

蒙药山沉香的成分研究

王娜娜^{1,2}, 李凤英^{1#}, 张冬艳^{1,3}, 张 烨¹, 李 娜¹, 薛培凤^{1*}

1. 内蒙古医科大学药学院, 内蒙古 呼和浩特 010110

2. 内蒙古自治区鄂尔多斯中心医院, 内蒙古 鄂尔多斯 017000

3. 陕西省西安中医脑病医院, 陕西 西安 710032

摘要: 目的 研究蒙药山沉香(羽叶丁香 *Syringa pinnatifolia* 去皮的根和枝干)的化学成分。方法 运用溶剂法及多种柱色谱分离技术进行系统分离, 利用理化鉴别及现代波谱技术鉴定化合物的结构。结果 从山沉香醋酸乙酯部位和正丁醇部位中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为 *O*-乙基荜澄茄素(1)、山沉香酮 B(2)、3 β -乙酰氧基-11 α ,12 α -环氧-齐墩果烷-28,13 β -内酯(3)、松柏醛(4)、(8*R*,8'*R*,9*S*)-荜澄茄素(5)、异香草酸(6)、(+)-二氢荜澄茄素(7)、6,10-环氧-4 α -羟基-愈创木烷(8)、(+)-1 β ,4 β ,6 α -三羟基桉叶烷(9)、麻栎木脂素 B(10)、2-亚胡椒基-3-胡椒基-1,4-丁二醇(11)、4,4'-二羟基-3,3',9'-三甲氧基-9,9'-环氧木脂素(12)、2 β -羟基- α -杜松醇(13)、杜松烷-4 β ,5 α ,10 α -三醇(14)、落叶松萜酮(15)、落叶松脂素(16)、4,4'-三羟基-3,3'-二甲氧基-9,9'-环氧木脂素(17)、(-)-开环异落叶松树脂酚-9,9'-缩丙酮(18)、berchemol(19)、胡萝卜苷(20)、开环异落叶松树脂醇(21)。结论 化合物 1、7~10、13、14 和 18 为首次从丁香属植物中分离得到, 3 和 20 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 蒙药; 羽叶丁香; *O*-乙基荜澄茄素; 6,10-环氧-4 α -羟基-愈创木烷; 麻栎木脂素 B; 2 β -羟基- α -杜松醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)15-3593-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.15.018

Chemical constituents from Mongolian medicinal materials *Ramulus syringae*

WANG Na-na^{1,2}, LI Feng-ying¹, ZHANG Dong-yan^{1,3}, ZHANG Ye¹, LI Na¹, XUE Pei-feng¹

1. School of Pharmacy, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, China

2. The Inner Mongolia Autonomous Region Ordos Central Hospital, Ordos 017000, China

3. Xi'an Traditional Chinese Medicine Encephalopathy Hospital, Xi'an 710032, China

Abstract: **Objective** To study the chemical components from Mongolian medicinal materials *Ramulus syringae* (the peeled roots and branches of *Syringa pinnatifolia*). **Methods** The compounds were purified by column chromatography on silica gel, ODS, and Sephadex LH-20. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic methods. **Results** Twenty-one compounds were isolated from *R. syringae* and their structures were identified as *O*-ethylcubebin (1), pinnatifone B (2), 3 β -*O*-acetyl-11 α ,12 α -epoxy-oleanan-28,13 β -olide (3), coniferyl aldehyde (4), (8*R*,8'*R*,9*S*)-cubebin (5), isovanillic acid (6), (+)-dihydrocubebin (7), 6,10-eposoy-4 α -hydroxy guaiane (8), (+)-1 β ,4 β ,6 α -trihydroxy-eudesmane (mucrolidin, 9), acutissimalignan B (10), 2-piperonylidene-3-piperonyl-1,4-butanediol (11), 4,4'-dihydroxy-3,3',9'-trimethoxy-9,9'-epoxylignan (12), 2 β -hydroxy- α -cadinol (13), cadinane-4 β ,5 α ,10 α -triol (14), larixnaphthanol (15), lariciresinol (16), 4,4'-trihydroxy-3,3'-dimethoxy-9,9'-epoxylignan (17), (-)-secoisolariciresinol-9,9'-acetone (18), berchemol (19), daucosterol (20), and ecoisolariciresinol (21). **Conclusion** Compounds 1, 7, 8, 9, 10, 13, 14, and 18 are isolated from the genus *Syringa* for the first time. Compounds 3 and 20 are isolated from *S. pinnatifolia* for the first time.

Key words: Mongolian medicine; *Syringa pinnatifolia* Hemsl.; *O*-ethylcubebin; 6,10-eposoy-4 α -hydroxy guaiane; acutissimalignan B; 2 β -hydroxy- α -cadinol

蒙药山沉香为木犀科(Oleaceae)丁香属 *Syringa* Linn. 植物羽叶丁香 *Syringa pinnatifolia* Hemsl. 去

皮的根和枝干, 又名土沉香, 蒙药名阿拉善一阿嘎如, 为蒙医专用和特色药材之一。其味辛、苦, 性

收稿日期: 2018-01-23

基金项目: 内蒙古自治区草原英才工程项目(内组通字[2014]27号); 内蒙古自治区草原英才滚动支持项目(内组通字[2017]19); 内蒙古医科大学青年创新基金(qncx201501)

作者简介: 王娜娜, 硕士研究生。E-mail: 525254517@qq.com

*通信作者 薛培凤, 博士, 教授, 硕士生导师, 从事中蒙药药效物质基础及质量控制研究。Tel: (0471)6653146 E-mail: xpfdc@vip.sina.com
#并列第一作者, 李凤英, 硕士研究生。E-mail: 1439459937@qq.com

凉、重、柔、燥、腻、软、钝，有镇“赫依”、清热、止痛、平喘之功效，用于心“赫依”热、气喘、失眠、心跳、心绞痛^[1-2]。原植物羽叶丁香分布于海拔 2 000~3 000 m 的贺兰山峡子沟、三关大木头沟、皂刺沟和雪林子沟，主要生长在阴面杂木丛及灌木丛中，资源非常有限，部分沟谷的资源处于濒临灭绝状态^[3]。蒙药临床实践中以山沉香代沉香入药，治疗胸闷气短、心肌缺血等心肺疾病。文献报道，山沉香具有抗心肌缺血、抗血小板聚集、抗氧化、抗菌等作用，其主要含有木脂素类、倍半萜类和挥发油类成分，同时含有少量简单苯丙素类、香豆素类和三萜类化合物^[4]。丁香属植物已确定的化学成分包括苯丙素类、环烯醚萜类、裂环环烯醚萜类、黄酮类、羟基苯类、三萜类、有机酸类等，并具抗炎、抗菌、抗病毒、抗氧化、强心、保肝等作用^[5]。为进一步阐明山沉香的药效物质基础，为其资源保护、合理利用及质量控制提供科学依据，课题组在前期研究^[6]基础上进一步研究了山沉香的化学成分，本实验对从其醇提物的醋酸乙酯浸提物和正丁醇浸提物中分离得到 21 个化合物，分别鉴定为 *O*-乙基萆澄茄素 (*O*-ethylcubebin, **1**)、山沉香酮 B (pinatifone B, **2**)、3 β -乙酰氧基-11 α ,12 α -环氧-齐墩果烷-28,13 β -内酯 (3 β -*O*-acetyl-11 α ,12 α -epoxy-oleanan-28,13 β -olide, **3**)、松柏醛 (coniferyl aldehyde, **4**)、(8*R*,8'*R*,9*S*)-萆澄茄素[(8*R*,8'*R*,9*S*)-cubebin, **5**]、异香草酸 (isovanillic acid, **6**)、(+)-二氢萆澄茄素 [(+)-dihydrocubebin, **7**]、6,10-环氧-4 α -羟基-愈创木烷 (6,10-epoxy-4 α -hydroxy guaiane, **8**)、(+)-1 β ,4 β ,6 α -三羟基桉叶烷 [(+)-1 β ,4 β ,6 α -trihydroxy-eudesmane, **9**]、麻栎木脂素 B (acutissimalignan B, **10**)、2-亚胡椒基-3-胡椒基-1,4-丁二醇 (2-piperonylidene-3-piperonyl-1,4-butanediol, **11**)、4,4'-二羟基-3,3',9'-三甲氧基-9,9'-环氧木脂素 (4,4'-dihydroxy-3,3',9'-trimethoxy-9,9'-epoxylignan, **12**)、2 β -羟基- α -杜松醇 (2 β -hydroxy- α -cadinol, **13**)、杜松烷-4 β ,5 α ,10 α -三醇 (cadinane-4 β ,5 α ,10 α -triol, **14**)、落叶松萜酮 (larixnaphthanol, **15**)、落叶松脂素 (lariciresinol, **16**)、4,4'-三羟基-3,3'-二甲氧基-9,9'-环氧木脂素 (4,4'-trihydroxy-3,3'-dimethoxy-9,9'-epoxylignan, **17**)、(-)-开环异落叶松脂酚-9,9'-缩丙酮 [(-)-secoisolariciresinol-9,9'-acetonide, **18**]、berchemol (**19**)、胡萝卜苷 (daucosterol, **20**)、开环异落叶松脂醇 (secoisolariciresinol, **21**)。其中，

化合物 **1**、**7**~**10**、**13**、**14** 和 **18** 为首次从丁香属植物中分离得到，**3** 和 **20** 为首次从该种植物中分离得到。

1 材料

AVANCEIII-400、500 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); QSTAR 液质联用仪 (美国 ABI 公司); LTQ Orbitrap XL 质谱仪 (美国 Thermo 公司); LC-6AD 高效液相制备仪 (日本岛津公司); FLASH SYSTEM/CHEETAH 快速纯化制备色谱 (天津博纳艾杰尔有限公司); ZF7 三用紫外分析仪 (河南巩义市英峪予华仪器厂); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目)、薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia 公司); ODS-AQ、大孔吸附树脂 HP-20 (日本三菱公司); RP-18 薄层色谱板 (德国 Merck 公司); Vennusil XBP C₁₈ (2) 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m)、Vennusil XBP C₁₈ (2) 制备色谱柱 (250 mm×21.2 mm, 5 μ m), 天津博纳艾杰尔有限公司; 常规试剂为分析纯 (天津市津东天正精细化学试剂厂); 高效液相用试剂为色谱纯 (美国 Sigma-Aldrich 公司)。

山沉香药材于 2013 年 7 月购买自呼和浩特药材总公司。经内蒙古医科大学药学院乔俊缠教授鉴定为木犀科丁香属植物羽叶丁香 *Syringa pinnatifolia* Hemsl. 去皮的根和枝干。

2 提取与分离

干燥山沉香药材粗粉 5.5 kg, 以 6 倍量 95% 的乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h。合并滤液, 减压回收溶剂, 60 $^{\circ}$ C 水浴挥至无醇味, 得浸膏。依次采用石油醚、乙醚、醋酸乙酯、正丁醇进行浸提, 将各浸提液减压浓缩, 分别得到石油醚部位 53.4 g、乙醚部位 236.9 g、醋酸乙酯部位 472.0 g、正丁醇部位 69.5 g。

醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 每 1 000 毫升为 1 个流分, 共收集 631 个流分 Fr. 1~631。其中 Fr. 13~57 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-丙酮 (50:1:1 $\rightarrow$ 1:1:1) 梯度洗脱, 收集流分, 检识合并, 其中亚流分 fr. 107~128、fr. 129~141 经多次 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇-水 (10% $\rightarrow$ 90%) 梯度洗脱, 分别得到化合物 **1** (15 mg) 和 **2** (6 mg); 亚流分 fr. 142~194 经 ODS 柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇-水 (10% $\rightarrow$ 90%) 梯度洗脱, 得化合物 **3** (10 mg)。Fr. 91~121 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-丙酮 (50:1:1 $\rightarrow$ 1:1:1) 梯度洗脱, 收集

流分, 检识合并, 其中亚流分 fr. 85~94 经 Sephadex LH-20 柱色谱和 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10%→90%) 梯度洗脱, 得化合物 **4** (6 mg)。Fr. 122~135 经纯甲醇反复洗涤得化合物 **5** (30 mg)。Fr. 221~306 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-丙酮 (30:1:1→1:1:1) 梯度洗脱, 收集流分, 检识合并, 其中亚流分 fr. 1~35 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10%→90%) 梯度洗脱, 得化合物 **6** (15 mg) 和 **7** (25 mg)。Fr. 307~362 经石油醚-醋酸乙酯-丙酮 (30:1:1→1:1:1) 梯度洗脱, 收集流分, 检识合并, 其中亚流分 fr. 79~81 经 Sephadex LH-20 柱色谱和反复 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10%→90%) 梯度洗脱, 得化合物 **8** (10 mg) 和 **9** (15 mg); 亚流分 fr. 82~100 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10%→90%) 梯度洗脱, 得化合物 **10** (6 mg) 和 **11** (20 mg)。Fr. 363~414 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-丙酮 (30:1:1→1:1:1) 梯度洗脱, 收集流分, 检识合并, 其中亚流分 fr. 6 分别经 ODS 柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇-水 (10%→90%) 梯度洗脱, 得化合物 **12** (30 mg); 亚流分 fr. 7 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10%→90%) 梯度洗脱, 得化合物 **13** (10 mg)。Fr. 422~453 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-丙酮 (30:1:1→1:1:1) 梯度洗脱, 收集流分, 检识合并, 其中亚流分 fr. 9~10 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇-水 (10%→90%) 梯度洗脱, 得化合物 **14** (15 mg); 亚流分 fr. 14 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10%→90%) 梯度洗脱, 得化合物 **15** (20 mg)。Fr. 454~481 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-丙酮 (10:1:1→1:1:1) 梯度洗脱, 收集流分, 检识合并, 其中亚流分 fr. 13 经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及制备高效液相柱色谱, 得化合物 **16** (8 mg) 和 **17** (15 mg)。Fr. 502~507 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 收集流分, 检识合并, 其亚流分 fr. 32~105 经制备高效液相柱色谱, 得化合物 **18** (13.4 mg)。Fr. 519~543 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 收集流分, 检识合并, 其中亚流分 fr. 43~70 经反复 Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱, 得化合物 **19** (25.1 mg)。Fr. 553~579 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 得化合物 **20** (7.7 mg)。

正丁醇部位以水溶解, 滤过, 上清液经 HP-20 大孔吸附树脂柱色谱, 依次用 30%、50%、70%、90% 乙醇-水和无水乙醇洗脱, 1 000 mL 为 1 流分,

检识合并, 得 12 个部分 Fr. 1~12。其中 Fr. 5 经 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (10%→90%) 梯度洗脱, 其亚流分 fr. 18~29 经反复 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇-水 (80%) 等度洗脱, 得化合物 **21** (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 407.147 3 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{22}H_{24}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.52~6.81 (6H, m, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 4.76 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-9'), 3.82 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-9), 3.48 (1H, t, J = 8.5 Hz, H-9), 2.50 (2H, m, H-7), 2.50 (1H, m, H-7'), 2.41 (1H, m, H-7'), 2.08 (1H, m, H-8), 1.98 (1H, m, H-8'), 5.96 (4H, t, J = 2.5 Hz, -OCH₂O-), 3.54 (2H, m, 9'-O-CH₂-CH₃), 1.04 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-9'-OCH₂CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 134.1 (C-1), 134.7 (C-1'), 108.4 (C-2, 2'), 147.5 (C-3, 3'), 145.8 (C-4, 4'), 109.2 (C-5), 109.6 (C-5'), 121.7 (C-6), 122.2 (C-6'), 38.5 (C-7), 38.0 (C-7'), 45.8 (C-8), 52.4 (C-8'), 71.6 (C-9), 108.3 (C-9'), 101.1 (-OCH₂O), 62.5 (9'-OCH₂), 15.6 (9'-OCH₂CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为 *O*-乙基荜澄茄素。

化合物 **2**: 白色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 269.115 4 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{18}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.46 (1H, s, H-2), 4.79 (2H, s, H-12), 2.92 (1H, dd, J = 17.0, 12.5 Hz, H-9b), 2.50 (1H, m, H-9a), 2.10 (1H, m, H-10), 2.01 (2H, s, H-4), 1.92 (3H, s, H-13), 1.75 (3H, s, H-15), 1.33 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 201.6 (C-1), 136.1 (C-2), 159.5 (C-3), 39.3 (C-4), 42.6 (C-5), 125.3 (C-6), 144.6 (C-7), 180.2 (C-8), 38.5 (C-9), 41.9 (C-10), 147.3 (C-11), 111.3 (C-12), 20.7 (C-13), 29.0 (C-14), 12.0 (C-15)。以上数据与文献数据基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为山沉香酮 B。

化合物 **3**: 白色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 513.728 5 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{32}H_{49}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.52 (1H, d, J = 5.5 Hz, H-3), 3.03 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-12), 3.01 (1H, dd, J = 3.5, 1.5 Hz, H-11), 1.92 (1H, t, J = 13.0 Hz, H-16), 2.31 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-18), 1.09 (3H, s, H-27), 1.07 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-30), 0.87 (6H, s, H-23, 24), 0.81 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-5), 2.06 (3H, s, CH₃CO-); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 37.9

(C-1), 23.2 (C-2), 80.5 (C-3), 37.8 (C-4), 54.7 (C-5), 17.5 (C-6), 31.1 (C-7), 41.4 (C-8), 50.6 (C-9), 36.4 (C-10), 52.7 (C-11), 57.1 (C-12), 87.5 (C-13), 40.6 (C-14), 27.0 (C-15), 21.3 (C-16), 43.9 (C-17), 49.6 (C-18), 37.8 (C-19), 31.5 (C-20), 34.3 (C-21), 26.7 (C-22), 27.8 (C-23), 16.2 (C-24), 17.3 (C-25), 20.1 (C-26), 18.8 (C-27), 179.3 (C-28), 33.2 (C-29), 23.6 (C-30), 21.3 (CH₃CO-), 170.9 (CH₃CO-)。以上数据与文献数据基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 3 β -乙酰氧基-11 α ,12 α -环氧-齐墩果烷-28,13 β -内酯。

化合物 **4**: 黄色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 201.052 7 [M+Na]⁺, 分子式为 C₁₀H₁₀O₃。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.59 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-9), 7.60 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.35 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.17 (1H, dd, J = 2.0, 8.5 Hz, H-6), 6.84 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.75 (1H, dd, J = 8.0, 16.0 Hz, H-8), 3.83 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 126.1 (C-1), 111.9 (C-2), 148.5 (C-3), 150.8 (C-4), 116.1 (C-5), 124.5 (C-6), 154.6 (C-7), 126.1 (C-8), 194.5 (C-9), 56.2 (-OCH₃)。以上数据与文献中数据基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为松柏醛。

化合物 **5**: 白色针晶 (甲醇), HR-ESI-MS: m/z 379.116 0 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₀H₂₀O₆。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.62~6.81 (6H, overlapped, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 5.03 (1H, t, J = 4.5 Hz, H-9'), 3.84 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-9), 3.40 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-9), 2.60~2.65 (1H, m, H-7), 2.50 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-7), 2.47 (1H, d, J = 5.5 Hz, H-7'), 2.35~2.39 (1H, m, H-7'), 2.27~2.30 (1H, m, H-8'), 1.83~1.87 (1H, m, H-8), 6.04 (2H, d, J = 4.5 Hz, -OCH₂O-), 5.96 (2H, d, J = 4.0 Hz, -OCH₂O-), 2.60~2.65 (1H, m, -OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 134.8 (C-1), 135.4 (C-1'), 108.4 (C-2), 108.5 (C-2'), 147.5 (C-3), 147.7 (C-3'), 145.6 (C-4), 145.8 (C-4'), 109.4 (C-5), 109.6 (C-5'), 121.8 (C-6), 121.9 (C-6'), 38.7 (C-7), 33.8 (C-7'), 43.2 (C-8), 51.8 (C-8'), 71.3 (C-9), 98.1 (C-9'), 101.0 (-OCH₂O-)。以上数据与文献数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 (8*R*,8'*R*,9*S*)-萆澄茄素。

化合物 **6**: 白色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS: m/z 191.031 9 [M+Na]⁺, 分子式为 C₈H₈O₄。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.43 (1H, brs, H-2), 7.44 (1H, brd, J = 8.0 Hz, H-6), 6.84 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 12.5 (1H, s, -COOH), 9.85 (1H, s, -OH), 3.80

(3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 121.5 (C-1), 114.9 (C-2), 147.1 (C-3), 151.0 (C-4), 112.6 (C-5), 123.3 (C-6), 167.1 (-COOH), 55.4 (-OCH₃)。以上数据与文献数据基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为异香草酸。

化合物 **7**: 白色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS: m/z 381.131 6 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₀H₂₂O₆。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.66 (2H, d, J = 1.5 Hz, H-2, 2'), 6.77 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-5, 5'), 6.57 (2H, dd, J = 8.0, 1.5 Hz, H-6, 6'), 2.46 (2H, dd, J = 13.8, 8.5 Hz, H-7a, 7'a), 2.55 (2H, dd, J = 13.8, 5.5 Hz, H-7b, 7'b), 1.81 (2H, m, H-8, 8'), 3.36 (4H, m, H-9, 9'), 5.95 (4H, s, -OCH₂O-), 4.55 (2H, s, -OH); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 135.8 (C-1, 1'), 109.7 (C-2, 2'), 147.5 (C-3, 3'), 145.5 (C-4, 4'), 108.3 (C-5, 5'), 122.2 (C-6, 6'), 34.3 (C-7, 7'), 43.2 (C-8, 8'), 60.5 (C-9, 9'), 101.0 (-OCH₂O-)。以上数据与文献数据基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 (+)-二氢萆澄茄素。

化合物 **8**: 白色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS: m/z 279.193 5 [M+Na]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₈O₃。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.89 (1H, brs, H-6), 1.73 (1H, m, H-9b), 1.70 (1H, m, H-1), 1.56 (1H, m, H-5), 1.45 (1H, m, H-3), 1.33 (1H, m, H-8b), 1.24 (1H, m, H-9a), 1.23 (1H, m, H-11), 1.11 (3H, s, H-14), 1.14 (1H, m, H-8a), 1.05 (3H, s, H-15), 0.97 (1H, m, H-2), 0.94 (1H, m, H-7), 0.94 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-12), 0.90 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-13), 0.83 (1H, m, H-3), 4.6 (1H, s, -OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 45.8 (C-1), 23.1 (C-2), 40.6 (C-3), 79.9 (C-4), 55.3 (C-5), 69.9 (C-6), 51.3 (C-7), 20.5 (C-8), 47.7 (C-9), 73.4 (C-10), 29.7 (C-11), 21.5 (C-12), 21.1 (C-13), 23.0 (C-14), 21.7 (C-15)。以上数据与文献数据基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 6,10-环氧-4 α -羟基-愈创木烷。

化合物 **9**: 白色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS: m/z 279.193 5 [M+Na]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₈O₃。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 4.14 (1H, t, J = 11.4 Hz, H-6), 3.07 (1H, t, J = 5.0 Hz, H-1), 1.98 (1H, m, H-11), 1.56 (8H, m, H-2, 3, 5, 8, 9a), 1.43~1.18 (3H, s, H-14), 1.09 (1H, m, H-7), 1.05 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-13), 1.02 (1H, m, H-9b), 0.88 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-12), 0.82 (3H, s, H-15), 4.35 (1H, s, -OH), 5.47 (1H, s, -OH), 5.65 (1H, s, -OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 77.8 (C-1), 28.1 (C-2), 40.1 (C-3), 71.9

(C-4), 49.7 (C-5), 71.8 (C-6), 46.5 (C-7), 22.4 (C-8), 35.7 (C-9), 40.3 (C-10), 24.8 (C-11), 22.3 (C-12), 24.6 (C-13), 23.6 (C-14), 14.0 (C-15)。以上数据与文献数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为 (+)-1 β ,4 β ,6 α -三羟基桉叶烷。

化合物 **10**: 浅黄色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 379.115 7 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{28}O_3$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.38 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-7), 7.31 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 7.24 (1H, dd, $J = 1.5, 8.5$ Hz, H-6), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.78 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 4.26 (1H, brd, $J = 8.5$ Hz, H-9'), 4.16 (1H, brd, $J = 9.0$ Hz, H-9'), 4.02 (1H, m, H-8'), 2.92 (1H, dd, $J = 14.0, 3.5$ Hz, H-7'), 2.55 (1H, dd, $J = 14.0, 9.5$ Hz, H-7'), 3.83 (1H, s, -OCH₃), 3.74 (1H, s, -OCH₃), 9.74 (1H, s, -OH), 8.81 (1H, s, -OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 124.4 (C-1), 128.6 (C-1'), 113.1 (C-2), 115.8 (C-2'), 147.4 (C-3), 145.1 (C-3'), 147.7 (C-4), 145.1 (C-4'), 115.3 (C-5), 113.9 (C-5'), 124.4 (C-6), 121.1 (C-6'), 136.3 (C-7), 35.9 (C-7'), 124.9 (C-8), 38.2 (C-8'), 171.9 (C-9), 69.0 (C-9'), 55.6, 55.4 (C-3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为麻栎木脂素 B。

化合物 **11**: 白色簇状结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 279.115 8 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{20}O_6$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.48~6.82 (6H, overlapped, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 6.47 (1H, s, H-7), 4.07 (2H, m, H-9), 3.47 (2H, m, H-9'), 3.10 (1H, m, H-8'), 2.71 (1H, dd, $J = 6.0, 11.8$ Hz, H-7'b), 2.53 (1H, m, H-7'a), 5.92 (2H, s, -OCH₂O-), 5.98 (2H, s, -OCH₂O-), 4.68 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, -OH), 6.81 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, -OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 131.6 (C-1), 134.3 (C-1'), 109.0 (C-2), 108.7 (C-2'), 146.9 (C-3), 146.9 (C-3'), 145.4 (C-4), 145.1 (C-4'), 107.9 (C-5), 107.8 (C-5'), 121.9 (C-6), 121.5 (C-6'), 125.9 (C-7), 35.0 (C-7'), 141.7 (C-8), 43.5 (C-8'), 61.4 (C-9), 63.2 (C-9'), 100.5 (-OCH₂O-), 100.7 (-OCH₂O-)。以上数据与文献数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 2-亚胡椒基-3-胡椒基-1,4-丁二醇。

化合物 **12**: 无色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 397.163 0 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{26}O_6$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.47~6.69 (6H,

overlapped, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 4.65 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-9'), 3.82 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-9), 3.47 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-9), 3.15 (3H, s, 9'-OCH₃), 2.54 (1H, m, H-7'b), 2.43 (2H, brd, $J = 7.0$ Hz, H-7), 2.37 (1H, dd, $J = 7.0, 14.0$ Hz, H-7'a), 2.08 (1H, m, H-8), 2.01 (1H, m, H-8'), 3.72 (6H, d, $J = 6.0$ Hz, -OCH₃), 8.72, 8.70 (各 1H, s, 4, 4'-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 130.8 (C-1), 131.3 (C-1'), 115.3 (C-2, 2'), 144.6 (C-3), 144.7 (C-3'), 147.4 (C-4, 4'), 112.5 (C-5), 112.9 (C-5'), 120.5 (C-6), 120.9 (C-6'), 37.9 (C-7), 37.8 (C-7'), 45.9 (C-8), 52.4 (C-8'), 71.2 (C-9), 109.4 (C-9'), 55.5 (3, 3'-OCH₃), 54.2 (9'-OCH₃)。以上数据与文献数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 4,4'-二羟基-3,3',9'-三甲氧基-9,9'-环氧木脂素。

化合物 **13**: 白色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 261.182 9 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.52 (1H, brs, H-4), 3.75 (1H, brd, $J = 4.5$ Hz, H-2), 1.69 (3H, brs, H-14), 0.96 (3H, s, H-15), 0.88 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-12), 0.72 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-13), 4.05 (1H, s, -OH), 4.50 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, -OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 31.6 (C-1), 66.6 (C-2), 135.8 (C-3), 124.9 (C-4), 41.7 (C-5), 45.7 (C-6), 21.3 (C-7), 42.9 (C-8), 69.7 (C-9), 48.5 (C-10), 25.4 (C-11), 21.2 (C-12), 15.0 (C-13), 21.4 (C-14), 20.8 (C-15)。以上数据与文献数据基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为 2 β -羟基- α -杜松醇。

化合物 **14**: 白色絮状结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 279.193 4 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{28}O_3$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.24 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-5), 1.97 (1H, m, H-11), 1.52 (1H, m, H-2b), 1.52 (1H, m, H-6), 1.41~1.48 (3H, m, H-3b, 8b, 9b), 1.23~1.37 (5H, m, H-1, 2a, 7, 8a, 9a), 1.06 (3H, s, H-15), 0.93~0.98 (1H, m, H-3a), 0.91 (3H, s, H-14), 0.84 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-13), 0.69 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 43.7 (C-1), 20.8 (C-2), 33.2 (C-3), 70.7 (C-4), 71.8 (C-5), 39.3 (C-6), 41.5 (C-7), 21.8 (C-8), 42.6 (C-9), 71.3 (C-10), 25.1 (C-11), 15.7 (C-12), 22.2 (C-13), 21.2 (C-14), 29.0 (C-15)。以上数据与文献数据基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为杜松烷-4 β ,5 α ,10 α -三醇。

化合物 **15**: 黄色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 379.115 9 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{20}O_6$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.24 (1H, d, $J = 1.5$

Hz, H-2'), 7.19 (1H, dd, $J = 1.5, 8.2$ Hz, H-6'), 6.97 (1H, s, H-1), 6.87 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, s, H-8), 3.42 (1H, dd, $J = 9.0, 5.0$ Hz, H-3a), 3.09 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3a), 3.05 (1H, m, H-3), 3.01 (1H, brd, $J = 15.8$ Hz, H-4a), 2.83 (1H, dd, $J = 6.5, 15.8$ Hz, H-4b), 3.81 (6H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 139.0 (C-1), 129.8 (C-1'), 127.3 (C-2), 113.1 (C-2'), 36.5 (C-3), 147.9 (C-3'), 28.7 (C-4), 151.3 (C-4'), 113.0 (C-5), 115.1 (C-5'), 149.5 (C-6), 124.4 (C-6'), 145.2 (C-7), 116.3 (C-8), 124.9 (C-9), 135.5 (C-10), 60.5 (C-3a); 56.1 (6-OCH₃, 3'-OCH₃), 195.4 (C = O)。以上数据与文献数据基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为落叶松萜酮。

化合物 **16**: 白色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 383.147 2 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₀H₂₄O₆。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.60~6.78 (6H, overlapped, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 4.96 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7'), 4.00 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-9a), 3.49 (1H, dd, $J = 6.5, 8.2$ Hz, H-9b), 3.01 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-9'b), 2.86 (1H, m, H-7b), 2.86 (1H, m, H-9'a), 2.50 (1H, m, H-7a), 2.50 (1H, m, H-8), 2.20 (1H, m, H-8'), 3.72 (6H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 130.9 (C-1), 131.3 (C-1'), 112.8 (C-2), 110.4 (C-2'), 147.4 (C-3), 147.3 (C-3'), 144.6 (C-4), 145.2 (C-4'), 115.3 (C-5), 115.1 (C-5'), 120.8 (C-6), 118.5 (C-6'), 38.4 (C-7), 81.2 (C-7'), 42.8 (C-8), 50.1 (C-8'), 72.1 (C-9), 60.8 (C-9'), 55.6, 55.5 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献数据基本一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为落叶松脂素。

化合物 **17**: 白色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 383.147 2 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₀H₂₄O₆。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.54~6.73 (6H, overlapped, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 5.92 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-9'a), 4.94 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-9'b), 3.59~3.81 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-9), 2.72 (4H, dd, $J = 14.2, 4.5$ Hz, H-7, 7'), 2.28 (2H, m, H-8, 8'), 3.59~3.81 (6H, m, 3, 3'-OCH₃), 8.72 (2H, s, 4, 4'-OH), 8.71 (1H, s, 9-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 131.7 (C-1), 131.4 (C-1'), 112.8 (C-2), 112.6 (C-2'), 147.5 (C-3, 3'), 144.6 (C-4, 4'), 115.4 (C-5, 5'), 120.7 (C-6), 120.5 (C-6'), 31.0 (C-7), 32.6 (C-7'), 49.8 (C-8), 41.0 (C-8'), 100.8 (C-9), 70.3 (C-9'), 55.6, 55.5 (C-3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献数据基本一致^[23], 故鉴

定化合物 **17** 为 4,4',9-三羟基-3,3'-二甲氧基-9,9'-环氧木脂素。

化合物 **18**: 白色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 425.193 5 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₃H₃₀O₆。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.63 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, 5'), 6.59 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.47 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6, 6'), 3.69 (2H, d, $J = 13.0$ Hz, H-9a, 9a'), 3.30 (2H, dd, $J = 13.0, 4.5$ Hz, H-9b, 9b'), 2.62 (2H, dd, $J = 13.5, 6.5$ Hz, H-7a, 7a'), 2.48 (2H, dd, $J = 13.5, 6.5$ Hz, H-7b, 7b'), 1.50 (2H, m, H-8, 8'), 1.24 (6H, s, 1''-CH₃), 3.67 (6H, s, 3, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 131.7 (C-1, 1'), 113.4 (C-2, 2'), 147.8 (C-3, 3'), 144.9 (C-4, 4'), 115.5 (C-5, 5'), 121.7 (C-6, 6'), 36.7 (C-7, 7'), 43.3 (C-8, 8'), 61.7 (C-9, 9'), 100.9 (C-1''), 25.2 (1''-CH₃), 55.9 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献数据基本一致^[24], 故鉴定化合物 **18** 为 (-)-开环异落叶松树脂酚-9,9'-缩丙酮。

化合物 **19**: 白色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS: m/z 399.141 4 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₀H₂₄O₇。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.84 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-2), 6.72 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.68 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.66 (1H, dd, $J = 8.0, 1.3$ Hz, H-6), 6.56 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6'), 4.68 (1H, s, H-7), 3.56 (1H, m, H-9), 3.91 (1H, m, H-9'), 3.47 (1H, m, H-9'), 3.44 (1H, m, H-9), 2.95 (1H, m, H-7'), 2.50 (1H, m, H-8'), 2.42 (1H, m, H-7'), 3.73 (3H, s, -OCH₃), 3.75 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 130.6 (C-1), 132.1 (C-1'), 112.7 (C-2), 113.1 (C-2'), 147.2 (C-3), 147.9 (C-3'), 145.0 (C-4), 146.0 (C-4'), 114.9 (C-5), 115.9 (C-5'), 120.5 (C-6), 121.1 (C-6'), 83.8 (C-7), 33.8 (C-7'), 81.8 (C-8), 51.1 (C-8'), 63.5 (C-9), 70.7 (C-9'), 56.0 (3-OCH₃), 56.1 (3'-OCH₃)。以上数据与文献数据基本一致^[25], 故鉴定化合物 **19** 为 berchemol。

化合物 **20**: 白色粉末 (氯仿-甲醇), HR-ESI-MS m/z : 599.428 2 [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₅H₆₀O₆。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.35 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-1'), 4.15 (1H, m, H-3), 1.42 (3H, s, H-19), 1.41 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 1.05 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-26), 1.02 (3H, d, $J = 4.0$ Hz, H-29), 0.89 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-27), 0.82 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 37.3 (C-1), 30.1 (C-2), 78.1 (C-3), 39.1 (C-4), 140.7 (C-5), 123.1 (C-6), 32.0 (C-7), 31.9

(C-8), 50.2 (C-9), 36.7 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.6 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 11.8 (C-18), 19.0 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 45.9 (C-24), 29.3 (C-25), 19.2 (C-26), 19.8 (C-27), 23.2 (C-28), 12.0 (C-29), 102.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献数据基本一致^[26], 故鉴定化合物 **20** 为胡萝卜苷。

化合物 **21**: 白色针晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 385.162 2 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{26}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.62 (2H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5, 5'), 6.50 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 2'), 6.49 (2H, dd, $J = 8.0, 2.5$ Hz, H-6, 6'), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 3.37 (2H, m, H-9, 9'), 2.50 (2H, m, H-7, 7'), 1.81 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 132.7 (C-1, 1'), 113.4 (C-2, 2'), 144.7 (C-3, 3'), 147.7 (C-4, 4'), 115.5 (C-5, 5'), 121.6 (C-6, 6'), 34.4 (C-7, 7'), 42.9 (C-8, 8'), 60.7 (C-9, 9'), 55.9 (-OCH₃)。以上数据与文献数据基本一致^[13], 故鉴定化合物 **21** 为开环异落叶松脂醇。

参考文献

- [1] 中华人民共和国药品标准 (蒙药分册) [S]. 1998.
- [2] 中华本草·蒙药卷 [M]. 上海: 上海科学出版社, 2002.
- [3] 阿拉噶, 图门乌力吉, 陈苏依勒. 贺兰山丁香 (山沉香) 的资源调查报告 [J]. 中国民族医药杂志, 2007, 13(6): 41.
- [4] 苏国柱, 陈洁, 曹愿, 等. 蒙药山沉香的化学成分和药理活性研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(22): 4333-4338.
- [5] 于陶钧, 王立波, 吴立军. 丁香属植物化学成分及药理作用研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2016, 44(2): 168-170.
- [6] Lu P, Wang N N, Wu J M, *et al.* Chemical constituents from Mongolia herb *Syringa pinnatifolia* var. *alashanensis* [J]. *Chin J Nat Med*, 2015, 13(2): 142.
- [7] Laurentiz R S, Borges A, Silva M L A, *et al.* Convenient synthesis of ketal derivatives from cubebin using amberlite as heterogeneous catalyst [J]. *Chem Nat Compd*, 2015, 51(1): 34-39.
- [8] Zhang Z M, Wang C H, Zeng X J, *et al.* Sesquiterpenoids and lignans from the roots of *Syringa pinnatifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2014, 62(10): 1009-1012.
- [9] Narváez-Mastache J M, Soto C, Delgado G. Antioxidant evaluation of *Eysenhardtia* species (Fabaceae): Relay synthesis of 3-*O*-acetyl-11 α ,12 α -epoxy-oleanan-28,13 β -olide isolated from *E. platycarpa* and its protective effect in experimental diabetes [J]. *Biol Pharm Bull*, 2007, 30(8): 1503-1510.
- [10] 石磊, 康文艺. 蝉翼藤根茎化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(7): 780-780.
- [11] de Pascoli I C, Nascimento I R, Lopes L M X. Configurational analysis of cubebins and bicube bin from *Aristolochia lagesiana* and *Aristolochia pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(7): 735-742.
- [12] 解军波, 李萍. 四季青酚酸类化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(1): 76-77.
- [13] 赵小静. 蒙药山沉香化学成分及生物活性初步研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [14] Gedara S R, Abdel-Halim O B, El-Sharkawy S H, *et al.* New erythropane-type diterpenoids from *Fagonia boveana* (Hadidi) Hadidi & Graf [J]. *Z Naturforsch B*, 2003, 58(1/2): 23-32.
- [15] Izbosarov M B, Yusupova I M, Abduazimov B K, *et al.* Structure of mucrolidin. Analysis of the influence of some oxygen-containing substituents on the chemical shifts of the protons of the angular methyl of sesquiterpenoids with the eudesmane type of skeleton [J]. *Chem Nat Compd*, 1998, 34(3): 289-294.
- [16] Tuchinda P, Kornsakulkarn J, Pohmakotr M, *et al.* Dichapetalin-type triterpenoids and lignans from the aerial parts of *Phyllanthus acutissima* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(4): 655-663.
- [17] Yamashita K, Matsui M. Studies on phenolic lactones: Part VI. Synergistic activities of phenolic lactones [J]. *Agric Biol Chem*, 1961, 25(2): 141-143.
- [18] 曾孝杰, 王国才, 吴霞, 等. 山沉香化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(13): 1271-1275.
- [19] Lee C K, Chang M H. The chemical constituents from the heartwood of *Eucalyptus citriodora* [J]. *J Chin Chem Soc-Taipei*, 2013, 47(3): 555-560.
- [20] Xie X Y, Wang R, Shi Y P. Sesquiterpenoids from the rhizomes of *Homalomena occulta* [J]. *Planta Med*, 2012, 78(10): 1010-1014.
- [21] Yang B H, Zhang W D, Liu R H, *et al.* Lignans from bark of *Larix olgensis* var. *koreana* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(8): 1175-1179.
- [22] Erdemoglu N, Sahin E, Sener B, *et al.* Structural and spectroscopic characteristics of two lignans from *Taxus baccata* L [J]. *J Mol Struct*, 2004, 692(1): 57-62.
- [23] Barrero A F, Haïdour A, Dorado M M, *et al.* Lignans from the wood of *Abies pinsapo* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(6): 713-719.
- [24] 朱梅, 熊亮, 王亚男, 等. 慈竹茹中木脂素类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(13): 1968-1972.
- [25] Ando H, Hirai Y, Fujii M, *et al.* The chemical constituents of fresh gentian root [J]. *J Nat Med*, 2007, 61(3): 269-279.
- [26] 张金花, 解红霞, 薛培凤, 等. 蒙药玉簪花中的甾体化合物 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(5): 335-337.