

云南松化学成分研究

闵建华¹, 尚强¹, 刘和平¹, 陆文岐^{1*}, 张玉梅², 谭宁华²

1. 丽珠医药集团股份有限公司, 广东 珠海 519000

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 650204

摘要: 目的 对云南松 *Pinus yunnanensis* 的化学成分进行研究。方法 采用甲醇冷浸提取, 再依次用石油醚、醋酸乙酯萃取, 对石油醚和醋酸乙酯萃取部分采用各种柱色谱进行分离纯化, 通过波谱数据分析 (MS、¹H-NMR、¹³C-NMR) 进行结构鉴定。结果 从云南松枝条甲醇提取物的石油醚和醋酸乙酯萃取部分分离鉴定了 14 个化合物, 分别为 (7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-3'-hydroxyl-7-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-8-hydroxymethyl-1'-benzofuranpropanol-4-*O*-(3-*O*-methyl- α -*L*-rhamnopyranoside) (1)、赤松素 (2)、4-豆甾烯-3-酮 (3)、山柰酚 (4)、异海松醇 (5)、槲皮素 (6)、5,7-二羟基-双氢槲皮素 (7)、双氢槲皮素 (8)、3-羟基-5-甲氧基均二苯代乙烯 (9)、百里醌-5-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (10)、淫羊藿次苷 E4 (11)、3,4-二甲氧基苯基-1-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (12)、黑五味子苷 (13)、 β -谷甾醇 (14)。结论 化合物 1、3~7、10~13 均为首次从云南松植物中分离得到。

关键词: 云南松; 异海松醇; 5,7-二羟基-双氢槲皮素; 百里醌-5-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷; 淫羊藿次苷 E4

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)18-3693-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.18.005

Chemical constituents from *Pinus yunnanensis*

MIN Jian-hua¹, SHANG Qiang¹, LIU He-ping¹, LU Wen-qi¹, ZHANG Yu-mei², TAN Ning-hua²

1. Lizhu Pharmaceutical Co., Ltd., Zhuhai 519000, China

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Pinus yunnanensis*. **Methods** The whole plant of air-dried *P. yunnanensis* was extracted with methanol. The methanol extract was suspended in H₂O and extracted with petroleum, ethyl acetate, and *n*-BuOH, successively. The compounds were isolated and purified by column chromatography from the petroleum and ethyl acetate fractions, and identified based on spectral analyses (MS, 1D- and 2D-NMR, IR, UV). **Results** Fourteen compounds were isolated from *P. yunnanensis* and characterized as (7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-3'-hydroxyl-7-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-8-hydroxymethyl-1'-benzofuranpropanol-4-*O*-(3-*O*-methyl- α -*L*-rhamnopyranoside) (1), pinosylvine (2), stigmast-4-en-3-one (3), kaempferol (4), isopimarinal (5), quercetin (6), pinocembrin (7), taxifilin (8), 3-hydroxyl-5-methoxy-stilbene (9), 5-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-thymoquinol (10), icaraside E4 (11), 3,4-dimethoxyphenyl-1-*O*- β -*D*-glucopyranoside (12), schizandriside (13), and β -sitosterol (14). **Conclusion** Compounds 1, 3—7, and 10—13 are obtained from *Pinus yunnanensis* Lamb. for the first time.

Key words: *Pinus yunnanensis* Lamb.; isopimarinal; pinocembrin; 5-*O*- β -*D*-glucopyranosylthymoquinol; icaraside E4

云南松 *Pinus yunnanensis* Lamb. 为松科 (Pinaceae) 松属 *Pinus* Linn. 植物, 该属多为常绿乔木, 产于我国云南、西藏东南部、四川西部及西南部、贵州、广西, 生于海拔 600~3 100 m 地带, 常组成单纯林或与其他针阔叶树组成混交林^[1]。松针在我国具有悠久的药用历史, 始记于汉末的《名医

别录》: “主风湿疮, 生毛发, 安五脏”, 《日华子本草》记载其“灸冻疮、风湿疮”, 《本草纲目》曰其“去风脚痹, 杀米虫”, 《中药大辞典》中对松针的祛风燥湿、杀虫、止痒等功效也有详细记载^[2]。现代药理研究显示, 云南松针具有抗菌、抗肿瘤、镇痛抗炎、抗血小板聚集、抗衰老、降血糖等作用^[3-5],

收稿日期: 2017-03-07

作者简介: 闵建华 (1983—), 硕士, 主管药师, 研究方向为中药制剂及其物质基础研究。Tel: (0756)8135103 E-mail: minjianhua_008@163.com

*通信作者 陆文岐 (1968—), 男, 广东珠海人, 学士, 高级工程师, 从事新药研发管理。Tel: (0756)8135366 E-mail: luwenqi@livzon.com.cn

目前临床上主要用于风寒痹痛、皮肤溃疡、风湿顽癣、高血压等疾病的治疗^[6-7],但是目前针对云南松枝条部位化学成分的相关研究却较少。刘嘉宝等^[8]从云南松花粉中分离鉴定了黄芩苷、芦丁、槲皮素。李寅珊等^[9]从云南松松塔中分离鉴定出了5个化合物,分别为二氢山柰酚、7,15-二羟基去氢枞酸、原儿茶酸、香草酸、十二烷。刘爽等^[10]从云南松松塔中分离鉴定了16-降-15-氧代脱氢松香酸、赤松素、表松素等13个化合物。彭磊等^[11]从云南松松针中分离鉴定了二苯乙烯类、黄酮类等10个化合物。丁靖凯等^[12]从云南松松针油中分离鉴定了 α -侧伯烯、 α -蒎烯等萜类化合物。为了从云南松松针中寻找具有潜在药物开发价值的活性先导化合物,本实验对云南松枝条的化学成分进行了分离,并利用现代波谱技术对分离得到的14个化合物进行结构鉴定,结构见图1,分别为(7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-3'-hydroxyl-7-

(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-8-hydroxymethyl-1'-benzofuranpropanol-4-*O*-(3-*O*-methyl- α -*L*-rhamnopyranoside) (1)、赤松素(pinosylvine, 2)、4-豆甾烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, 3)、山柰酚(kaempferol, 4)、异海松醇(isopimaranol, 5)、槲皮素(quercetin, 6)、5,7-二羟基-双氢槲皮素(pinocembrin, 7)、双氢槲皮素(taxifilin, 8)、3-羟基-5-甲氧基均二苯代乙烯(3-hydroxyl-5-methoxystilbene, 9)、百里醌-5-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(5-*O*- β -*D*-glucopyranosylthymoquinol, 10)、淫羊藿次苷E4(icariside E4, 11)、3,4-二甲氧基苯基-1-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(3,4-dimethoxyphenyl-1-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 12)、黑五味子苷(schizandriside, 13)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 14)。其中,化合物1、3、4~7、10~13均为首次从云南松中分离得到。以上研究丰富了该植物的化学成分研究内容,为充分开发利用云南松奠

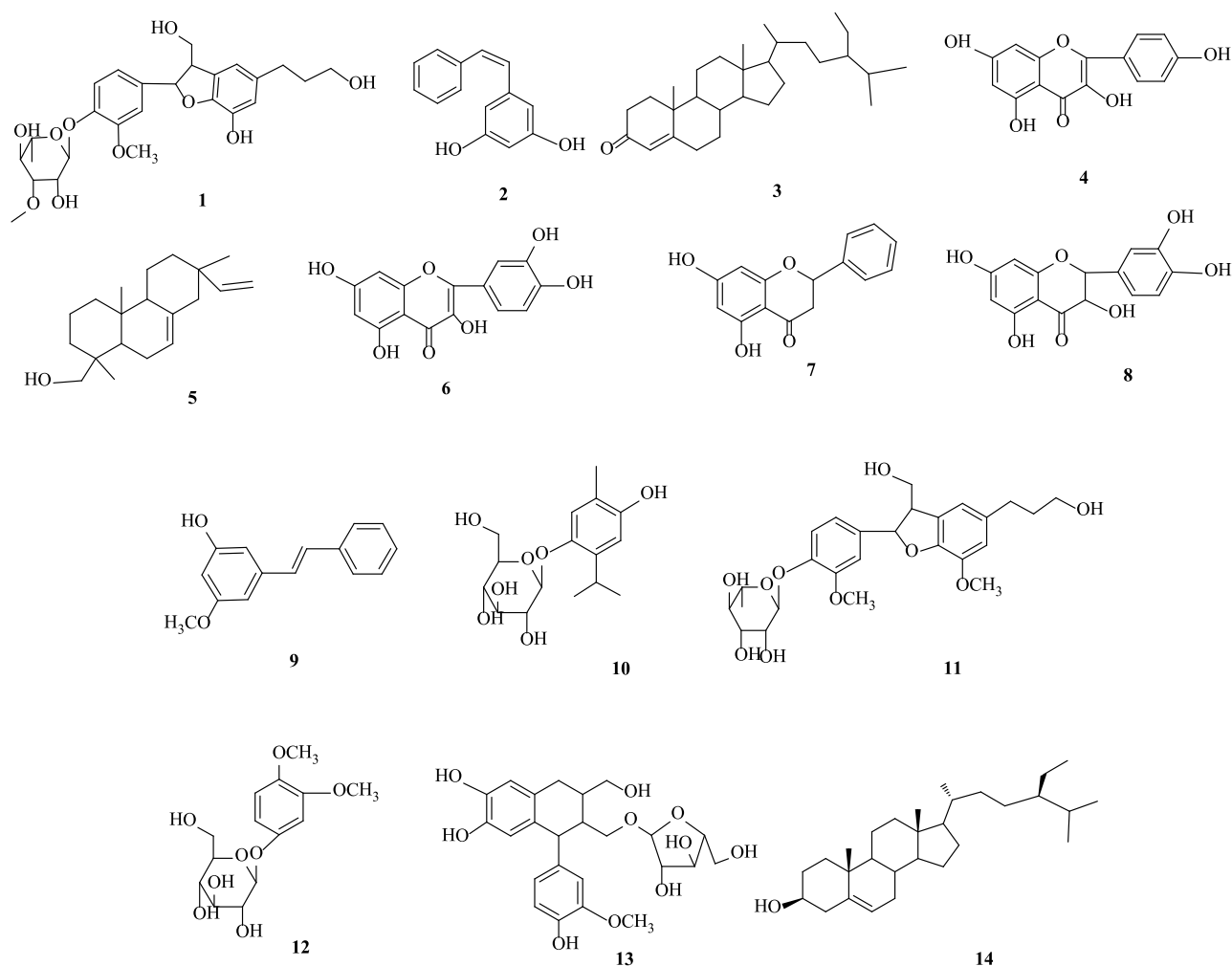


图1 化合物1~14的结构

Fig 1 Structures of compounds 1—14

定了理论基础。

1 仪器与材料

SEPA-300 型数字旋光仪 (法国 HORIBA Scientific 公司); Bio-Rad FTS-135 型红外光谱仪 (美国伯乐公司); 2410PC 型紫外分光光度计 (日本岛津公司); VG Autospec-3000 型质谱仪 (英国 VG 公司); AM-400 和 DRX-500 超导核磁共振仪 (德国布鲁克公司); Agilent 1100 Series 半制备液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶、Lichroprep RP-18gel (德国默克公司); 柱色谱硅胶和薄层色谱用硅胶 G、GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); D101 大孔树脂 (天津农化公司); 石油醚 (30~60 °C, 分析纯, 广州化学试剂厂); 半制备液相所用试剂为色谱纯, 其他试剂为分析纯。

植物样品于 2015 年 7 月采于云南省昆明市西山, 由中国科学院昆明植物研究所岳中书研究员鉴定为云南松 *Pinus yunnanensis* Lamb., 标本 (Y-03-01) 存放于丽珠医药集团中药研究所生药室。

2 提取与分离

14 kg 干燥云南松枝叶, 粉碎后用工业甲醇冷浸提取 3 次, 每次 4 d, 3 次用量分别为 4、3、3 倍 (56、42、42 L), 滤过, 共得到提取液约 120 L, 提取液合并浓缩, 将浸膏溶于热水, 滤去水不溶物, 滤液分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩各萃取物, 得石油醚浸膏 314.0 g、醋酸乙酯浸膏 296.5 g、正丁醇浸膏 411.0 g、水浸膏 412.0 g。石油醚部分经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (4:1、2:1、1:1、1:2、1:4)、石油醚-丙酮 (4:1、2:1、1:1、1:2) 反复洗脱, 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱, 以氯仿-甲醇纯化得到化合物 **2** (51.2 mg)、**3** (19.8 mg)、**4** (23.9 mg)、**14** (10.8 mg)。醋酸乙酯部分进行反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、RP-C₁₈ 反相柱色谱、制备 HPLC 等方法, 分离得到化合物 **1** (21.2 mg)、**5** (13.2 mg)、**6** (59.5 mg)、**7** (18.5 mg)、**8** (27.5 mg)、**9** (7.2 mg)、**10** (22.1 mg)、**11** (25.7 mg)、**12** (16.8 mg)、**13** (66.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{22} -39.78^\circ$ (*c* 0.39, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.07 (1H, s, H-2), 7.05 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5), 6.93 (1H, dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, H-6), 6.57 (1H, s, H-2'), 6.56 (1H, s, H-6'), 5.36 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-1''), 3.80 (3H, s, 3'-OMe), 3.49 (3H, s, 4'-OMe), 2.54 (2H, t, *J* = 7.7

Hz, H-7'), 1.76 (2H, m, H-8'), 1.19 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 152.1 (s, C-3), 146.4 (s, C-4), 146.2 (s, C-4'), 141.9 (s, C-3'), 139.2 (s, C-1), 136.9 (s, C-5'), 129.5 (s, C-1'), 119.7 (d, C-5), 119.1 (d, C-6), 117.1 (d, C-6'), 116.7 (d, C-2'), 111.1 (d, C-2), 101.3 (d, C-1''), 88.2 (d, C-7), 81.8 (d, C-3''), 72.7 (d, C-4''), 70.8 (d, C-5''), 68.0 (d, C-2''), 65.2 (t, C-9), 62.3 (t, C-9'), 57.4 (q, 3'-OMe), 56.4 (q, 4'-OMe) 55.9 (d, C-8), 35.8 (t, C-8'), 32.7 (t, C-7'), 18.0 (q, C-6'')。以上数据与文献对照^[13], 鉴定化合物 **1** 为 (7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-3'-hydroxyl-7-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-8-hydroxymethyl-1'-benzofuranpropanol-4-*O*-(3-*O*-methyl- α -*L*-rhamnopyranoside)。

化合物 **2**: 棕色固体, FAB-MS *m/z*: 212 [*M*]⁺ (100)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OCDD₃) δ : 7.55 (2H, d, *J* = 7.6 Hz, H-2, 6), 7.34 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-3, 5), 7.23 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H-4), 7.09 (2H, s, H-a, b), 6.60 (2H, s, H-2', 6'), 6.32 (1H, s, H-4'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OCDD₃) δ : 159.5 (s, C-3', 5'), 140.2 (s, C-1), 138.2 (s, C-1'), 129.6 (d, C-a), 129.4 (d, C-2, 6), 129.0 (d, C-b), 128.3 (d, C-4), 127.2 (d, C-3, 5), 105.9 (d, C-2', 6'), 103.1 (d, C-4')。以上数据与文献对照^[14], 鉴定化合物 **2** 为赤松素。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, FAB-MS *m/z*: 413 [*M*+*H*]⁺ (100)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OCDD₃) δ : 5.60 (1H, s, H-4), 1.21 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.86 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.85 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26), 0.83 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 0.75 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OCDD₃) δ : 198.2 (s, C-3), 171.1 (s, C-5), 124.2 (d, C-4), 56.8 (d, C-14, 17), 54.8 (d, C-9), 46.7 (d, C-24), 43.1 (s, C-13), 40.5 (t, C-12), 38.6 (s, C-10), 36.9 (d, C-20), 36.6 (t, C-1), 36.5 (d, C-8), 34.5 (t, C-22), 33.3 (t, C-2), 32.9 (t, C-6), 32.1 (t, C-7), 28.9 (t, C-16, 25), 26.0 (t, C-23), 24.8 (t, C-15), 23.1 (t, C-28), 21.7 (t, C-11), 20.0 (q, C-26), 19.2 (q, C-27), 18.7 (q, C-21), 17.4 (q, C-19), 12.3 (q, C-18), 12.2 (q, C-29)。以上数据与文献对照^[15], 鉴定化合物 **3** 为 4-豆甾烯-3-酮。

化合物 **4**: 黄色粉末, FAB-MS *m/z*: 285 [*M*-*H*]⁻ (30), 223 (100), 163 (80), 154 (60)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OCDD₃) δ : 6.25 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.52 (1H, s, H-8), 8.14 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'),

7.00 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OCCD_3) δ : 176.5 (s, C-4), 164.9 (s, C-7), 162.2 (s, C-5), 160.1 (s, C-4'), 157.7 (s, C-9), 146.9 (s, C-2), 136.6 (s, C-3), 130.4 (d, C-2', 6'), 123.3 (s, C-1'), 116.3 (d, C-3', 5'), 104.1 (s, C-10), 94.4 (d, C-8), 99.1 (s, C-6)。以上数据与文献对照^[16], 鉴定化合物 **4** 为山柰酚。

化合物 **5**: 无色油状物, EI-MS m/z : 287 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (50), 257 (95), 147 (90), 109 (100)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +13.72^\circ$ (c 0.56, CHCl_3)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.80 (1H, dd, $J = 17.5, 10.8$ Hz, H-15), 5.33 (1H, brs, $J = 2.4$ Hz, H-7), 4.95 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-16a), 4.85 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-16b), 3.30 (1H, dd, $J = 5.6, 10.8$ Hz, H-18a), 3.08 (1H, dd, $J = 10.6, 5.7$ Hz, H-18b), 0.92 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, s, H-17), 0.85 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.1 (d, C-15), 135.9 (s, C-8), 122.5 (d, C-7), 109.6 (t, C-16), 71.7 (t, C-18), 52.6 (d, C-9), 46.9 (t, C-14), 43.9 (d, C-5), 40.2 (t, C-1), 38.0 (s, C-4), 37.4 (s, C-13), 36.8 (t, C-12), 36.3 (t, C-3), 35.7 (s, C-10), 23.8 (t, C-6), 21.8 (q, C-17), 20.9 (t, C-11), 18.9 (t, C-2), 18.6 (q, C-19), 16.0 (q, C-20)。以上数据与文献对照^[17], 鉴定化合物 **5** 为异海松醇。

化合物 **6**: 黄色粉末, FAB-MS m/z : 301 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (100)。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OCCD_3) δ : 7.80 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 6.98 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.49 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.24 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OCCD_3) δ : 176.4 (s, C-4), 164.9 (s, C-7), 162.1 (s, C-5), 157.6 (s, C-9), 148.3 (s, C-4'), 146.9 (s, C-2), 145.8 (s, C-3'), 136.7 (s, C-3), 123.6 (s, C-1'), 121.4 (d, C-6'), 116.1 (d, C-5'), 115.6 (d, C-2'), 104.0 (s, C-10), 99.1 (d, C-6), 94.4 (d, C-8)。以上数据与文献对照^[18], 鉴定化合物 **6** 为槲皮素。

化合物 **7**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 256 $[\text{M}]^+$ (100)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25.7} -52.11^\circ$ (c 0.21, Acetone)。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.56~7.37 (5H, m, H-2'~6'), 6.00 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.96 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.55 (1H, dd, $J = 12.9, 2.9$ Hz, H-2), 3.15 (1H, dd, $J = 17.1, 12.9$ Hz, H-3a), 2.80 (1H, dd, $J = 17.1, 3.0$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 196.8 (s, C-4), 167.3 (s, C-7), 165.2 (s, C-5), 164.1 (s, C-9), 139.9 (s, C-1'), 129.4 (d, C-3'),

129.4 (d, C-5'), 129.3 (d, C-4'), 127.2 (d, C-2'), 127.2 (d, C-6'), 103.2 (s, C-10), 96.9 (d, C-8), 95.8 (d, C-6), 79.9 (d, C-2), 43.5 (t, C-3)。以上数据与文献对照^[19], 鉴定化合物 **7** 为 5,7-二羟基-双氢槲皮素。

化合物 **8**: 黄色粉末, FAB-MS m/z : 303 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (100)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{24.8} +61.2^\circ$ (c 0.19, pyridine)。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OCCD_3) δ : 7.07 (1H, brs, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 5.96 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.93 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.00 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.60 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 198.1 (s, C-4), 168.0 (s, C-5), 164.9 (s, C-9), 164.0 (s, C-7), 146.5 (s, C-4'), 145.7 (s, C-3'), 129.6 (s, C-1'), 120.7 (d, C-6'), 115.8 (d, C-2'), 115.7 (d, C-5'), 101.4 (s, C-10), 97.0 (d, C-6), 96.0 (d, C-8), 84.4 (d, C-2), 73.0 (d, C-3)。以上数据与文献对照^[20], 鉴定化合物 **8** 为双氢槲皮素。

化合物 **9**: 棕色固体, EI-MS m/z : 226 $[\text{M}]^+$ (100)。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OCCD_3) δ : 7.58 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 7.36 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3', 5'), 7.27 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-4'), 7.16 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-b), 7.14 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-a), 6.68 (2H, brs, H-2, 6), 6.35 (1H, brs, H-4), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 162.1 (s, C-5'), 159.6 (s, C-3'), 140.3 (s, C-1'), 138.2 (s, C-1), 129.6 (d, C-3), 129.5 (d, C-a, b), 129.4 (d, C-5), 128.4 (d, C-4), 127.3 (d, C-2, 6), 107.0 (d, C-6'), 104.2 (d, C-2'), 101.8 (d, C-4'), 55.4 (q, 3'-OCH₃)。以上数据与文献对照^[21], 鉴定化合物 **9** 为 3-羟基-5-甲氧基均二苯代乙烯。

化合物 **10**: 无色油状物, FAB-MS m/z : 327 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (100)。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.92 (1H, s, H-6), 6.61 (1H, s, H-3), 4.69 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.88 (1H, dd, $J = 12.1, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.70 (1H, dd, $J = 5.1, 12.0$ Hz, H-6'b), 3.33~3.44 (4H, m, H-2'~5'), 3.43 (1H, m, H-8), 2.12 (3H, s, H-7), 1.16 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-9), 1.14 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 123.2 (s, C-1), 151.8 (s, C-2), 113.0 (d, C-3), 138.2 (s, C-4), 149.2 (s, C-5), 120.3 (d, C-6), 16.1 (q, C-7), 27.0 (d, C-8), 23.6 (q, C-9), 23.7 (q, C-10), 104.4 (d, C-1'), 75.2 (d, C-2'), 78.3 (d, C-3'), 71.5 (d, C-4'), 78.0 (d, C-5'), 62.7 (t, C-6')。以上数据与文献对照^[22], 鉴定

化合物 **10** 为百里醌-5-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末, FAB⁻-MS m/z : 505 [M-H]⁻ (100)。[α]_D^{25.6} -50.09° (c 0.22, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.00 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.89 (1H, dd, J = 8.3, 1.8 Hz, H-6), 6.71 (1H, s, H-2'), 6.70 (1H, s, H-6'), 5.53 (1H, d, J = 5.9 Hz, H-7), 5.32 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1''), 3.84 (3H, s, 3-OMe), 3.78 (3H, s, 3'-OMe), 3.40~3.86 (4H, m, H-2''~5''), 2.60 (2H, dd, J = 15.3, 7.4 Hz, H-7'), 1.79 (2H, m, H-8'), 1.21 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 138.8 (s, C-1), 111.2 (d, C-2), 152.1 (s, C-3), 147.5 (s, C-4), 119.6 (d, C-5), 119.1 (d, C-6), 88.5 (d, C-7), 55.6 (d, C-8), 65.1 (t, C-9), 129.6 (s, C-1'), 114.1 (d, C-2'), 145.2 (s, C-3'), 146.5 (s, C-4'), 137.1 (s, C-5'), 117.9 (d, C-6'), 32.9 (t, C-7'), 35.8 (t, C-8'), 62.2 (t, C-9'), 101.3 (d, C-1''), 72.0 (d, C-2''), 72.2 (d, C-3''), 73.8 (d, C-4''), 70.8 (d, C-5''), 18.0 (q, C-6''), 56.4 (q, 3'-OMe), 56.7 (q, 3-OMe)。以上数据与文献对照^[13], 鉴定化合物 **11** 为淫羊藿次苷 E4。

化合物 **12**: 无色油状物, FAB-MS m/z : 316 [M]⁻ (10), 339 (100)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.83 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 6.80 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-2), 6.65 (1H, dd, J = 8.8, 2.7 Hz, H-6), 4.76 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 3.87 (1H, d, J = 12, 2.1 Hz, H-6'a), 3.79 (3H, s, 4-OMe), 3.76 (3H, s, 3-OMe), 3.68 (1H, dd, J = 12.0, 2.1 Hz, H-6'b), 3.33~3.44 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OCCD₃) δ : 153.9 (s, C-1), 104.0 (d, C-2), 151.1 (s, C-3), 146.0 (s, C-4), 113.8 (d, C-5), 109.2 (d, C-6), 103.4 (d, C-1'), 74.9 (d, C-2'), 78.2 (d, C-3'), 71.4 (d, C-4'), 78.1 (d, C-5'), 62.6 (t, C-6'), 57.1 (q, 3-OMe), 56.4 (q, 4-OMe)。以上数据经与文献对照^[23], 鉴定化合物 **12** 为 3,4-二甲氧基苯基-1-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **13**: 浅黄色油状物, FAB-MS m/z : 491 [M-H]⁻ (100)。[α]_D^{25.3} -14.4° (c 0.76, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.76 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.73 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.65 (1H, s, H-2'), 6.59 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 4.72 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-1''), 4.00 (1H, brs, H-7), 3.90 (2H, dd, J = 10.0 Hz, H-9a), 3.82 (1H, dd, J = 11.3, 5.8 Hz, H-5''a), 3.77 (3H, s, 3'-OMe), 3.76 (1H, dd, J = 10.4, 3.8 Hz, H-9'a), 3.74 (3H, s, 3-OMe), 3.70 (1H, dd, J =

10.4, 3.8 Hz, H-9'b), 3.60~3.70 (3H, m, H-2''~4''), 3.29 (1H, dd, J = 3.2, 1.6 Hz, H-9b), 3.11 (1H, dd, J = 11.3, 5.8 Hz, H-5''b), 2.80 (2H, m, H-7'), 2.03 (1H, m, H-8'), 1.83 (1H, t, J = 10.3 Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COD₃) δ : 149.1 (s, C-3), 147.2 (s, C-3'), 145.9 (s, C-4), 145.1 (s, C-4'), 138.5 (s, C-1), 134.2 (s, C-6'), 129.1 (s, C-1'), 123.3 (d, C-6), 117.3 (d, C-5'), 116.1 (d, C-5), 113.7 (d, C-2), 112.4 (d, C-2'), 110.0 (d, C-1''), 85.3 (d, C-4''), 83.5 (d, C-2''), 78.6 (d, C-3''), 67.5 (t, C-9), 65.3 (t, C-9'), 62.9 (t, C-5''), 56.4 (q, 3-OCH₃), 56.4 (q, 3'-OCH₃), 48.3 (d, C-7), 45.6 (d, C-8), 39.6 (d, C-8'), 33.8 (t, C-7')。以上数据经与文献对照^[24-25], 鉴定化合物 **13** 为黑五味子苷。

化合物 **14**: 白色针状结晶 (醋酸乙酯)。经过石油醚-醋酸乙酯 (3:1)、苯-氯仿-丙酮 (8:5:1)、石油醚-乙醚 (7:3) 3 个系统, 与对照品进行 TLC 对照, R_f 值和保留行为一致, 确定化合物 **14** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物 [M]. 青岛: 青岛出版社, 2000.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 (上册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] 刘东彦, 石晓峰. 药用松针的研究进展 [J]. 中药材, 2012, 35(10): 1701-1705.
- [4] 黄晓峰, 刘红煜. 松针提取物的药理研究进展 [J]. 生物技术世界, 2012(3): 18-20.
- [5] 黄顺东. 松针临床应用及药理研究概况 [J]. 实用中医药杂志, 2005, 21(8): 514-515.
- [6] 王加志, 刘树民. 松针临床应用及药理研究概况 [J]. 中国药师, 2007, 10(8): 816-818.
- [7] 蒙维光, 施 莱, 吴玲燕. 松针点灸治疗偏头痛的临床研究 [J]. 中国针灸, 2012, 32(6): 519-552.
- [8] 刘嘉宝, 范国栋, 冯 武. 云南松花粉中黄酮类成分研究初报 [J]. 云南林业科技, 2001, 95(2): 67-70.
- [9] 李寅珊, 李冬梅, 蒋凌云, 等. 云南松松塔的化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(2): 119-121.
- [10] 刘 爽, 刘 熙, 李冬梅, 等. 云南松松塔的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(1): 59-62.
- [11] 彭 磊, 李婷婷, 肖鑫丽, 等. 云南松松针化学成分研究 [J]. 云南农业大学学报, 2015, 30(6): 982-985.
- [12] 丁靖凯, 丁立生, 易元芬, 等. 滇产云南松、思茅松松针油的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1987, 9(4): 505-508.
- [13] He F P, Lundgren L N. Phenolic extractives from root of

- Picea Abies* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(6): 1423-1428.
- [14] Wang L Q, Zhao Y X, Hu J M, *et al.* Stilbene derivatives from *Gnetum montanum* Markgr. f. *megalocarpum* Markgr. [J]. *Helve Chim Acta*, 2008, 91(1): 159-164.
- [15] 姚慧丽, 高 华, 颜世达, 等. 土庄绣线菌化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(9): 1486-1491.
- [16] 徐景萱, 刘 力, 杨胜祥, 等. 多花黄精地上部分化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(20): 3569-3572.
- [17] Kitajima J, Komori T, Kawasaki T. Studies on the constituents of the crude drug "*Fritillariae Bulbus*." III) On the diterpenoid constituents of fresh bulbs of *Fritillaria thunbergii* Miq. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(11): 3912-3921.
- [18] 项光亚, 杨 瑜, 阮金兰, 等. 金丝桃化学成分研究 [J]. 同济医科大学学报, 2001, 30(5): 431-433.
- [19] Liu R H, Wen X C, Shao F, *et al.* Flavonoids from heartwood of *Dalbergia cochinchinensis* [J]. *Chin Herb Med*, 2016, 8(1): 89-93.
- [20] 王 魏, 王晓华, 尹江峰, 等. 马尾松松针的黄酮类化学成分分离鉴定 [J]. 中国医院药学杂志, 2008, 28(7): 549-552.
- [21] Eliane G, Hu J F, Matt G, *et al.* Stilbenes from the *Orchid Phragmipedium* sp. [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(6): 968-973.
- [22] 陆占国, 竹内宏之, 刘向阳. 百里香单萜糖苷的分离与构造解析 [J]. 林产化学与工业, 2006, 26(3): 23-26.
- [23] 宣伟东, 陈海生, 卞 俊. 胆木茎中一个新的吲哚生物碱苷 [J]. 药学报, 2006, 41(11): 1064-1067.
- [24] Sadhu S K, Khatun A, Phattanawasin P, *et al.* Lignan glycosides and flavonoids from *Saraca asoca* with antioxidant activity [J]. *J Nat Med*, 2007, 61(4): 480-482.
- [25] Pachaly P, Klein M. Inhaltsstoffe von *Andromeda polifolia* [J]. *Planta Med*, 1987, 53(5): 442-444.