513-6515.
- [11] 陈 菲, 盛柳青, 麻佳蕾. 松针中原花青素的闪式提取及其抗氧化活性 [J]. 中国医药工业杂志, 2014, 45(2): 120-123.
- [12] 闫志慧, 陈立书, 朱全飞, 等. 藏药柳茶叶乙醇水提取物中化学成分的鉴定 [J]. 应用化学, 2014, 31(2): 237-241.
- [13] 傅冬和, 刘仲华, 黄建安, 等. 茯砖茶降脂功能成分研究 [J]. 茶叶科学, 2012, 32(3): 217-223.
- [14] Hussein G, Nakamura N, Meselhy M R, *et al.* Phenolics from *Maytenus senegalensis* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 50(4): 689-694.
- [15] 郭 蓉, 王跃虎, 石亚娜, 等. 云南金钱槭茎化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, (24): 1007-1013.
- [16] 徐 瑞, 陈 立, 李 彬, 等. 回回蒜子正丁醇部位化学成分研究 [J]. 国际药学研究杂志, 2012, 38(1): 68-70.
- [17] 杨桢楠, 冯子明, 姜建双, 等. 大花红景天中化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2013, 48(6): 410-413.
- [18] Pan H F, Lundgren L N. Phenolic extractives from root bark of *Picea abies* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(6): 1423-1428.
- [19] 杨炳友, 宋丹丹, 韩 华, 等. 接骨木根皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(10): 1367-1372.
- [20] 杨大松, 李资磊, 魏建国, 等. 霸王鞭的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(15): 2039-2043.
- [21] 高亮亮, 许旭东, 南海江, 等. 唐古特大黄化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 443-446.
- [22] Lee K H, Choi S U, Lee K R. Sesquiterpenes from *Syneilesis palmata* and their cytotoxicity against human cancer cell lines *in vitro* [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2005, 28(3): 280-284.
- [23] 冯卫生, 毕跃峰, 郑晓珂, 等. 马尾松松针中木脂素类化学成分的研究 [J]. 药学报, 2003, 38(3): 199-202.
- [24] 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]. 药学报, 2002, 37(8): 626-629.
- [25] 毕跃峰, 郑晓珂, 刘宏民, 等. 马尾松松针化学成分的研究 [J]. 药学报, 2001, 36(11): 832-835.
- [26] Popoff T, Theander O. The constituents of conifer needles. VI. Phenolic glycosides from *Pinus sylvestris* [J]. *Acta Chem Scand, Ser. B*, 1977, B31(4): 329-337.
- [27] 刘 悦, 宋少江, 徐绥绪, 等. 连翘化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(2): 101-103.
- [28] 晁利平, 陈 秋, 石萍萍, 等. 蜀葵花中二氢黄酮类成分的分离与结构鉴定 [J]. 天津中医药大学学报, 2015, 34(4): 233-236.