

• 化学成分 •

侧柏叶中的 1 个新苯丙素苷

吴利苹, 俞雅芮, 刘梦影, 江虹雨, 钟思雨, 李玲蕊, 陆世惠, 安梦琪, 黄 静*

四川大学华西药学院, 四川 成都 610041

摘要: 目的 研究侧柏 *Platycladus orientalis* 叶的化学成分及抗氧化和 α -葡萄糖苷酶抑制活性。方法 采用硅胶、MCI、聚酰胺及制备液相色谱分离纯化并用波谱技术进行结构鉴定。采用 DPPH 和 ABTS 法进行抗氧化活性研究, pNPG 法进行 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究。结果 从侧柏叶 80%乙醇提取物中分离得到了 11 个化合物, 分别鉴定为 4-O-(1',3'-二羟基丙基-2'-)-二氢松柏醇 9-O- β -D-葡萄糖苷 (1)、杨梅苷 (2)、5,8,3',4'-四羟基黄酮 7-O- β -D-木糖苷 (3)、isomassonanoside B (4)、(-)-异落叶松脂素 9'-O- β -D-葡萄糖苷 (5)、(7R,8S,7'S,8'R)-4,9,4',7'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-7,9'-epoxylignan 4-O- β -D-glucopyranoside (6)、柳杉酚 (7)、桃柞酚 (8)、5,6-dehydrosugiol methyl ether (9)、isopimara-8,15-dien-7-one (10) 和 α -L-鼠李糖乙醇苷 (11)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为侧柏苷 A; 已知化合物中, 7 个化合物 (4~7、9~11) 为首次从侧柏植物得到, 6 个 (4~6、9~11) 为首次从侧柏亚科植物中得到, 4 个 (5、6、10、11) 为首次从柏科植物中得到。化合物 2~6 显示出了一定的抗氧化活性; 2 和 3 显示了一定的 α -葡萄糖苷酶抑制活性。

关键词: 侧柏; 苯丙素苷; 侧柏苷 A; 杨梅苷; (-)-异落叶松脂素 9'-O- β -D-葡萄糖苷; α -L-鼠李糖乙醇苷; α -葡萄糖苷酶抑制活性

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)03-0563-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.03.002

A new phenylpropanoid glycoside from leaves of *Platycladus orientalis*

WU Li-ping, YU Ya-rui, LIU Meng-ying, JIANG Hong-yu, ZHONG Si-yu, LI Ling-rui, LU Shi-hui, AN Meng-qi, HUANG Jing

West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the leaves of *Platycladus orientalis*, as well as their antioxidant and α -glucosidase inhibitory activities. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, MCI, polyamide, and prep-HPLC chromatography, their structures were elucidated by spectral analysis. DPPH and ABTS methods were used to study the antioxidant activity, and pNPG method was used to study the α -glucosidase inhibitory activity. **Results** Eleven compounds (1—11) were isolated from the 80% ethanol extract of the leaves of *P. orientalis*, and identified as 4-O-(1',3'-dihydroxypropan-2'-yl)-dihydroconiferyl alcohol 9-O- β -D-glucopyranoside (1), myricitrin (2), 5,8,3',4'-tetrahydroxy-flavone-7-O- β -D-xylopyranoside (3), isomassonanoside B (4), (-)-isopramine 9'-O- β -D-glucopyranoside (5), (7R,8S,7'S,8'R)-4,9,4',7'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-7,9'-epoxylignan 4-O- β -D-glucopyranoside (6), sugiol (7), totarol (8), 5,6-dehydrosugiol methyl ether (9), isopimara-8,15-dien-7-one (10) and ethanol α -L-rhamnopyranoside (11). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, named as platycloside A; In the known compounds, seven compounds (4—7, 9—11) are isolated from this plant for the first time, six compounds (4—6, 9—11) are isolated from the family Thujoideae for the first time, and four compounds (5, 6, 10, 11) are isolated from the family Cupresaceae for the first time. The compounds 2—6 showed a degree of antioxidant activities. The compounds 2 and 3 showed the α -glucosidase inhibitory activities.

Key words: *Platycladus orientalis* (Linn.) Franco; phenylpropanoid glycoside; platycloside A; myricitrin; (-)-isopramine 9'-O- β -D-glucopyranoside; ethanol α -L-rhamnopyranoside; α -glucosidase inhibitory activities

收稿日期: 2019-11-20

作者简介: 吴利苹 (1995—), 女, 硕士研究生, 从事天然药物化学方面研究。E-mail: 1741518396@qq.com

*通信作者 黄 静 (1961—), 男, 博士, 教授, 从事天然药物化学方面研究。E-mail: huangj_pharm@scu.edu.cn

侧柏 *Platycladus orientalis* (Linn.) Franco 为柏科 (Cupressaceae) 侧柏亚科 (Thujoideae) 侧柏属 *Platycladus* Spach 植物, 是一种常见的常绿植物, 资源丰富, 全国各地均有分布。侧柏除作为园林观赏植物外, 其叶、果实以及种子均可入药^[1]。侧柏叶是侧柏的干燥嫩枝叶, 气清香, 味苦涩、微辛, 具有凉血止血、祛风降湿、化痰止咳、消肿散毒的功效^[2]。在临床上常被用于治疗出血症、风湿痹痛、高血压、咳嗽烫伤等症^[3]。现代药理研究表明, 侧柏叶具有止血、镇咳祛痰、抗炎、抗菌、抗病毒、抗肿瘤、神经保护、抗红细胞氧化、降血压和抑制动脉平滑肌增殖等作用^[4]。虽然到目前为止, 已发现侧柏叶中含有黄酮、萜类、树脂、鞣质等类型的化学成分, 且发现黄酮类和萜类成分的数量较多^[4]。但侧柏叶的药效物质基础仍不明确。为了进一步发现侧柏叶的活性物质, 本课题组在前期研究的基础上^[5], 继续对侧柏叶的化学成分和药理活性进行了研究。采用硅胶、MCI、聚酰胺及制备 HPLC 等多种色谱技术从侧柏叶的 80%乙醇提取物中分离得到 11 个化合物, 其中 **1** 为新化合物, 被鉴定为 4-O-(1',3'-二羟基丙基-2'-)-二氢松柏醇 9-O-β-D-葡萄糖苷 [4-O-(1',3'-dihydroxypropan-2'-yl)-dihydroconiferyl alcohol 9-O-β-D-glucopyranoside], 并命名为侧柏苷 A (platycloside A)。2~11 为已知化合物, 分别鉴定为杨梅苷 (myricetin, **2**)、5,8,3',4'-四羟基黄酮 7-O-β-D-木糖苷 (5,8,3',4'-tetrahydroxy-flavone 7-O-β-D-xylopyranoside, **3**)、isomassonianoside B (**4**)、(-)-异落叶松脂素 9'-O-β-D-葡萄糖苷 [(-)-isopimaric acid 9'-O-β-D-glucopyranoside, **5**]、(7R,8S,7'S,8'R)-4,9,4',7'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-7,9'-epoxylignan 4-O-β-D-glucopyranoside (**6**)、柳杉酚 (sugiol, **7**)、桃柁酚 (totarol, **8**)、5,6-dehydrosugiol methyl ether (**9**)、isopimaric acid-8,15-dien-7-one (**10**) 和 α-L-鼠李糖乙醇苷 (ethanol α-L-rhamnopyranoside, **11**)。在已知化合物中, 7 个化合物 (**4**~**7**、**9**~**11**) 为首次从侧柏植物中得到, 6 个 (**4**~**6**、**9**~**11**) 为首次从侧柏亚科植物中得到, 4 个 (**5**、**6**、**10**、**11**) 为首次从柏科植物中得到。化合物 2~6 显示出了一定的抗氧化活性; **2** 和 **3** 显示了一定的 α-葡萄糖苷酶抑制活性。

1 仪器与材料

Nicolet 6700 红外分光光度计 (Termo Electron Co., 美国); AmaZon SL 质谱仪 (Bruker Co., 美

国); Autopol VI 自动旋光计 (Rudolph Research Analytical, 美国); 岛津 UV-3600 紫外分光光度计 (岛津公司, 日本); Bruker AV-400 核磁共振仪 (Bruker Co. 美国); GL-3000 制备高效液相色谱仪 (格莱公司, 中国); Spark 10 M 多功能微孔板检测仪 (Tecan Co., 瑞士); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄、硅胶 G (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工有限公司); MCI (75~150 μm, 日本 Mitsubishi 公司); 氘代溶剂和 TMS (上海浩素化学技术有限公司); 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH, 上海麦克林生化科技有限公司, 批号 C10272195); 2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐 (ABTS, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 批号 F1813046); 4-硝基苯基-α-D-葡萄糖吡喃糖苷 (pNPG, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 批号 E1828029); α-葡萄糖苷酶 (上海源叶生物科技有限公司, 批号 L12J10Y92782); 阿卡波糖 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 批号 F1804019); L-抗坏血酸 (成都市科隆化学试剂有限公司, 批号 2018081501); 其余试剂均为分析纯。

侧柏叶原料于 2018 年 5 月 21 日购自中国安徽省亳州市常富药业销售有限公司, 经四川大学华西药学院黄静教授鉴定为侧柏 *Platycladus orientalis* (Linn.) Franco 的叶。凭证标本 (PO20180521) 保存于四川大学华西药学院天然药物学系。

2 方法

2.1 提取与分离

侧柏叶粗粉 (5.5 kg), 用 80%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 滤过, 滤液减压浓缩后得到乙醇浸膏 (1.3 kg)。乙醇浸膏用乙醇复溶后, 缓慢加水至溶液中乙醇体积分数降低至 50%~60%, 并不断搅拌, 静置滤过 (除去叶绿素), 滤液减压浓缩后, 得到乙醇提取物 (1.15 kg)。乙醇提取物 (690 g), 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇-水 (10:1:0、7:1:0、4:1:0.1、2:1:0.1、1:1:0.1、0:1:0.1) 梯度洗脱, 分段收集并合并相同部分, 回收溶剂, 得到 4 个流分 (Fr. 1~4)。Fr. 1 (120 g) 经硅胶柱色谱分离 (石油醚-醋酸乙酯 1:0、30:1、20:1、10:1、5:1、1:1、0:1, 梯度洗脱), 分段收集并合并相同部分, 回收溶剂, 得到 5 个流分 (Fr. 1-1~1-5)。Fr. 1-1 (25 g) 经反复硅胶柱色谱得到 **9** (15 mg) 和 **10** (20 mg); Fr. 1-2 (20 g) 经反复硅胶柱色谱得到化合物 **7** (16 mg) 和 **8**

(23 mg)。Fr. 2 (150 g) 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇-水 (10:1:0、5:1:0.1、3:1:0.1、1:1:0.1、0:1:0) 梯度洗脱, 分段收集并合并相同部分, 回收溶剂, 得到 5 个流分 (Fr. 2-1~2-5)。Fr. 2-2 (20 g) 经反复硅胶柱色谱得到 **2** (40 mg); Fr. 2-3 (40 g) 经硅胶柱色谱、MCI 柱色谱和制备反相高效液相色谱分离得到 **1** (40 mg, $t_R=45$ min) 和 **5** (60 mg, $t_R=55$ min); Fr. 2-4 (25 g) 经硅胶柱色谱、MCI 柱色谱和制备反相高效液相色谱分离得到 **4** (34 mg, $t_R=35$ min)、**6** (15 mg, $t_R=40$ min) 和 **11** (30 mg, $t_R=42$ min)。Fr. 3 (210 g) 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇-水 (10:1:0、5:1:0.1、3:1:0.1、1:1:0.1、0:1:0) 梯度洗脱, 分段收集并合并相同部分, 回收溶剂, 得到 5 个流分 (Fr. 3-1~3-5), Fr. 3-2 (9.8 g) 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇-水 (5:1:0.1、3:1:0.1、1:1:0.1、0:1:0) 梯度洗脱, 分段收集并合并相同部分, 得到 3 个流分 (Fr. 3-2-1~3-2-3), 其中 Fr. 3-2-2 部分析出黄色粉末为化合物 **3** (30 mg)。

2.2 抗氧化活性实验

本实验采用 DPPH 和 ABTS 自由基清除法对分离得到的化合物 **1~8** (供试品 **1~8**) 进行抗氧化活性实验。

2.2.1 DPPH 自由基清除法^[6] DPPH 标准曲线的绘制: 称取 DPPH, 用无水乙醇配制成 1 mmol/L 的 DPPH 母液, 继续用无水乙醇将母液稀释成 6.25、12.5、25、50、100、200、400 $\mu\text{mol/L}$, 分别取各浓度的 DPPH 溶液 100 μL 加入 96 孔板中, 用酶标仪于 517 nm 处测定吸光度 (A) 值。以 DPPH 溶液浓度为横坐标 (X), A 值为纵坐标 (Y) 绘制标准曲线。选取 A 值在 0.80 ± 0.02 时所对应的 DPPH 溶液浓度为实验浓度。

分别称取 *L*-抗坏血酸和供试品 **1~8**, 加 0.1 mL DMSO 使其溶解, 并用无水乙醇分别配制成 1 mmol/L 的母液, 继续将母液稀释成 6.25、12.5、25、50、100、200 $\mu\text{mol/L}$ 的阳性对照和供试品的乙醇溶液。分别取阳性对照溶液和各供试品溶液 100 μL 于 96 孔板中, 各加入实验浓度的 DPPH 溶液 100 μL , 混合并室温下避光反应 30 min 后, 于 517 nm 测定 A 值, 另设空白组 (无水乙醇替代 DPPH 溶液) 和阴性对照组 (无水乙醇替代供试品溶液), 每次操作平行测定 3 次。并按公式计算 *L*-抗坏血酸和供试品 **1~8** 的 DPPH 清除率, 进一步计算 IC_{50} 值。

$$\text{DPPH 清除率} = (A_{\text{阴性对照}} - A_{\text{供试品}} + A_{\text{空白}}) / A_{\text{阴性对照}}$$

2.2.2 ABTS 自由基清除法^[6-7] ABTS 标准曲线的绘制: 称取 ABTS 和过硫酸钾, 用蒸馏水配制浓度为 7 mmol/L 的 ABTS 溶液和 4.9 mmol/L 的过硫酸钾溶液, 2 种溶液各取 10 mL 混合后, 室温下避光反应 12 h, 即得 3.5 mmol/L 的 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 自由基储备液。取储备液, 用蒸馏水稀释成 100、150、200、250、300、350 $\mu\text{mol/L}$ 浓度的标准溶液, 分别取各浓度的 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 标准溶液 100 μL 于 96 孔板中, 加入 100 μL 蒸馏水混合后, 避光反应 6 min, 用酶标仪于 734 nm 处测定 A 值。以 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 标准溶液的浓度为横坐标 (X), A 值为纵坐标 (Y) 绘制标准曲线。选取 A 值在 0.70 ± 0.02 时所对应的 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 标准溶液浓度为实验浓度。

分别称取 *L*-抗坏血酸和供试品 **1~8**, 加 0.1 mL DMSO 使其溶解, 并用蒸馏水分别配制成 1 mmol/L 的母液, 继续将母液稀释成 6.25、12.5、25、50、100、200 $\mu\text{mol/L}$ 的阳性对照和供试品的水溶液。分别取阳性对照溶液和各供试品溶液 100 μL 于 96 孔板中, 各加入实验浓度的 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 标准溶液 100 μL , 混合并室温下避光反应 6 min, 于 734 nm 处测定 A 值, 另设空白组 (蒸馏水替代 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 溶液) 和阴性对照组 (蒸馏水替代供试品溶液), 每次操作平行测定 3 次。并按公式计算 *L*-抗坏血酸和供试品 **1~8** 的 ABTS 清除率, 进一步计算 IC_{50} 值。

$$\text{ABTS 清除率} = (A_{\text{阴性对照}} - A_{\text{供试品}} + A_{\text{空白}}) / A_{\text{阴性对照}}$$

2.3 α -葡萄糖苷酶抑制活性

分别称取阿卡波糖 (阳性对照) 和化合物 **1~10** (供试品 **1~10**), 加 0.1 mL DMSO 使其溶解, 并用 pH 6.8 的磷酸缓冲溶液分别配制成 1 mmol/L 的母液, 继续用磷酸缓冲液将阳性对照和供试品母液稀释至 6.25、12.5、25、50、100、200 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度。分别取阳性对照和供试品溶液 50 μL 于 96 孔板中, 加入 5 mmol/L 的 pNPG 溶液 50 μL 混合后, 37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 5 min; 加入 0.6 U/mL 的 α -葡萄糖苷酶溶液 50 μL , 37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 30 min 后, 加入 1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液 50 μL 终止反应。于 405 nm 处测定 A 值。另设空白组 (磷酸缓冲液替代 α -葡萄糖苷酶溶液) 和阴性对照组 (磷酸缓冲液替代供试品溶液)。每次操作平行测定 3 次。并按公式计算阿卡波糖和供试品 **1~10** 的 α -葡萄糖苷酶抑制率, 进一步计算 IC_{50} 值。

$$\alpha\text{-葡萄糖苷酶抑制率} = (A_{\text{阴性对照}} - A_{\text{供试品}} + A_{\text{空白}}) / A_{\text{阴性对照}}$$

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定型粉末; $[\alpha]_D^{25} -16.3^\circ$ (c 0.202, MeOH); HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z 441.173 8 $[M+Na]^+$ (计算值 441.173 7, $C_{19}H_{30}NaO_{10}^+$), 确定其分子式为 $C_{19}H_{30}O_{10}$, 不饱和度 5。UV λ_{max}^{MeOH} ($\log \epsilon$): 229 (3.4); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 363 (-OH), 2 922, 2 859 (-CH₂-), 1 654, 1 511, 1 464 (芳环)。上述的 UV 和 IR 数据提示 **1** 中应含有羟基和苯环。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 数据 (表 1) 显示了 1 组 ABX 偶合系统的苯环质子信号 [δ_H 7.00 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 6.90 (1H, d, $J = 1.9$ Hz) 和 6.78 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz)], 提示 **1** 的结构含有 1 个 1,2,4-三取代苯环; 显示的 2 组脂肪亚甲基氢信号 [δ_H 1.91 (2H, m) 和 2.67 (2H, t, $J = 7.5$ Hz)] 和 1 组含氧取代亚甲基氢信号 [δ_H 3.57 (1H, dt, $J = 9.8, 6.4$

Hz), 3.92 (1H, m)], 提示 **1** 结构中应含有 1 个丙醇基结构片段。**1** 的 ¹H-NMR 谱中还显示了 1 组糖端基氢信号 [δ_H 4.30 (1H, d, $J = 7.9$ Hz) 和糖基其他氢信号 [δ_H 3.88 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz), 3.69 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz), 3.41 (1H, m), 3.35 (1H, overlapped), 3.33 (1H, overlapped) 和 3.23 (1H, dd, $J = 9.1, 7.9$ Hz)], 提示 **1** 的结构中还应含有 1 个单糖基。综合上述数据, 推测 **1** 应为苯丙素苷类化合物。在 **1** 的 ¹H-NMR 谱中, 还可观察到 2 组含氧取代亚甲基氢信号 [δ_H 3.77 (2H, d, $J = 5.0$ Hz), 3.76 (2H, d, $J = 5.0$ Hz)] 和 1 组含氧取代次甲基氢信号 [δ_H 4.22 (1H, q, $J = 5.0$ Hz)], 以及 1 组甲氧基氢信号 [δ_H 3.85 (3H, s)], 提示 **1** 的结构中应还含有 1 个甘油基和 1 个甲氧基。

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 结合 DEPT 谱 (表 1) 共显示有 19 个碳信号, 其中 6 个芳碳、2 个脂肪亚甲基碳、3 个含氧亚甲基碳、1 个含氧次甲基碳、1 个甲氧基碳以及 6 个糖基碳信号。

在 **1** 的 HMBC 谱图中, 可以观察到如下的远程相关: δ_H 2.67 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7) 与 δ_C 137.9 (C-1)、114.0 (C-2)、122.1 (C-6)、32.5 (C-8) 和 70.3 (C-9), δ_H 1.91 (2H, m, H-8) 与 δ_C 32.4 (C-7)、70.3 (C-9) 和 137.9 (C-1), δ_H 3.85 (3H, s, OCH₃) 与 δ_C 151.2 (C-3) 以及 δ_H 4.22 (1H, m, H-2') 与 δ_C 146.3 (C-4), 证明 **1** 的丙醇基片段连在苯环 C-1 上, 甲氧基连在苯环 C-3 上, 甘油基片段 2'-OH 与苯环 C-4 相连 (图 1)。**1** 的上述 NMR 数据与已报道的 (7R,8R) 4,7,9-trihydroxy-3,3'-dimethoxy-threo-8-O- β -D-glucopyranoside (A) [10] 和 ampelopsisramnoside (B) [11] 的数据相近。**1** 与 A 比较, **1** 的 NMR 数据中缺少 1 个甲氧基和 1 个羟基取代苯环信号, 其余的数据基本一致。提示 **1** 可能是少 1 个甲氧基和 1 个羟基取代苯环的苯丙素葡萄糖苷。进一步比较两者数据, **1** 的 C-2' (δ_C 82.4) 与 C-3' (δ_C 61.7) 化学位移值均较 A 更高场 (δ_C 87.8 和 74.2), 证明 **1** 的结构中 C-3' 无甲氧基和羟基取代的苯环。将 **1** 与 B 比较, 除了 **1** 的糖基部分和苷元 C-9 位的 ¹H-、¹³C-NMR 数据与 B 明显不同外, 其他数据基本一致, 提示 **1** 应具有与 B 相同的苷元结构, 即为 4-O-(1,3-二羟基丙基-2-)-二氢松柏醇, 但两者的单糖基不一样。

将 **1** 进行酸水解, 取水解液与葡萄糖对照品进行共薄层色谱分析 (展开剂: 三氯甲烷-甲醇-水 3: 2: 0.1; 显色剂: α -萘酚-浓硫酸), 结果显示 **1** 的水

表 1 化合物 **1** 的 NMR 数据 (400/100 MHz, methanol-*d*₄)
Table 1 NMR spectral data of compound **1** (400/100 MHz, methanol-*d*₄)

碳位	δ_H	δ_C	DEPT
1	—	137.9	C
2	6.90 (d, $J = 1.9$ Hz)	114.0	CH
3	—	151.2	C
4	—	146.3	C
5	7.00 (d, $J = 8.2$ Hz)	118.2	CH
6	6.78 (dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz)	122.1	CH
7	2.67 (t, $J = 7.6$ Hz)	32.4	CH ₂
8	1.91 (m)	32.5	CH ₂
9	3.57 (dt, $J = 9.8, 6.4$ Hz)	70.3	CH ₂
	3.92 (m)		
1'	3.77 (d, $J = 5.0$ Hz) ^a	61.7	CH ₂
2'	4.22 (q, $J = 5.0$ Hz)	82.4	CH
3'	3.76 (d, $J = 5.0$ Hz) ^a	61.7	CH ₂
-OCH ₃	3.85 (s)	56.6	CH ₃
Glc-1''	4.30 (d, $J = 7.9$ Hz)	104.1	CH
Glc-2''	3.23 (dd, $J = 9.1, 7.9$ Hz)	74.8	CH
Glc-3''	3.33 (overlapped)	77.6	CH
Glc-4''	3.35 (overlapped)	71.3	CH
Glc-5''	3.41 (m)	77.9	CH
Glc-6''	3.69 (dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz)	62.4	CH ₂
	3.88 (dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz)		

^a 两者的归属可以互换

^a assignments are interchangeable

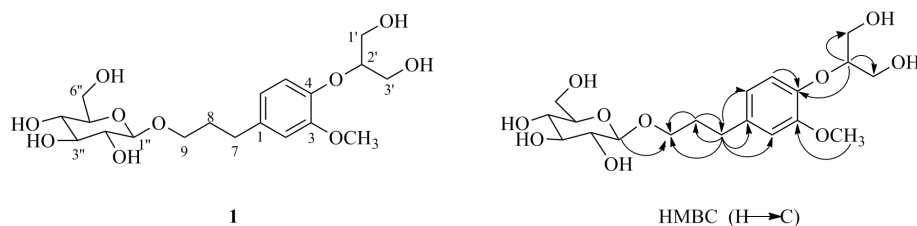


图1 化合物1的结构和主要 HMBC 相关
Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

解液呈现与葡萄糖对照品的 Rf 值和颜色一致的斑点, 证明 **1** 结构中的单糖糖基为葡萄糖。根据上述分析和对比, 并结合生源, 确定 **1** 中的葡萄糖的绝对构型为 *D*-型。根据 **1** 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 糖的端基氢信号 [δ_{H} 4.30 (1H, d, $J = 7.9$ Hz)] 的偶合常数为 7.9 Hz, 确定葡萄糖的端基碳的相对构型为 β 构型。

HMBC 谱中, δ_{H} 4.30 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc-H-1) 与 δ_{C} 70.3 (C-9) 存在远程相关, 进一步确定 β -*D*-葡萄糖应连接在苷元的 C-9。综上, **1** 的结构确定为 4-*O*-(1,3-二羟基丙基-2-)-二氢松柏醇 9-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。经检索, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为侧柏苷 A (platycloside A)。到目前为止, 已发现有甘油取代基的苯丙素类化合物^[11-13]仅有 4 个, 侧柏苷 A 是第 5 个此类化合物。

化合物 **2**: 黄色粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.68 (1H, s, 5-OH), 10.88 (1H, s, 7-OH), 9.27 (2H, s, 3', 5'-OH), 8.89 (1H, s, 4'-OH), 6.88 (2H, s, H-2', 6'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.19 (1H, brs, Rha-H-1), 3.98 (1H, m, Rha-H-5), 3.55 (1H, m, Rha-H-3), 3.17 (2H, m, Rha-H-2, 4), 0.84 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.8 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 157.5 (C-9), 156.4 (C-2), 145.8 (C-3', 5'), 136.5 (C-4'), 134.3 (C-3), 119.6 (C-1'), 107.9 (C-2', 6'), 104.1 (C-10), 101.9 (Rha-C-1), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 71.3 (Rha-C-3), 70.6 (Rha-C-2), 70.4 (Rha-C-4), 70.0 (Rha-C-5), 17.6 (Rha-C-6)。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[14-15], 故鉴定化合物 **2** 为杨梅苷。

化合物 **3**: 黄色粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.38, 9.94, 9.47, 8.68 (各 1H, s, 5, 8, 3', 4'-OH), 7.49 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.47 (1H, dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, s, H-6), 4.96 (1H, d, $J =$

7.5 Hz, Xyl-H-1), 3.80 (1H, m, Xyl-H-5a), 3.38 (1H, m, Xyl-H-4), 3.37 (1H, m, Xyl-H-5b), 3.36 (1H, m, Xyl-H-2), 3.31 (1H, m, Xyl-H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.7 (C-4), 164.7 (C-2), 152.7 (C-5), 151.4 (C-7), 150.3 (C-4'), 146.2 (C-3'), 144.9 (C-9), 127.5 (C-8), 122.1 (C-1'), 119.7 (C-6'), 116.5 (C-2'), 114.0 (C-5'), 105.7 (C-10), 103.1 (C-3), 102.1 (Xyl-C-1), 98.9 (C-6), 76.1 (Xyl-C-3), 73.5 (Xyl-C-2), 69.8 (Xyl-C-4), 66.2 (Xyl-C-5)。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **3** 为 5,8,3',4'-四羟基黄酮 7-*O*- β -*D*-木糖苷。

化合物 **4**: 白色无定形固体; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -142.5^\circ$ (c 0.208, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.10 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 7.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6), 6.62 (1H, s, H-6'), 6.61 (1H, s, H-2'), 5.57 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-7), 5.36 (1H, brs, Rha-H-1), 4.10 (1H, brs, Rha-H-2), 3.91 (1H, m, Rha-H-3), 3.87 (1H, m, Rha-H-5), 3.84 (1H, m, H-9a), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.78 (1H, m, H-9b), 3.56 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9'), 3.47 (1H, m, H-8), 3.45 (1H, m, Rha-H-4), 2.55 (2H, m, H-7'), 1.79 (2H, m, H-8'), 1.22 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ : 151.7 (C-3), 146.2 (C-4), 146.1 (C-4'), 141.5 (C-5'), 139.0 (C-1), 137.0 (C-3'), 129.4 (C-1'), 119.4 (C-5), 119.1 (C-6), 117.0 (C-2'), 116.9 (C-6'), 111.1 (C-2), 101.1 (Rha-C-1), 88.1 (C-7), 73.6 (Rha-C-4), 72.0 (Rha-C-2), 71.8 (Rha-C-3), 70.7 (Rha-C-5), 65.0 (C-9), 62.2 (C-9'), 56.6 (3-OCH₃), 55.6 (C-8), 35.5 (C-8'), 32.5 (C-7'), 17.9 (Rha-C-6)。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[17-18], 故鉴定化合物 **4** 为 isomassonianoside B。

化合物 **5**: 黄色无定形固体; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -38.45^\circ$ (c 0.366, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.70 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-

2'), 6.66 (1H, s, H-2), 6.64 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.18 (1H, s, H-5), 3.79, 3.81 (各 3H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.80 (1H, m, H-9b), 3.78 (1H, m, H-9'b), 3.75 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7'), 3.72 (1H, m, H-9a), 3.66 (1H, m, H-9'a), 2.89 (1H, m, H-7a), 2.75 (1H, m, H-7b), 1.97 (2H, m, H-8, 8'), 4.05 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 148.9 (C-3'), 147.2 (C-3), 146.0 (C-4'), 145.3 (C-4), 138.7 (C-1'), 133.7 (C-6), 129.2 (C-1), 123.4 (C-6'), 117.4 (C-5), 116.1 (C-5'), 114.0 (C-2'), 112.4 (C-2), 103.8 (Glc-C-1), 78.2 (Glc-C-3), 77.8 (Glc-C-5), 75.0 (Glc-C-2), 71.3 (Glc-C-4), 70.6 (C-9'), 65.4 (C-9), 62.4 (Glc-C-6), 56.5, 56.4 (3, 3'-OCH₃), 48.5 (C-7'), 45.3 (C-8'), 41.1 (C-8), 33.6 (C-7)。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[19], 故鉴定化合物 5 为 (-)-异落叶松脂素 9'-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 6: 黄色无色固体; $[\alpha]_D^{25} -8.32^\circ$ (c 0.288, MeOH); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.11 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 6.97 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz, H-6), 6.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 4.63 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-7), 4.55 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7'), 4.25 (1H, dd, $J = 9.0, 4.2$ Hz, H-9'b), 3.94 (1H, m, H-9'a), 3.89 (1H, m, H-9b), 3.84, 3.85 (各 3H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.29 (1H, m, H-9a), 2.57 (1H, m, H-8'), 1.88 (1H, m, H-8), 4.91 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 150.3 (C-3), 148.9 (C-3'), 147.1 (C-4'), 146.8 (C-4), 139.2 (C-1), 134.5 (C-1'), 120.7 (C-6'), 120.1 (C-6), 117.1 (C-5), 116.0 (C-5'), 121.1 (C-2), 111.2 (C-2'), 102.5 (Glc-C-1), 84.8 (C-7), 77.9 (Glc-C-5), 77.4 (Glc-C-3), 76.1 (C-7'), 74.6 (Glc-C-2), 71.2 (C-9'), 71.1 (Glc-C-4), 62.2 (C-9), 62.0 (Glc-C-6), 56.7, 56.6 (3, 3'-OCH₃), 53.3 (C-8), 50.4 (C-8')。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[20-21], 故鉴定化合物 6 为 (7R,8S,7'S,8'R)-4,9,4',7'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-7,9'-epoxylignan-4-O- β -D-glucopyranoside。

化合物 7: 无色固体粉末; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.28 (1H, s, 12-OH), 7.65 (1H, s, H-14), 6.76 (1H, s, H-11), 3.13 (1H, sept, $J = 7.0$ Hz, H-15), 2.50 (2H, m, H-6), 2.15 (1H, d, $J = 12.7$ Hz, H-1a), 1.74 (2H, m, H-2a, 5), 1.61 (1H, m, H-2b), 1.42 (2H, m, H-3a, 1b), 1.25 (1H, m, H-3b), 1.16 (3H, d,

$J = 6.8$ Hz, H-16), 1.15 (3H, s, H-20), 1.13 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-17), 0.94 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 196.5 (C-7), 160.1 (C-12), 155.8 (C-9), 132.5 (C-13), 125.0 (C-14), 122.5 (C-8), 109.3 (C-11), 49.1 (C-5), 40.8 (C-3), 37.5 (C-10), 37.4 (C-1), 35.5 (C-6), 32.9 (C-4), 32.3 (C-18), 26.0 (C-15), 23.0 (C-20), 22.4 (C-19), 22.2 (C-16), 21.1 (C-17), 18.5 (C-2)。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[22], 故鉴定化合物 7 为柳杉酚。

化合物 8: 白色固体粉末; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.99 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-11), 6.50 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-12), 4.45 (1H, s, 13-OH), 3.29 (1H, m, H-15), 2.94 (1H, dd, $J = 17.1, 6.8$ Hz, H-7a), 2.75 (1H, ddd, $J = 17.1, 7.8, 6.8$ Hz, H-7b), 2.22 (1H, brd, $J = 12.7$ Hz, H-1a), 1.91 (1H, dd, $J = 13.3, 7.8$ Hz, H-6a), 1.56~1.74 (3H, m, H-6b, 2), 1.45 (1H, m, H-3a), 1.35 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-16), 1.34 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-17), 1.19~1.30 (3H, m, H-1b, 3b, 5), 1.17 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-20); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.0 (C-13), 143.2 (C-9), 134.0 (C-8), 131.0 (C-14), 123.0 (C-11), 114.3 (C-12), 49.6 (C-5), 41.6 (C-3), 39.6 (C-1), 37.7 (C-10), 33.3 (C-4), 33.2 (C-18), 28.8 (C-7), 27.2 (C-15), 25.2 (C-20), 21.6 (C-19), 20.4 (C-16), 20.4 (C-17), 19.5 (C-2), 19.4 (C-6)。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[23], 故鉴定化合物 8 为桃柞酚。

化合物 9: 白色固体粉末; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.98 (1H, s, H-14), 6.85 (1H, s, H-11), 6.46 (1H, s, H-6), 3.90 (3H, s, -OCH₃), 3.28 (1H, sept, $J = 6.9$ Hz, H-15), 2.44 (1H, dd, $J = 12.6, 4.0$ Hz, H-1b), 1.76~1.61 (4H, m, H-2, 3), 1.52 (3H, s, H-20), 1.42 (1H, dd, $J = 13.3, 4.0$ Hz, 1-Ha), 1.35 (3H, s, H-19), 1.26 (3H, s, H-18), 1.25 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-17), 1.22 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-16); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 185.2 (C-7), 172.7 (C-5), 160.8 (C-12), 153.8 (C-9), 136.0 (C-13), 124.6 (C-14), 124.1 (C-6), 123.6 (C-8), 105.6 (C-11), 55.4 (-OCH₃), 41.4 (C-10), 40.3 (C-3), 37.9 (C-1), 37.5 (C-4), 32.7 (C-19), 32.5 (C-18), 29.2 (C-20), 26.7 (C-15), 22.6 (C-17), 22.4 (C-16), 18.7 (C-2)。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[24], 故鉴定化合物 9 为 5,6-dehydrosugiol

methyl ether。

化合物 **10**: 白色固体粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.66 (1H, dd, $J = 17.5, 10.8$ Hz, H-15), 4.92 (1H, dd, $J = 10.8, 1.1$ Hz, H-16a), 4.82 (1H, dd, $J = 17.5, 1.1$ Hz, H-16b), 2.47 (1H, dd, $J = 17.7, 3.9$ Hz, H-6a), 2.34 (1H, overlapped, H-6b), 2.29 (1H, overlapped, H-14a), 2.19~2.15 (2H, m, H-11), 2.00 (1H, dq, $J = 17.5, 2.5$ Hz, H-14b), 1.07 (3H, s, H-20), 0.98 (3H, s, H-18), 0.90 (3H, s, H-17), 0.86 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.1 (C-7), 166.0 (C-9), 145.2 (C-15), 128.7 (C-8), 111.5 (C-16), 50.1 (C-5), 41.1 (C-3), 39.7 (C-10), 35.4 (C-1), 35.3 (C-6), 34.4 (C-13), 33.7 (C-12), 33.4 (C-14), 33.1 (C-4), 32.4 (C-18), 28.0 (C-17), 22.9 (C-11), 21.3 (C-19), 18.5 (C-2), 17.8 (C-20)。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[25-26], 故鉴定化合物 **10** 为 isopimar-8,15-dien-7-one。

化合物 **11**: 白色固体粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.68 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, Rha-H-1), 3.77 (1H, m, Rha-H-2), 3.72 (1H, m, H-1a), 3.62 (1H, m, Rha-H-3), 3.57 (1H, m, Rha-H-5), 3.47 (1H, m, H-1b), 3.35 (1H, m, Rha-H-4), 1.26 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-H-6), 1.21 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 101.4 (Rha-C-1), 73.9 (Rha-C-4), 72.4 (Rha-C-3), 72.3 (Rha-C-2), 69.7 (Rha-C-5), 63.8 (C-1), 18.1 (Rha-C-6), 15.5 (C-2)。以上 NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[27], 故鉴定化合物 **11** 为 α -L-鼠李糖乙醇苷。

3.2 抗氧化活性结果

3.2.1 DPPH 和 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 溶液实验浓度的确定

(1) DPPH 溶液实验浓度的确定: DPPH 溶液的 A 值 (Y) 与浓度 (X) 的相关方程为 $Y = 0.0042X + 0.0674$, $r^2 = 0.9998$, DPPH 溶液在 6.25~200 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内线性关系良好。A 值在 0.80 ± 0.02 时所对应浓度为最适 DPPH 溶液浓度, 故确定 DPPH 溶液的实验浓度为 174.4 $\mu\text{mol/L}$ 。

(2) $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 溶液实验浓度的确定: $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 溶液的 A 值 (Y) 与浓度 (X) 之间的相关方程为 $Y = 0.0025X + 0.0194$, $r^2 = 0.9997$, $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 溶液在 100~350 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内线性关系良好。A 值在 0.70 ± 0.02 时所对应浓度为最适 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 溶液浓度, 故确定 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 溶液的实验浓度为 272 $\mu\text{mol/L}$ 。

3.2.2 抗氧化活性测定结果 阳性对照 L-抗坏血

酸和供试品 **1~8** 的 DPPH 和 ABTS 实验结果见表 2。

从表 2 中可以看出, 化合物 **1** 与二萜化合物 (**7**、**8**) 无 DPPH 和 ABTS 自由基清除活性; **3** 的 DPPH 自由基清除活性强于 L-抗坏血酸, **2** 和 **5** 的 DPPH 自由基清除活性与 L-抗坏血酸相当。**2**、**3** 和 **6** 的 ABTS 自由基清除活性强于 L-抗坏血酸; **5** 的 ABTS 自由基清除活性与 L-抗坏血酸相当。

3.3 α -葡萄糖苷酶抑制活性测定结果

阳性对照阿卡波糖和供试品 **1~10** 的 α -葡萄糖苷酶抑制活性试验结果见表 3。

表 2 化合物 **1~8** 的抗氧化活性 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 2 Antioxidant activity of compounds **1~8** ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	$\text{IC}_{50}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	
	DPPH	ABTS
1	NA	>200
2	29.98 ± 0.19	16.02 ± 0.21
3	21.50 ± 0.25	13.78 ± 0.21
4	66.19 ± 0.99	32.25 ± 0.23
5	29.13 ± 0.87	26.37 ± 0.26
6	64.38 ± 0.78	20.05 ± 0.23
7	>200	>200
8	>200	>200
L-抗坏血酸	30.56 ± 1.11	26.45 ± 0.83
NA-无活性 NA-no activity		

表 3 化合物 **1~10** 的 α -葡萄糖苷酶的抑制活性 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 3 Inhibition activity of compounds **1~10** on α -glucosidase ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	$\text{IC}_{50}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	化合物	$\text{IC}_{50}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	>100	7	NA
2	97.35 ± 0.18	8	NA
3	56.27 ± 0.13	9	>100
4	NA	10	>100
5	NA	阿卡波糖	NM
6	NA		

NA-无活性 NM-未测得

NA-no activity; NM-not measured

从表 3 可以看出, 新化合物 **1**、木脂素苷类 (**4~6**) 和二萜类化合物 (**7~10**) 未表现出 α -葡萄糖苷酶的抑制活性, 仅黄酮苷类化合物 (**2**、**3**) 具有一定的 α -葡萄糖苷酶的抑制活性, 但均没有阳性对照阿卡波糖的活性强。

参考文献

- [1] Wang Y Z, Tang C P, Ke C Q, *et al.* Diterpenoids from the pericarp of *Platycladus orientalis* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(2): 518-526.
- [2] 高茜, 向能军, 沈宏林, 等. 侧柏叶的挥发性成分分析 [J]. *化学研究与应用*, 2009, 21(2): 258-259.
- [3] 陈兴芬, 单承莺, 马世宏, 等. 侧柏叶化学成分、生理活性及防脱发功能研究进展 [J]. *中国野生植物资源*, 2010, 29(3): 1-5.
- [4] 潘宪伟, 赵余庆. 侧柏叶和果实中黄酮类和萜类物质的现代药理学研究进展 [J]. *中草药*, 2012, 43(8): 1641-1646.
- [5] Shi J X, Li Y H, Wang X, *et al.* A new diterpenoid from the leaves of *Platycladus orientalis* [J]. *J Asian Nat Prods Res*, 2018, 20(11): 1075-1080.
- [6] 王天星. 代代花中有效成分的分离纯化、鉴定及其活性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [7] 张丽媛. 蕨类植物抱石莲的化学成分及抗氧化活性研究 [D]. 广州: 广州中医药大学, 2015.
- [8] 刘合生, 柳余莉, 陈秋平, 等. 杨梅黄酮类化合物对 α -葡萄糖苷酶活性的抑制作用 [J]. *核农学报*, 2018, 32(1): 70-77.
- [9] 安家伟, 张有做, 高前欣, 等. 美国豆芋地上部位有效成分及 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究 [J]. *核农学报*, 2014, 12: 148-155.
- [10] Noriko M, Masao K. Neolignan glycosides from the leaves of *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa* Maxim. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(9): 1676-1679.
- [11] Inada A, Nakamura Y, Konishi M, *et al.* A new ionone glucoside and a new phenylpropanoid rhamnoside from stems of *Ampelopsis brevipedunculata* (Maxim.) Trautv [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(9): 2437-2439.
- [12] Matsuda N, Kikuchi M. Studies on the constituents of *Lonicera* species. XII. On the constituents of the leaves of *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa* Maxim [J]. *Annual Rep Tohoku Coll Pharm*, 1996, 43: 75-78.
- [13] Kouno I, Yanagida Y, Shimono S, *et al.* Phenylpropanoids from the barks of *Illicium difengpi* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(9): 2461-2464.
- [14] 谢宁, 张亭亭, 王定勇, 等. 矮杨梅茎的化学成分 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2014, 20(19): 109-111.
- [15] Mok S Y, Lee S. Identification of flavonoids and flavonoid rhamnosides from *Rhododendron mucronulatum* for albiflorum and their inhibitory activities against aldose reductase [J]. *Food Chem*, 2013, 136(2): 969-974.
- [16] 赵军, 闫明, 黄毅, 等. 新疆圆柏化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2008, 43(19): 1461-1463.
- [17] He W J, Fu Z H, Han H J, *et al.* Benzoic acid allopyransides and lignan glycosides from the twigs of *Keteleeria evelyniana* [J]. *Zeitschrift Naturforschung B*, 2011, 66(7): 733-739.
- [18] Zhang Z Z, Elsohly H N, Li X C. Phenolic compounds from *Nymphaea odorata* [J]. *J Nat Prods*, 2003, 60(4): 548-550.
- [19] Wang M F, Li J G, Meera R, *et al.* Antioxidative phenolic compounds from Sage (*Salvia officinalis*) [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46: 4869-4873.
- [20] Mai N T, Cuc N T, Tua Anh H L, *et al.* Two new guaiane sesquiterpenes from *Datura metel* L. with anti-inflammatory activity [J]. *Phytochem Lett*, 2017, 19: 231-236.
- [21] Yang Y N, Huang X Y, Feng Z M, *et al.* Hepatoprotective activity of twelve novel 7'-hydroxy lignan glucosides from *Arctii Fructus* [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(37): 9095-9102.
- [22] Weng Y M, Yu X, Li J, *et al.* Abietane diterpenoids from *Lycopodium complanatum* [J]. *Fitoterapia*, 2018, 128: 135-141.
- [23] Ying B P, Kubo I. Complete ^1H and ^{13}C NMR assignments of totarol and its derivatives [J]. *Phymchemistry*, 1991, 30(6): 1951-1955.
- [24] Kuo Y H, Yu M T. Dehydroabietane diterpenes from *Juniperus formosana* Hay. var. *concolor* Hay. [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(3): 779-781.
- [25] Elsa M, Guajardo T, Elda G L, *et al.* Parryin, a diterpene with a tricyclic 6-7-5-ring system from *Salvia parryi* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(2): 387-390.
- [26] Mauro S N, Fernando B D C, Reto B, *et al.* Ent-pimarane and ent-kaurane diterpenes from *Aldama discolor* (Asteraceae) and their antiprotozoal activity [J]. *Molecules*, 2016, 21(9): 1237-1250.
- [27] Qiu Y K, Zhao Y Y, Dou D Q, *et al.* Two new α -pyrones and other components from the cladodes of *Opuntia dillenii* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(6): 665-669.