

## 福建柏化学成分研究

丁林芬<sup>1</sup>, 王海垠<sup>1</sup>, 王扣<sup>1</sup>, 程彬<sup>1</sup>, 晏通<sup>1</sup>, 郭亚东<sup>1</sup>, 吴兴德<sup>2\*</sup>, 宋流东<sup>1\*</sup>

1. 昆明医科大学药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

**摘要:** 目的 对福建柏 *Fokienia hodginsii* 枝叶的化学成分进行研究。方法 采用色谱法分离纯化化合物, 经波谱数据鉴定化合物结构。结果 从福建柏 95%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为桉脂素 (1)、gadain (2)、双氢芝麻脂素 (3)、扁柏脂内酯 (4)、7-氧代扁柏脂内酯 (5)、puviaitol (6)、伞形花内酯 (7)、植醇 (8)、儿茶素 (9)、穗花杉双黄酮 (10)、槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (11)、水杨醇 (12)、香草醛 (13)、松柏醛 (14)。结论 化合物 1~14 均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 福建柏; 桉脂素; 7-氧代扁柏脂内酯; 植醇; 槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷; 水杨醇; 松柏醛

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)04-0639-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.04.004

## Chemical constituents from *Fokienia hodginsii*

DING Lin-fen<sup>1</sup>, WANG Hai-yin<sup>1</sup>, WANG Kou<sup>1</sup>, CHENG Bin<sup>1</sup>, YAN Tong<sup>1</sup>, GUO Ya-dong<sup>1</sup>, WU Xing-de<sup>2</sup>, SONG Liu-dong<sup>1</sup>

1. School of Pharmaceutical Science and Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in Western China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the twigs and leaves of *Fokienia hodginsii*. **Methods** The compounds were separated and purified by chromatography and their structures were determined by spectroscopic data. **Results** Fourteen compounds were isolated from 95% ethanol extract of *F. hodginsii* and identified as savinin (1), gadain (2), dihydrosesamin (3), hinokinin (4), 7-oxohinokinin (5), puviaitol (6), umbelliferone (7), phytol (8), catechin (9), amentoflavone (10), quercetin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnoside (11), salicyl alcohol (12), vanillin (13), and coniferaldehyde (14). **Conclusion** Compounds 1—14 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Fokienia hodginsii* (Dunn) Henry et Thomas; savinin; 7-oxohinokinin; phytol; quercetin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnoside; salicyl alcohol; coniferaldehyde

福建柏 *Fokienia hodginsii* (Dunn) Henry et Thomas 为柏科 (Cupressaceae) 福建柏属 *Fokienia* Henry et Thomas 植物, 又名建柏、滇柏, 是中国特有的单种属古老残遗植物。该植物为常绿乔木, 分布于我国福建、江西、四川、贵州、浙江南部、湖南南部、广东北部和云南东南部等地, 其中, 以福建中部分布数量最多。《中华本草》记载福建柏具有行气止痛、降逆止呕的功效, 用于治疗脘腹疼痛、

噎膈、反胃、呃逆、恶心呕吐等症<sup>[1]</sup>。现有的研究主要针对福建柏的挥发性成分进行分析和分离<sup>[2]</sup>, 其非挥发性成分未见报道。本课题组前期从福建柏 95%乙醇提取物中分离得到 28 个二萜类化合物, 并发现部分化合物具有显著的细胞毒性<sup>[3]</sup>。为进一步探明该植物的化学物质基础, 本实验继续对采自昆明植物园的福建柏进行系统的化学成分研究。通过硅胶柱色谱、MCI、Sephadex LH-20、半制备 HPLC

收稿日期: 2016-07-17

基金项目: 云南省应用基础研究计划面上项目 (2015FB173)

作者简介: 丁林芬 (1985—), 女, 实验师, 从事天然药物化学和药物分析研究。E-mail: dinglinfen2007@163.com

\*通信作者 宋流东 (1966—), 男, 教授, 从事天然药物化学研究。E-mail: ynsld@126.com

吴兴德 (1984—), 男, 博士, 副研究员, 从事天然药物化学研究。E-mail: wuxingde@mail.kib.ac.cn

等分离方法, 从中分离得到 14 个化合物 (结构见图 1), 分别鉴定为桉脂素 (savinin, **1**)、gadinin (**2**)、双氢芝麻脂素 (dihydrosesamin, **3**)、扁柏脂内酯 (hinokinin, **4**)、7-氧代扁柏脂内酯 (7-oxohinokinin, **5**)、puviatilol (**6**)、伞形花内酯 (umbelliferone, **7**)、植醇 (phytol, **8**)、儿茶素 (catechin, **9**)、穗花杉双黄酮 (amentoflavone, **10**)、槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (quercetin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnoside, **11**)、水杨醇 (salicyl alcohol, **12**)、香草醛 (vanillin, **13**)、松柏醛 (coniferaldehyde, **14**)。化合物 **1**~**14** 均为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker AM-400、Bruker AM-500 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); Agilent1260 高效液相色谱仪 (美

国安捷伦公司); 硅胶 (100~200、200~300 目) 及 TLC 检测用硅胶 GF<sub>254</sub> (青岛海洋化工厂); 反相填充材料 RP<sub>18</sub> (Merk 公司); MCI 填充材料为 MCI-gel CHP-20P; 凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 显色剂为 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇溶液, 喷洒后适当加热。

福建柏枝叶于 2010 年 12 月采自于昆明植物园, 经中国科学院昆明植物所植物园龚洵研究员鉴定为柏科福建柏属福建柏 *Fokienia hodginsii* (Dunn) Henry et Thomas, 植物标本 (KIB20101223f) 存放于中国科学院昆明植物所植物资源与西部资源持续利用国家重点实验室。

### 2 提取与分离

福建柏干燥枝叶 15.0 kg, 粉碎后用 95%乙醇室

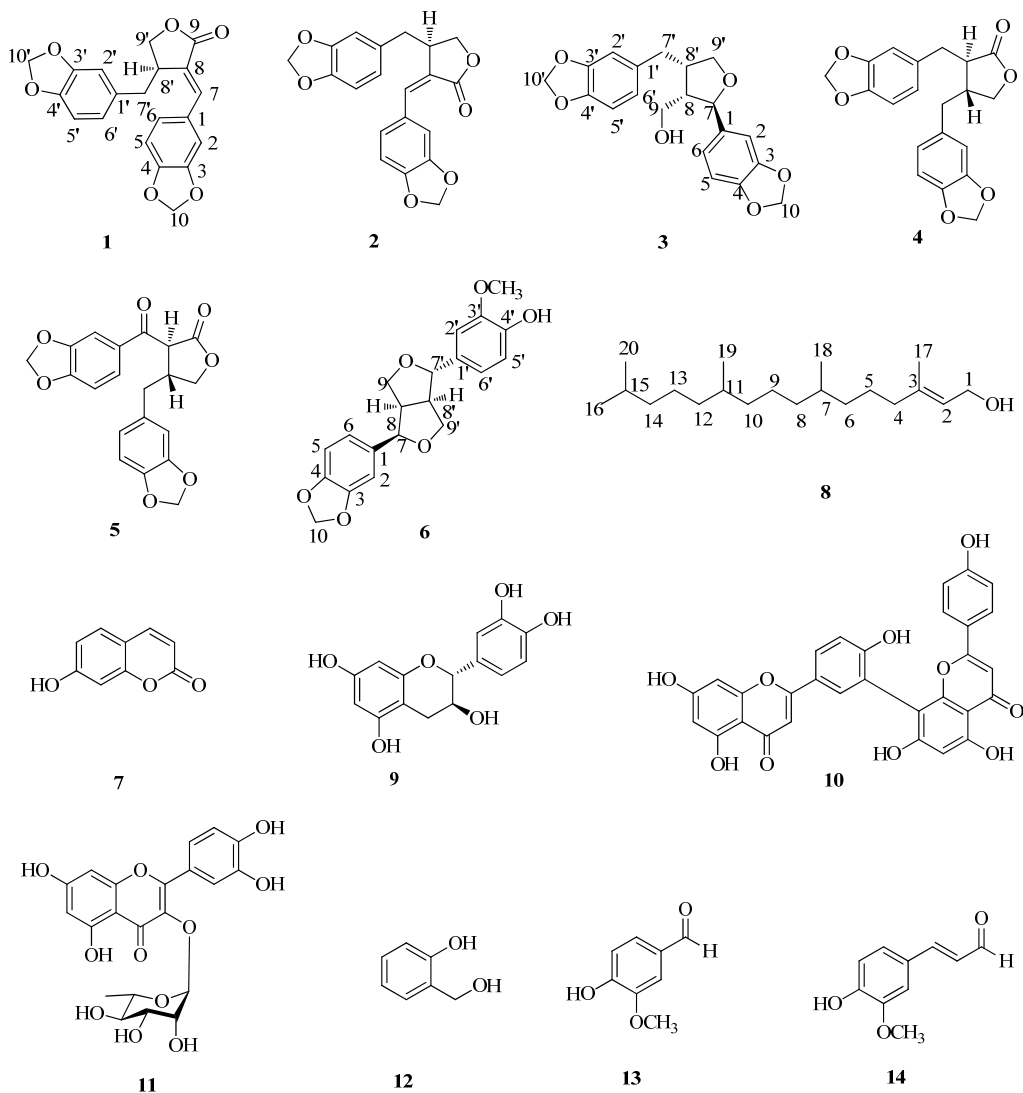


图 1 化合物 1~14 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—14

温浸提(45 L×3, 每次2 d)。合并提取液, 减压浓缩得浸膏1.4 kg, 将浸膏分散于水中, 用醋酸乙酯萃取3次, 回收溶剂后, 得醋酸乙酯部分840 g。经硅胶(100~200目)柱色谱分离, 石油醚(60~90℃)-丙酮(1:0→0:1)梯度洗脱, 用TLC检测合并相同部分, 得Fr. 1~6。Fr. 3(85 g)经中压RP<sub>18</sub>柱, 用不同比例的甲醇-水洗脱, 经TLC检测, 合并相同部分得到Fr. 3.1~3.4。Fr. 3.1(13 g)经石油醚-醋酸乙酯和石油醚-丙酮体系进行反复正相硅胶柱色谱分离, 得到化合物**7**(170 mg)、**12**(11 mg)、**13**(14 mg); Fr. 3.3(27 g)经反复正相硅胶柱色谱(石油醚-丙酮, 氯仿-丙酮)和Sephadex LH-20凝胶(氯仿-甲醇1:1或纯甲醇)纯化后得到化合物**1**(20 mg)、**2**(32 mg)、**4**(50 mg)、**5**(80 mg)、**8**(2 g)。Fr. 4(55 g)经中压MCI柱, 用甲醇-水(60%→100%)进行梯度洗脱, 经TLC检测, 合并相同部分, 得Fr. 4.1~4.3。Fr. 4.1(18 g)经正相硅胶柱纯化, 石油醚-丙酮(20:1→8:2)洗脱, 得到化合物**14**(130 mg)、**3**(210 mg)、**6**(20 mg)。Fr. 6(23 g)为丙酮洗脱部分, 主要为黄酮类成分, 经反复正相硅胶柱色谱(氯仿-丙酮, 氯仿-甲醇)和Sephadex LH-20凝胶(甲醇)分离得到化合物**10**(25 mg)、**11**(80 mg)、**9**(1.1 g)。

### 3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 375 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.48 (1H, d,  $J$  = 1.4 Hz, H-2), 7.06 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, H-6), 7.03 (1H, brs, H-7), 6.86 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'), 6.72 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5), 6.65 (1H, d,  $J$  = 1.3 Hz, H-2'), 6.61 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.3 Hz, H-6'), 6.03 (2H, s, H-10'), 5.95 (2H, s, H-10), 4.27 (1H, dd,  $J$  = 9.5, 2.6 Hz, H-9'a), 4.22 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-9'b), 3.73 (1H, m, H-8'), 3.00 (1H, dd,  $J$  = 14.2, 4.4 Hz, H-7'a), 2.56 (1H, d,  $J$  = 14.2 Hz, H-7'b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 128.1 (C-1), 108.8 (C-2), 148.3 (C-3), 149.2 (C-4), 108.6 (C-5), 125.7 (C-6), 137.2 (C-7), 126.1 (C-8), 172.5 (C-9), 131.4 (C-1'), 109.1 (C-2'), 147.9 (C-3'), 146.5 (C-4'), 108.5 (C-5'), 122.1 (C-6'), 37.5 (C-7'), 39.9 (C-8'), 69.5 (C-9'), 101.7 (C-10), 101.0 (C-10')。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物**1**为桉脂素。

化合物**2**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 375 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.74 (1H, d,  $J$  =

1.6 Hz, H-2), 7.15 (1H, dd,  $J$  = 8.1, 1.6 Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-5), 6.75 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'), 6.68 (1H, d,  $J$  = 1.5 Hz, H-2'), 6.62 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.5 Hz, H-6'), 6.59 (1H, s, H-7), 6.04 (2H, s, H-10'), 5.94 (2H, s, H-10), 4.32 (1H, dd,  $J$  = 9.0, 7.3 Hz, H-9'a), 4.10 (1H, dd,  $J$  = 9.0, 3.8 Hz, H-9'b), 3.29 (1H, m, H-8'), 2.93 (1H, dd,  $J$  = 13.7, 6.8 Hz, H-7'a), 2.80 (1H, dd,  $J$  = 13.7, 8.8 Hz, H-7'b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 131.4 (C-1), 108.5 (C-2), 147.9 (C-3), 148.9 (C-4), 110.7 (C-5), 125.1 (C-6), 140.3 (C-7), 125.8 (C-8), 169.3 (C-9), 127.9 (C-1'), 107.8 (C-2'), 146.4 (C-3'), 147.5 (C-4'), 109.3 (C-5'), 122.3 (C-6'), 40.7 (C-7'), 44.2 (C-8'), 69.8 (C-9'), 101.4 (C-10), 101.0 (C-10')。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物**2**为gadain。

化合物**3**: 无色晶体(甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 379 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.62~6.83 (6H, m, Ar-H), 5.96 (4H, s, H-10, 10'), 4.79 (1H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-7), 4.05 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 6.7 Hz, H-9'a), 3.90 (1H, dd,  $J$  = 10.7, 6.9 Hz, H-9'b), 3.74 (1H, m, H-9a), 3.69 (1H, m, H-9'b), 2.88 (1H, dd,  $J$  = 13.5, 5.2 Hz, H-7'b), 2.71 (1H, m, H-8'), 2.55 (1H, dd,  $J$  = 13.5, 10.6 Hz, H-7'a), 2.35 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 134.6 (C-1), 106.7 (C-2), 148.1 (C-3), 148.2 (C-4), 108.7 (C-5), 119.5 (C-6), 83.3 (C-7), 53.0 (C-8), 61.2 (C-9), 137.5 (C-1'), 108.5 (C-2'), 147.2 (C-3'), 146.3 (C-4'), 109.4 (C-5'), 121.8 (C-6'), 33.6 (C-7'), 42.7 (C-8'), 73.3 (C-9'), 101.4 (C-10), 101.3 (C-10')。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物**3**为双氢芝麻脂素。

化合物**4**: 无色晶体(甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 377 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.72 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5'), 6.69 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5), 6.60 (2H, dd,  $J$  = 7.8, 1.5 Hz, H-6, 6'), 6.45 (2H, d,  $J$  = 1.5 Hz, H-2, 2'), 5.92 (4H, s, H-10, 10'), 4.12 (1H, dd,  $J$  = 9.1, 6.9 Hz, H-9'a), 3.86 (1H, dd,  $J$  = 9.1, 7.1 Hz, H-9'b), 2.97 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 5.0 Hz, H-7a), 2.82 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 7.2 Hz, H-7b), 2.56 (1H, m, H-7'a), 2.54 (1H, m, H-8), 2.52 (1H, m, H-8'), 2.45 (1H, m, H-7'b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 131.6 (C-1), 108.3 (C-2), 147.8 (C-3), 146.4 (C-4), 109.4 (C-5), 122.2 (C-6), 34.8 (C-7), 46.4 (C-8), 178.4 (C-9), 131.3 (C-1'), 108.2 (C-2'), 147.8 (C-3'), 146.3 (C-4'), 108.8

(C-5'), 121.5 (C-6'), 38.3 (C-7'), 41.2 (C-8'), 71.1 (C-9'), 100.9 (C-10, 10')。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为扁柏脂内酯。

化合物 **5**: 无色晶体 (丙酮), ESI-MS  $m/z$ : 391  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.41 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, H-6), 7.27 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2), 6.80 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.70 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.62 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2'), 6.61 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, H-6'), 6.06 (2H, s, H-10'), 5.89 (2H, s, H-10), 4.50 (1H, dd,  $J = 8.8, 7.2$  Hz, H-9'a), 4.19 (1H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-8), 4.12 (1H, dd,  $J = 8.9, 5.5$  Hz, H-9'b), 2.79 (2H, m, H-7'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 130.1 (C-1), 107.9 (C-2), 148.3 (C-3), 152.6 (C-4), 108.6 (C-5), 121.9 (C-6), 190.9 (C-7), 53.6 (C-8), 172.8 (C-9), 131.1 (C-1'), 108.5 (C-2'), 148.0 (C-3'), 146.6 (C-4'), 109.1 (C-5'), 126.2 (C-6'), 38.1 (C-7'), 41.5 (C-8'), 71.9 (C-9'), 101.1 (C-10), 102.1 (C-10')。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 7-氧代扁柏脂内酯。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, ESI-MS  $m/z$ : 379  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 7.26 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.19 (1H, brs, H-2), 6.99 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 7.15 (1H, brs, H-2'), 7.10 (1H,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.92 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6'), 5.97 (2H, s, H-10), 4.84 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-7), 4.62 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-7'), 4.17 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-9a), 4.01 (1H, m, H-9b), 3.79 (1H, m, H-9'a), 3.78 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.48 (1H, m, H-9'b), 3.36 (1H, m, H-8), 2.98 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 133.2 (C-1), 110.8 (C-2), 147.9 (C-3), 147.0 (C-4), 116.5 (C-5), 119.3 (C-6), 82.2 (C-7), 50.5 (C-8), 71.2 (C-9), 133.5 (C-1'), 107.0 (C-2'), 148.8 (C-3'), 148.2 (C-4'), 108.5 (C-5'), 119.8 (C-6'), 88.2 (C-7'), 55.2 (C-8'), 69.9 (C-9'), 101.6 (C-10), 55.9 (3'-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 puviatilol。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 161  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 7.63 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4), 7.38 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5), 7.02 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-6), 7.00 (1H, brs, H-8), 6.25 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 163.0 (C-2), 111.9 (C-3), 144.2 (C-4), 129.9 (C-5), 113.9 (C-6), 161.2 (C-7), 103.3 (C-8), 156.8 (C-9), 112.1 (C-10)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定

化合物 **7** 为伞形花内酯。

化合物 **8**: 无色油状物。ESI-MS  $m/z$ : 295  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.35 (1H, t,  $J = 6.8$  Hz, H-2), 4.07 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-1), 2.01 (2H, m, H-4), 1.66 (3H, s, H-17), 0.79~0.90 (12H, m, H-16, 18, 19, 20); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 59.4 (C-1), 124.9 (C-2), 139.6 (C-3), 41.0 (C-4), 26.3 (C-5), 37.8 (C-6), 33.9 (C-7), 38.6 (C-8), 26.0 (C-9), 38.5 (C-10), 34.0 (C-11), 37.8 (C-12), 25.6 (C-13), 38.5 (C-14), 29.2 (C-15), 23.2 (C-16), 16.3 (C-17), 20.3 (C-18), 20.4 (C-19), 23.3 (C-20)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为植醇。

化合物 **9**: 无色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 289  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.83 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2'), 6.75 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.6$  Hz, H-6'), 5.93 (1H, brs, H-6), 5.87 (1H, brs, H-8), 4.58 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-2), 3.99 (1H, m, H-3), 2.86 (1H, dd,  $J = 16.1, 5.5$  Hz, H-4b), 2.52 (1H, dd,  $J = 16.1, 8.1$  Hz, H-4a); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 81.2 (C-2), 67.2 (C-3), 26.9 (C-4), 156.2 (C-5), 94.7 (C-6), 155.9 (C-7), 93.9 (C-8), 155.3 (C-9), 99.2 (C-10), 130.6 (C-1'), 114.5 (C-2'), 144.6 (C-3', 4'), 113.7 (C-5'), 118.5 (C-6')。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为儿茶素。

化合物 **10**: 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 537  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 13.08 (1H, brs, 5-OH), 12.95 (1H, brs, 5''-OH), 10.82 (2H, brs, 7, 4'-OH), 10.57 (1H, brs, 7''-OH), 10.28 (1H, brs, 4'''-OH), 7.98 (1H, brs, H-2'), 7.98 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6'), 7.54 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-2'', 6'''), 7.14 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.80 (1H, s, H-3), 6.75 (1H, s, H-3''), 6.68 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-3''', 5'''), 6.45 (1H, brs, H-8), 6.39 (1H, s, H-6''), 6.18 (1H, brs, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 163.8 (C-2), 103.6 (C-3), 181.7 (C-4), 161.1 (C-5), 98.8 (C-6), 164.0 (C-7), 93.9 (C-8), 155.7 (C-9), 102.9 (C-10), 121.0 (C-1'), 127.8 (C-2'), 119.9 (C-3'), 159.4 (C-4'), 116.1 (C-5'), 131.4 (C-6'), 163.7 (C-2''), 102.6 (C-3''), 182.2 (C-4''), 161.2 (C-5''), 98.6 (C-6''), 160.6 (C-7''), 103.9 (C-8''), 154.5 (C-9''), 103.7 (C-10''), 121.4 (C-1'''), 128.2 (C-2''', 6'''), 115.7 (C-3''', 5'''), 161.4 (C-4''')。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为穗花杉双黄酮。

化合物 **11**: 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 471  $[M+Na]^+$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.32 (1H, brs, H-2'), 7.28 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-6'), 6.89 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.32 (1H, brs, H-8), 6.16 (1H, brs, H-6), 5.34 (1H, brs, H-1''), 0.94 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 159.3 (C-2), 136.2 (C-3), 179.6 (C-4), 163.1 (C-5), 99.8 (C-6), 165.7 (C-7), 94.8 (C-8), 158.4 (C-9), 105.9 (C-10), 122.9 (C-1'), 116.9 (C-2'), 146.5 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.3 (C-5'), 122.9 (C-6'), 103.5 (C-1''), 72.0 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.8 (C-4''), 71.9 (C-5''), 17.7 (C-6'')。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖苷

化合物 **12**: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 123  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.23 (1H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-4), 7.05 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-6), 6.90 (1H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-5), 6.86 (1H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-3), 4.87 (2H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-7);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 124.7 (C-1), 156.3 (C-2), 116.7 (C-3), 127.9 (C-4), 120.2 (C-5), 129.7 (C-6), 65.0 (C-7)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为水杨醇。

化合物 **13**: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 151  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 9.79 (1H, s, -CHO), 7.41 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-6), 7.39 (1H, brs, H-2), 7.02 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 6.38 (1H, brs, 4-OH), 3.92 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 129.7 (C-1), 108.8 (C-2), 151.8 (C-3), 147.2 (C-4), 114.4 (C-5), 127.6 (C-6), 191.0 (-CHO), 56.1 (3-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为香草醛。

化合物 **14**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 177  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3+CD_3OD$ )  $\delta$ : 9.52 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-9), 7.35 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7), 7.03 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 7.01 (1H, s, H-2), 6.83 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.50 (1H, dd,  $J = 15.6, 7.6$  Hz, H-8), 3.85 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3+CD_3OD$ )  $\delta$ : 126.1 (C-1), 110.0 (C-2), 149.6 (C-3), 147.5 (C-4), 115.4 (C-5), 124.1 (C-6), 154.1 (C-7), 126.0 (C-8), 194.4 (C-9), 55.8 (3-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为松柏醛。

#### 参考文献

- [1] 国家中医药管理局, 中华本草编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 张艳平, 杨守晖, 曹奇龙, 等. 福建柏挥发油的化学成分及其生物活性研究 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36(17): 7290-7291.
- [3] Wu X D, He J, Li X Y, *et al.* Diterpenoids from the twigs and leaves of *Fokienia hodginsii* [J]. *J Nat Prod*, 2013, 76(6): 1032-1038.
- [4] Silva R D, Pedersoli S, Junior V L, *et al.* Complete assignments of  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectral data for benzylidenebenzyl butyrolactone lignans [J]. *Magn Reson Chem*, 2005, 43(11): 966-969.
- [5] Banerji J, Das B, Chatterjee A, *et al.* Gadain, a lignan from *Jatropha gossypifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(10): 2323-2327.
- [6] 李玲芝, 高品一, 李菲菲, 等. 芫花花蕾化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(9): 699-703.
- [7] 叶凤梅, 谢阳国, 朱 燕, 等. 贡山八角枝叶化学成分研究 (英文) [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(4): 604-608.
- [8] Fang J M, Liu M Y, Cheng Y S. Lignans from wood of *Calocedrus formosana* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(9): 3048-3049.
- [9] Choi S Z, Yang M C, Choi S U, *et al.* Cytotoxic terpenes and lignans from the roots of *Ainsliaea acerifolia* [J]. *Arch Pharm Res*, 2006, 29(3): 203-208.
- [10] 陈芳有, 陈俊杰, 周 健, 等. 及己根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(20): 3004-3008.
- [11] 胡海军, 刘 青, 杨颖博, 等. 海州常山叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(9): 1590-1593.
- [12] 肖世基, 郭大乐, 何达海, 等. 猕猴桃藤山柳化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(3): 383-387.
- [13] 赵 倩, 王彩霞, 李艳玲, 等. 石上柏化学成分及生物活性的研究 [J]. 中草药, 2013, 44(23): 3270-3275.
- [14] 刘金平, 贾伟娜, 李 东, 等. 莲花清瘟胶囊原料药的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(11): 1887-1891.
- [15] 王金兰, 孙大鹏, 吕伟强, 等. 银中杨落叶的化学成分及活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(23): 3276-3281.
- [16] 左文健, 陈惠琴, 李晓东, 等. 苦丁茶叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(1): 18-20.
- [17] 邢姗姗, 崔 龙. 长白山刺五加茎化学成分研究 [J]. 北华大学学报: 自然科学版, 2016, 17(1): 51-53.