

高山三尖杉枝叶的化学成分研究 (I)

李艳芝¹, 华会明², 李达翔², 付英杰¹

1. 济宁医学院药学院, 山东 日照 276826

2. 沈阳药科大学中药学院, 基于靶点的药物设计与研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

摘要: 目的 研究高山三尖杉 *Cephalotaxus fortunei* var. *alpina* 枝叶的化学成分。方法 采用硅胶、ODS、葡聚糖凝胶等柱色谱以及半制备高效液相色谱等多种技术进行分离纯化, 运用核磁共振波谱、质谱等谱学技术鉴定化合物的结构。结果 从高山三尖杉枝叶 75%乙醇水提取物中分离得到 26 个化合物, 分别鉴定为裂异落叶松脂醇 (1)、马台树脂醇 (2)、去甲络石昔元 (3)、 α -铁杉脂素 (4)、(+)-异落叶松树脂醇 (5)、赤式-愈创木酚基甘油-4'-二氢松柏醇醚 (6)、松脂醇 (7)、欧洲赤松皮醇 (8)、4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素 (9)、二氢去氢二松柏醇 (10)、二氢松柏醇 (11)、芹菜素 (12)、槲皮素 (13)、3'-甲氧基木犀草素 (14)、柚皮素 (15)、二氢山柰酚 (16)、8-去甲杜鹃素 (17)、金松双黄酮 (18)、2,3-二氢-6-甲基银杏素 (19)、台湾三尖杉高黄酮 C (20)、4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丁醇 (21)、杜鹃醇 (22)、覆盆子酮 (23)、反式-白藜芦醇 (24)、邻甲氧基苯甲酸 (25)、苯甲酸 (26)。结论 化合物 5~8、11、21~26 为首次从三尖杉属植物中分离得到, 化合物 1~4、9、10、13、14、18~20 为首次从高山三尖杉中分离得到。

关键词: 高山三尖杉; 木脂素; 黄酮; (+)-异落叶松树脂醇; 二氢松柏醇; 杜鹃醇; 覆盆子酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)18-5846-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.18.003

Chemical constituents from branches and leaves of *Cephalotaxus fortunei* var. *alpina* (I)

LI Yan-zhi¹, HUA Hui-ming², LI Da-hong², FU Ying-jie¹

1. College of Pharmacy, Jining Medical University, Rizhao 276826, China

2. Key Laboratory of Target-based Drug Design and Research, Ministry of Education, School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the branches and leaves of *Cephalotaxus fortunei* var. *alpina*. **Methods** The separation and purification were conducted by a variety of chromatographic separation techniques, including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel column chromatography, and semi-preparative high performance liquid chromatography. The chemical structures of isolated compounds were elucidated by NMR and MS spectroscopic techniques. **Results** A total of 26 compounds were isolated from 75% ethanol extract of the branches and leaves of *C. fortunei* var. *alpina*, which were identified as (-)-secoisolariciresinol (1), matairesinol (2), (-)-nortrachelogenin (3), α -conidendrin (4), (+)-isolariciresinol (5), erythro-guaiacyl-glycerol- β -O-4'-dihydroconiferyl ether (6), (+)-pinoresinol (7), pinobatal (8), 4,7,9,9'-tertrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan (9), dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (10), dihydroconiferyl alcohol (11), apigenin (12), quercetin (13), chrysoeriol (14), naringenin (15), dihydrokaempferol (16), 8-demethylfarrerol (17), sciadopitysin (18), 2,3-dihydro-6-methylginkgetin (19), taiwanhomoflavone C (20), 4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-butanol (21), rhododendrol (22), 4-(4-hydroxyphenyl)butan-2-one (23), *trans*-resveratrol (24), *o*-anisic acid (25) and benzoic acid (26). **Conclusion** Compounds 5—8, 11, and 21—26 are isolated from the genus *Cephalotaxus* for the first time. Compounds 1—4, 9, 10, 13, 14, and 18—20 are isolated from *C. fortunei* var. *alpina* for the first time.

Key words: *Cephalotaxus fortunei* Hook. var. *alpina* H. L. Li; lignans; flavonoids; (+)-isolariciresinol; dihydroconiferyl alcohol; rhododendrol; 4-(4-hydroxyphenyl)butan-2-one

收稿日期: 2023-03-07

基金项目: 山东省医药卫生科技发展计划项目 (202213050413)

作者简介: 李艳芝, 女, 博士, 副教授, 主要从事天然活性产物的发现及其作用机制的研究。E-mail: 461328261@qq.com

三尖杉属 *Cephalotaxus* Sieb. et Zucc. 隶属于三尖杉科 (Cephalotaxaceae), 全属仅 9 种, 分布于亚洲东部至南亚次大陆, 以我国分布最为集中, 有 7 种 3 个变种^[1]。高山三尖杉 *C. fortunei* Hook. var. *alpina* H. L. Li 是三尖杉属的变种植物, 为我国所特有, 主要分布在云南西北部和北部、甘肃南部和四川西部及北部的高山地带 (海拔 2300~3700 m), 是三尖杉属植物中分布海拔最高的物种^[2]。该属主要含有黄酮、生物碱、木脂素、二萜等多种类型的化学成分, 且多具有显著的生物活性^[1,3-8], 如高三尖杉酯碱在临床上应用于急性非淋巴细胞白血病的治疗^[9], 二萜类化合物多具有显著的抗肿瘤活性^[6,10]。为了充分利用三尖杉属植物资源, 课题组前期对高山三尖杉枝叶中的生物碱类和二萜类化合物进行了研究^[11-12], 本实验进一步对其 75%乙醇水提取物的化学成分进行研究, 从中分离鉴定出 26 个化合物, 包括 10 个木脂素类化合物 (1~10): 裂异落叶松脂醇 [(-)-secoisolariciresinol, 1]、马台树脂醇 (matairesinol, 2)、去甲络石昔元 [(-)-nortrachelogenin, 3]、 α -铁杉脂素 (α -conidendrin, 4)、(+)-异落叶松树脂醇 [(+)-isolariciresinol, 5]、赤式-愈创木酚基甘油-4'-二氢松柏醇醚 (erythroguaiacyl-glycerol- β -O-4'-dihydroconiferyl ether, 6)、松脂醇 [(+)-pinoresinol, 7]、欧洲赤松皮醇 (pinobatal, 8)、4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素 (4,7,9,9'-tertahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan, 9)、二氢去氢二松柏醇 (dihydrodehydrodiconiferyl alcohol, 10); 1 个苯丙素类化合物: 二氢松柏醇 (dihydroconiferyl alcohol, 11); 9 个黄酮类化合物 (12~20): 芹菜素 (apigenin, 12)、槲皮素 (quercetin, 13)、3'-甲氧基木犀草素 (chrysoeriol, 14)、柚皮素 (naringenin, 15)、二氢山柰酚 (dihydrokaempferol, 16)、8-去甲杜鹃素 (8-demethylfarrerol, 17)、金松双黄酮 (sciadopitysin, 18)、2,3-二氢-6-甲基银杏素 (2,3-dihydro-6-methylginkgetin, 19)、台湾三尖杉高黄酮 C (taiwanhomoflavone C, 20); 6 个其他类化合物 (21~26): 4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丁醇 [4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-butanol, 21]、杜鹃醇 (rhododendrol, 22)、覆盆子酮 [4-(4-hydroxyphenyl)butan-2-one, 23]、反式-白藜芦醇 (*trans*-resveratrol, 24)、邻甲氧基苯甲酸 (*o*-anisic acid, 25)、苯甲酸 (benzoic acid, 26)。

其中, 化合物 5~8、11、21~26 为首次从三尖杉属植物中分离得到, 化合物 1~4、9、10、13、14、18~20 为首次从高山三尖杉中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-600 和 ARX-400 核磁共振波谱仪 (BrukerBiospin 公司, 瑞士); 离子阱低分辨质谱仪 Agilent 1100 (Agilent 公司, 美国); Anton Paar MCP 200 旋光仪 (Anton Paar 公司, 奥地利); 半制备 HPLC, 配置 Shimadzu SPD-20A 紫外检测器, YMC ODS-A 色谱柱 (250 mm \times 10 mm, 5 μ m)。200~300 目柱色谱硅胶和 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (青岛海洋化工厂); 高效薄层硅胶色谱板 (Merk 公司); ODS 柱色谱填料 (100 μ m, 日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 (GE Healthcare)。色谱甲醇 (天津市康科德科技有限公司)。

高山三尖杉枝叶于 2017 年 8 月采自云南省丽江市玉龙县海拔为 2757 m 的老君山, 经沈阳药科大学中药学院袁久志副教授鉴定为高山三尖杉 *C. fortunei* Hook. var. *alpina* H. L. Li, 凭证标本 (CF-201708-2) 存放于沈阳药科大学中药学院。

2 提取与分离

干燥粉碎的高山三尖杉枝叶 40 kg, 用 8 倍量体积 75%乙醇水溶液回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 浓缩, 得到的浸膏用 2%盐酸捏溶, 调 pH 至 2~3, 抽滤, 滤液和滤渣分别处理。滤液用 Na₂CO₃ 调 pH 至 9~10, 二氯甲烷萃取, 回收溶剂得萃取部分 A (45 g)。滤渣用饱和 Na₂CO₃ 溶液调 pH 至中性, 二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇依次萃取, 分别回收溶剂得到萃取部分 B (176 g)、C (152 g) 和 D (350 g)。

A 部分经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (20:80 \rightarrow 90:10) 梯度洗脱, 得到 6 个部分的样品 (Fr. AI~AVI)。Fr. AII 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:1 \rightarrow 1:1) 梯度洗脱, 得到 7 个组分 Fr. AII 1~7。Fr. AII 2 经硅胶柱色谱再次分离后得到 3 个亚组分 Fr. AII 2a~2c。Fr. AII 2b 经 Sephadex LH-20 柱色谱 [二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱] 分离, 分别得到化合物 16 (10 mg) 和 17 (5 mg)。Fr. AIII 样品经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化后, 经半制备型高效液相色谱仪分离纯化, 得到化合物 6 [5 mg, 甲醇-水 (35:65), t_R =35.5 min] 和 8 [5 mg, 甲醇-水 (35:65), t_R =41.5 min]。Fr. AIV 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0 \rightarrow 20:1) 梯

度洗脱, 得到5个组分 Fr. AIV 1~5。Fr. AIV 1经 Sephadex LH-20 柱色谱分离后, 经半制备型高效液相色谱仪分离纯化, 得到化合物 **1** [6 mg, 甲醇-水 (60:40), $t_R=32.5$ min]; Fr. AIV 3 经反复硅胶柱色谱分离后, 经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化 [二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱], 得到2个组分 Fr. AIV 3a~3b, 分别经半制备型高效液相色谱仪分离, 流动相为甲醇-水 (55:45), 分别得到化合物 **2** (5 mg, $t_R=22.5$ min)、**5** (6 mg, $t_R=43.5$ min)、**9** (6 mg, $t_R=63.5$ min) 和 **11** (5 mg, $t_R=91.5$ min); 流动相为甲醇-水 (38:62), 分别得到化合物 **21** (4 mg, $t_R=47.5$ min) 和 **23** (7 mg, $t_R=72.5$ min)。Fr. AV 经 Sephadex LH-20 柱色谱 [二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱] 分离纯化, 分别得到化合物 **18** (17 mg) 和 **19** (4 mg)。

B 部分经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (100:1→0:100) 梯度洗脱, 得到6个组分 Fr. B I~VI。Fr. BIV 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (35:65) 洗脱, 得到2个组分 Fr. BIV 1~2, 分别经半制备型高效液相色谱仪分离, 流动相为甲醇-水 (36:64), 分别得到化合物 **13** (6 mg, $t_R=51.5$ min) 和 **22** (5 mg, $t_R=39.5$ min); 流动相为甲醇-水 (33:67), 得到化合物 **24** (3 mg, $t_R=35.5$ min)。Fr. BV 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (10:1→0:100) 梯度洗脱, 得到4个组分 Fr. BV 1~4。Fr. BV 3 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (20:80→90:10) 梯度洗脱, 得到4个部分的样品 (Fr. BV 3a~3d)。Fr. BV 3b 经半制备型高效液相色谱仪分离, 流动相为甲醇-水 (35:65), 分别得到化合物 **3** (5 mg, $t_R=27.5$ min)、**4** (6 mg, $t_R=51.5$ min)、**7** (5 mg, $t_R=76.5$ min) 和 **10** (7 mg, $t_R=110.5$ min)。Fr. BV 4 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (20:80→90:10) 梯度洗脱, 得到6个部分的样品 (Fr. BV 4a~4f)。Fr. BV 4a 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到化合物 **25** (6 mg)。Fr. BV 4d 经硅胶柱色谱 [二氯甲烷-甲醇 (100:1)] 和反复 Sephadex LH-20 柱色谱分离 (甲醇洗脱), 分别得到化合物 **12** (30 mg)、**14** (4 mg)、**15** (5 mg) 和 **20** (9 mg)。

D 部分经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:2) 洗脱部分经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (20:80) 洗脱部分经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化 (甲醇洗脱), 再经半制备型高效液相色谱仪分离, 得到化合物 **26** [8 mg, 甲醇-水 (31:69), $t_R=23.5$ min]。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末; $[\alpha]_D^{20} -37.2$ (c 0.40, MeOH); ESI-MS m/z : 361 $[M-H]^-$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.66 (2H, d, $J=7.8$ Hz, H-5, 5'), 6.59 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.54 (2H, dd, $J=7.8$, 2.0 Hz, H-6, 6'), 3.73 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.58 (4H, d, $J=5.0$ Hz, H₂-9, 9'), 2.66, 2.55 (各 2H, dd, $J=13.7$, 7.6 Hz, H₂-7, 7'), 1.91 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 148.8 (C-3, 3'), 145.5 (C-4, 4'), 133.9 (C-1, 1'), 122.7 (C-6, 6'), 115.8 (C-5, 5'), 113.4 (C-2, 2'), 62.1 (C-9, 9'), 56.2 (3, 3'-OCH₃), 44.1 (C-8, 8'), 36.0 (C-7, 7')。以上数据与文献对照一致^[13], 故鉴定化合物 **1** 为裂异落叶松脂醇。

化合物 **2**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 357 $[M-H]^-$; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.82 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 6.59 (1H, dd, $J=7.7$, 1.9 Hz, H-6), 6.51 (1H, dd, $J=8.0$, 1.7 Hz, H-6'), 6.41 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2'), 4.15 (1H, dd, $J=9.1$, 7.4 Hz, H-9'a), 3.89 (1H, dd, $J=9.1$, 7.4 Hz, H-9'b), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.95 (1H, dd, $J=14.1$, 5.2 Hz, H-7a), 2.88 (1H, dd, $J=14.1$, 7.1 Hz, H-7b), 2.61 (1H, dd, $J=13.7$, 6.7 Hz, H-7'a), 2.56 (1H, m, H-8), 2.51 (1H, m, H-7'b), 2.46 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.0 (C-9), 146.8 (C-3'), 146.3 (C-3), 144.6 (C-4'), 144.5 (C-4), 129.9 (C-1'), 129.7 (C-1), 122.2 (C-6), 121.4 (C-6'), 114.5 (C-5'), 114.2 (C-5), 111.6 (C-2), 111.0 (C-2'), 71.5 (C-9'), 56.0 (3'-OCH₃), 55.9 (3-OCH₃), 46.7 (C-8), 41.1 (C-8'), 38.4 (C-7'), 34.7 (C-7)。以上数据与文献对照一致^[14], 故鉴定化合物 **2** 为马台树脂醇。

化合物 **3**: 白色粉末; $[\alpha]_D^{20} -35.3$ (c 0.30, MeOH); ESI-MS m/z : 397 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.73 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, dd, $J=8.0$, 2.0 Hz, H-5), 6.65 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.64 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, dd, $J=8.0$, 2.0 Hz, H-6'), 6.51 (1H, dd, $J=8.0$, 2.0 Hz, H-6), 3.94 (1H, m, H-9'), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃), 3.70 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.98 (1H, d, $J=13.6$ Hz, H-7a), 2.81 (1H, d, $J=13.6$ Hz, H-7b), 2.60 (1H, dd, $J=13.6$, 3.9 Hz, H-7'a), 2.40 (1H, m, H-7'b), 2.34 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 178.0 (C-9), 147.5 (C-3), 147.2 (C-3'), 145.4 (C-4),

144.8 (C-4'), 130.0 (C-1'), 126.4 (C-1), 122.6 (C-6), 120.7 (C-6'), 115.4 (C-5'), 115.2 (C-5), 114.5 (C-2), 112.8 (C-2'), 75.4 (C-8), 70.0 (C-9'), 55.5 (3'-OCH₃), 55.4 (3-OCH₃), 43.7 (C-8'), 42.8 (C-7), 30.7 (C-7')。以上数据与文献对照一致^[15], 故鉴定化合物 3 为去甲络石苷元。

化合物 4: 白色粉末; ESI-MS m/z : 355 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.75 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, s, H-2), 6.58 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.17 (1H, s, H-5), 4.06 (1H, overlapped, H-9'a), 3.87 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-9'b), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃), 3.72 (1H, d, $J = 14.6$ Hz), 3.71 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.00 (1H, dd, $J = 15.0, 5.0$ Hz, H-7a), 2.85 (1H, t, $J = 15.0$ Hz, H-7b), 2.75 (1H, td, $J = 12.3, 5.0$ Hz, H-8), 2.64 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.2 (C-9), 147.8 (C-3'), 146.1 (C-3), 145.4 (C-4), 144.7 (C-4'), 133.7 (C-1'), 131.8 (C-6), 125.4 (C-1), 120.9 (C-6'), 115.6 (C-5), 115.5 (C-5'), 112.9 (C-2, C-2'), 71.3 (C-9'), 55.6 (3'-OCH₃), 55.5 (3-OCH₃), 48.6 (C-7'), 48.3 (C-8'), 40.9 (C-8), 28.6 (C-7)。以上数据与文献对照一致^[16], 故鉴定化合物 4 为 α -铁杉脂素。

化合物 5: 白色粉末; [α]_D²⁰ +40.5 (c 0.46, MeOH); ESI-MS m/z : 383 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, s, H-2), 6.48 (1H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6'), 6.09 (1H, s, H-5), 3.73 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-7'), 3.70 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.69 (3H, s, 3-OCH₃), 3.57 (1H, dd, $J = 10.5, 4.1$ Hz, H-9a), 3.43 (2H, overlapped, H-9b, 9'b), 3.16 (1H, dd, $J = 10.5, 4.1$ Hz, H-9'a), 2.68 (2H, m, H-7), 1.83 (1H, m, H-8), 1.61 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.3 (C-3'), 145.5 (C-3), 144.7 (C-4'), 144.1 (C-4), 137.1 (C-1'), 132.7 (C-6), 127.1 (C-1), 121.5 (C-6'), 116.3 (C-5), 115.3 (C-5'), 113.2 (C-2'), 111.8 (C-2), 63.6 (C-9), 59.7 (C-9'), 55.6 (3-OCH₃), 55.5 (3'-OCH₃), 45.9 (C-7', 8'), 38.1 (C-8), 32.3 (C-7)。以上数据与文献对照一致^[17], 故鉴定化合物 5 为 (+)-异落叶松树脂醇。

化合物 6: 无色油状物; ESI-MS m/z : 401 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, Pyridine-*d*₅) δ : 7.59 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.47 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.41

(1H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6), 7.26 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.94 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 6.03 (1H, brs, H-7), 5.60 (1H, m, H-8), 4.90 (1H, m, H-9a), 4.39 (1H, m, H-9b), 3.89 (1H, m, H-9'), 3.72 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.71 (3H, s, 3-OCH₃), 2.82 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7'), 2.05 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, Pyridine-*d*₅) δ : 150.9 (C-3'), 148.4 (C-3), 147.6 (C-4), 147.5 (C-4'), 136.8 (C-1'), 134.1 (C-1), 121.2 (C-6'), 120.6 (C-6), 118.3 (C-2), 116.0 (C-5), 113.4 (C-2'), 111.8 (C-5'), 87.8 (C-8), 73.4 (C-7), 61.7 (C-9'), 61.3 (C-9), 55.8 (3'-OCH₃), 55.7 (3-OCH₃), 35.7 (C-8'), 32.3 (C-7')。以上数据与文献对照一致^[18], 故鉴定化合物 6 为赤式-愈创木酚基甘油-4'-二氢松柏醇醚。

化合物 7: 无色油状物; [α]_D²⁰ +32.5 (c 0.37, MeOH); ESI-MS m/z : 381 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.94 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.80 (2H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6, 6'), 6.76 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5, 5'), 4.70 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-7, 7'), 4.23 (2H, dd, $J = 9.0, 6.5$ Hz, H-9a, 9'a), 3.85 (6H, s, 2-OCH₃), 3.83 (2H, dd, $J = 9.0, 3.6$ Hz, H-9b, 9'b), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.2 (C-3, 3'), 147.4 (C-4, 4'), 133.7 (C-1, 1'), 120.1 (C-6, 6'), 116.1 (C-5, 5'), 111.0 (C-2, 2'), 87.5 (C-7, 7'), 72.6 (C-9, 9'), 56.4 (3, 3'-OCH₃), 55.4 (C-8, 8')。以上数据与文献对照一致^[19], 故鉴定化合物 7 为松脂醇。

化合物 8: 白色粉末; ESI-MS m/z : 579 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.12 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.11 (1H, dd, $J = 9.8, 2.5$ Hz, H-6'), 6.94 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.72 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-9''), 6.61 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6''), 6.29 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 6.15 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-5'), 5.10 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-7), 4.80 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-7'), 4.35 (1H, m, H-8'), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃), 3.83 (1H, dd, $J = 12.0, 2.6$ Hz, H-9'a), 3.77 (1H, dd, $J = 12.0, 2.6$ Hz, H-9'b), 3.74 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.68 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.54 (1H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9''), 3.44 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-9), 2.81 (1H, m, H-8), 2.58 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7''), 1.79 (1H, m, H-8''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 183.7 (C-4'), 153.9 (C-3'), 153.5 (C-3''), 150.9 (C-6'), 149.1

(C-3), 147.7 (C-4), 145.6 (C-4''), 137.4 (C-1''), 134.9 (C-1), 129.1 (C-5'), 121.4 (C-6''), 120.1 (C-6), 116.7 (C-5''), 116.1 (C-5), 114.8 (C-2''), 113.5 (C-2'), 110.9 (C-2), 85.4 (C-7'), 83.7 (C-7), 80.6 (C-8'), 62.2 (C-8, 9'), 61.9 (C-9''), 59.9 (C-9), 56.6 (C-1'), 56.4 (3-OCH₃), 56.0 (3''-OCH₃), 55.3 (3'-OCH₃), 35.4 (C-8''), 32.6 (C-7''). 以上数据与文献对照一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为欧洲赤松皮醇。

化合物 **9**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 401 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.98 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 4.71 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-7), 4.16 (1H, dd, $J = 10.2, 4.6$ Hz, H-8), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃), 3.73 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.56 (1H, dd, $J = 10.2, 4.6$ Hz, H-9a), 3.41 (1H, m, H-9'), 3.22 (1H, m, H-9b), 2.51 (1H, overlapped, H-7'), 1.69 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 149.5 (C-3'), 147.0 (C-3), 146.3 (C-4'), 145.4 (C-4), 135.2 (C-1'), 133.0 (C-1), 120.1 (C-6'), 119.0 (C-6), 116.0 (C-5'), 114.7 (C-5), 112.7 (C-2'), 111.0 (C-2), 84.8 (C-8), 70.9 (C-7), 60.2 (C-9), 60.1 (C-9'), 55.6 (3-OCH₃), 55.4 (3'-OCH₃), 34.5 (C-8'), 31.3 (C-7'). 以上数据与文献对照一致^[21], 故鉴定化合物 **9** 为 4,7,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素。

化合物 **10**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 383 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.91 (1H, s, H-2), 6.75 (2H, brs, H-5, 6), 6.69 (1H, s, H-6'), 6.68 (1H, s, H-2'), 5.40 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-7), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.69 (1H, m, H-9a), 3.60 (1H, m, H-9b), 3.41 (1H, overlapped, H-8), 3.41 (1H, m, H-9'), 2.51 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7'), 1.69 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.6 (C-3), 146.5 (C-4'), 145.5 (C-4), 143.3 (C-3'), 135.0 (C-1'), 132.4 (C-1), 129.1 (C-5'), 118.5 (C-6), 116.5 (C-6'), 115.3 (C-5), 112.4 (C-2'), 110.3 (C-2), 86.9 (C-7), 63.0 (C-9), 60.2 (C-9'), 55.7 (3'-OCH₃), 55.6 (3-OCH₃), 53.3 (C-8), 34.7 (C-8'), 31.5 (C-7'). 以上数据与文献对照一致^[22], 故鉴定化合物 **10** 为二氢去氢二松柏醇。

化合物 **11**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 183 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.83 (1H, d, $J =$

7.9 Hz, H-5), 6.70 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.68 (1H, dd, $J = 7.9, 1.7$ Hz, H-6), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.68 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9), 2.64 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7), 1.87 (2H, m, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 146.4 (C-3), 143.7 (C-4), 133.7 (C-1), 120.9 (C-6), 114.3 (C-5), 111.0 (C-2), 62.3 (C-9), 55.9 (3-OCH₃), 34.5 (C-8)。以上数据与文献对照一致^[23], 故鉴定化合物 **11** 为二氢松柏醇。

化合物 **12**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 10.37 (1H, s, 4'-OH), 7.93 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.8 (C-4), 164.2 (C-2), 163.8 (C-7), 161.5 (C-9), 161.2 (C-4'), 128.5 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 102.9 (C-3), 98.8 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献对照一致^[24], 故鉴定化合物 **12** 为芹菜素。

化合物 **13**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 303 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 9.58 (1H, s, 3-OH), 9.35 (2H, s, 3', 4'-OH), 7.68 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.8 (C-4), 163.9 (C-7), 160.7 (C-9), 156.1 (C-5), 147.7 (C-4'), 146.8 (C-2), 145.1 (C-3'), 135.7 (C-3), 121.9 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.6 (C-2', 5'), 103.0 (C-10), 98.2 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据与文献对照一致^[25], 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素。

化合物 **14**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 10.01 (1H, s, 4'-OH), 7.56 (1H, s, H-2'), 7.55 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.91 (1H, s, H-8), 6.52 (1H, s, H-6), 6.20 (1H, s, H-3), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.3 (C-4), 164.6 (C-7), 164.1 (C-2), 161.9 (C-9), 157.8 (C-5), 151.2 (C-3'), 148.5 (C-4'), 121.9 (C-1'), 120.8 (C-6'), 116.2 (C-5'), 110.6 (C-2'), 104.2 (C-10), 103.7 (C-3), 99.3 (C-6), 94.5 (C-8), 56.4 (3'-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[26], 故鉴定化合物 **14** 为 3'-甲氧基木犀草素。

化合物 **15**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 273 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.31 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.89 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 5.88 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.33 (1H, dd, $J=13.0, 3.0$ Hz, H-2), 3.11 (1H, dd, $J=17.0, 13.0$ Hz, H-3a), 2.69 (1H, dd, $J=17.0, 3.0$ Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 197.8 (C-4), 168.6 (C-7), 165.5 (C-5), 164.9 (C-9), 159.1 (C-4'), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 103.3 (C-10), 97.1 (C-6), 96.2 (C-8), 80.5 (C-2), 44.1 (C-3)。以上数据与文献对照一致^[27], 故鉴定化合物 **15** 为柚皮素。

化合物 **16**: 白色粉末; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 11.91 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 9.56 (1H, s, 4'-OH), 7.30 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.91 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 5.85 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.76 (1H, d, $J=6.2$ Hz, 3-OH), 5.04 (1H, d, $J=11.5$ Hz), 4.58 (1H, dd, $J=11.5, 6.2$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 198.0 (C-4), 166.8 (C-7), 163.3 (C-5), 162.6 (C-9), 157.8 (C-4'), 129.5 (C-1'), 127.6 (C-2', 6'), 114.9 (C-3', 5'), 100.5 (C-10), 96.0 (C-6), 95.0 (C-8), 82.9 (C-2), 71.4 (C-3)。以上数据与文献对照一致^[28], 故鉴定化合物 **16** 为二氢山柰酚。

化合物 **17**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 287 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.30 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3', 5'), 5.94 (1H, s, H-8), 5.31 (1H, dd, $J=13.0, 3.0$ Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, $J=17.2, 13.0$ Hz, H-3a), 2.68 (1H, dd, $J=17.2, 3.0$ Hz, H-3b), 1.95 (3H, s, 6- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 197.9 (C-4), 166.2 (C-7), 162.6 (C-5), 162.4 (C-9), 159.0 (C-4'), 131.3 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 105.3 (C-6), 103.1 (C-10), 95.2 (C-8), 80.5 (C-2), 44.1 (C-3), 6.94 (6- CH_3)。以上数据与文献对照一致^[29], 故鉴定化合物 **17** 为 8-去甲杜鹃素。

化合物 **18**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 579 $[M-H]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.06 (1H, s, 5-OH), 12.92 (1H, s, 5''-OH), 10.89 (1H, s, 7''-OH), 8.23 (1H, dd, $J=8.8, 2.0$ Hz, H-6'), 8.08 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.60 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2''', 6'''), 7.37 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5'), 7.02 (1H, s, H-3), 6.94 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 6.91 (1H, s, H-3''),

6.81 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.42 (1H, s, H-6''), 6.36 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.83 (3H, s, 7- OCH_3), 3.79 (3H, s, 4'- OCH_3), 3.76 (3H, s, 4'''- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 182.1 (C-4''), 182.0 (C-4), 165.2 (C-7), 163.6 (C-2), 163.1 (C-2''), 162.2 (C-4'''), 161.9 (C-7'''), 161.1 (C-5), 160.6 (C-4', 5''), 157.4 (C-9), 154.4 (C-9''), 130.9 (C-2'), 128.4 (C-6'), 127.8 (C-2''', 6'''), 122.8 (C-1'''), 122.4 (C-1'), 121.7 (C-3''), 114.6 (C-3''', 5'''), 111.8 (C-5'), 104.8 (C-10), 103.9 (C-3), 103.7 (C-8''), 103.6 (C-10''), 103.2 (C-3''), 98.7 (C-6''), 98.2 (C-6), 92.7 (C-8), 56.1 (7- OCH_3), 55.9 (4'- OCH_3), 55.5 (4'''- OCH_3)。以上数据与文献对照一致^[14], 故鉴定化合物 **18** 为金松双黄酮。

化合物 **19**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 581 $[M-H]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.07, 13.06 (各 1H, s, 5''-OH), 12.23, 12.22 (各 1H, s, 5-OH), 10.73 (1H, s, 7''-OH), 10.35 (1H, s, 4'''-OH), 7.62, 7.60 (各 1H, dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 7.53, 7.52 (各 2H, d, $J=8.3$ Hz, H-2''', 6'''), 7.52, 7.51 (各 1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.21 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5'), 6.81, 6.78 (各 2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3''', 5'''), 6.80 (各 1H, s, H-3''), 6.38 (各 1H, s, H-6''), 6.22, 6.19 (各 1H, s, H-8), 5.62, 5.59 (各 1H, dt, $J=13.3, 3.0$ Hz, H-2), 3.79 (3H, s, 7- OCH_3), 3.72, 3.71 (各 3H, s, 4'- OCH_3), 3.45, 3.41 (各 1H, dd, $J=17.0, 13.3$ Hz, H-3a), 2.78, 2.75 (各 1H, dd, $J=17.0, 3.0$ Hz, H-3b), 1.90, 1.89 (各 3H, s, 6- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 197.06 197.01 (C-4), 182.10 (C-4''), 165.18 (C-7), 163.44 (C-2''), 161.70 (C-9), 161.28, 161.26 (C-7'''), 161.13 (C-4'''), 160.37 (C-5''), 159.45 (C-5), 157.65, 157.61 (C-4'), 154.21, 154.19 (C-9''), 131.57, 131.09 (C-2'), 130.17, 129.96 (C-1'), 128.21, 128.14 (C-2''', 6'''), 128.14, 127.99 (C-6'), 121.21, 121.20 (C-1'''), 120.80, 120.76 (C-3'), 115.84 (C-3''', 5'''), 111.10, 111.03 (C-5'), 104.43, 104.40 (C-8''), 104.11, 104.10 (C-6), 103.54 (C-10''), 102.40 (C-3''), 102.24, 102.21 (C-10), 98.51, 98.48 (C-6''), 91.18, 91.11 (C-8), 78.66, 78.56 (C-2), 56.09, 56.08 (7- OCH_3), 55.55, 55.54 (4'- OCH_3), 42.47, 42.02 (C-3), 6.94 (6- CH_3)。以上数据与文献对照一致^[30], 故鉴定化合物 **19** 为 2,3-二氢-6-甲基银杏素。

化合物 **20**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 1163 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.05 (2H, s,

5''-OH, A₂和A₄环), 13.02 (2H, s, 5-OH, A₁和A₃环), 8.08 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2', B₁和B₃环), 7.65 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''', B₂环), 7.64 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, H-6''', B₂环), 7.62 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''', B₄环), 7.61 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6''', B₄环), 7.50 (2H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, H-6', B₁和B₃环), 7.37 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5''', B₂环), 7.21 (2H, overlapped, d, $J = 8.8$ Hz, H-5', B₁和B₃环), 7.21 (1H, overlapped, H-5''', B₄环), 6.90 (2H, s, H-8, A₁和A₃环), 6.89 (2H, s, H-3'', C₂和C₄环), 6.38 (2H, s, H-8'', A₂和A₄环), 5.62 (2H, dt, $J = 13.2, 3.3$ Hz, H-2, C₁和C₃环), 3.83 (3H, s, 7''-OCH₃, A₂环), 3.81 (3H, s, 7''-OCH₃, A₄环), 3.71 (6H, s, 4'-OCH₃, B₁和B₃环), 3.44 (1H, dd, $J = 17.0, 13.3$ Hz, H-3a, C₁环), 3.41 (1H, dd, $J = 17.0, 13.3$ Hz, H-3a, C₃环), 2.80 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3b, C₁环), 2.77 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3b, C₃环), 2.09 (6H, s, 6''-CH₃, A₂和A₄环); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 197.0 (C-4, C₃环), 196.9 (C-4, C₁环), 182.1 (C-4'', C₂环), 182.0 (C-4'', C₄环), 167.4 (C-7'', A₂和A₄环), 165.2 (C-2'', C₂和C₄环), 163.6 (C-5'', A₄环), 163.2 (C-5, A₁和A₃环), 163.1 (C-4''', B₂和B₄环), 163.0 (C-7, A₁和A₃环), 162.9 (C-8''a, A₂和A₄环), 161.1 (C-5'', A₂环), 160.4 (C-4', B₁环), 157.6 (C-4', B₃环), 154.2 (C-8a, A₁和A₃环), 131.5 (C-2', B₁环), 131.1 (C-2', B₃环), 130.0 (C-1', B₁和B₃环), 128.4 (C-2''', B₂环), 128.2 (C-6''', B₂环), 128.1 (overlapped, C-2''', B₄环), 128.1 (overlapped, C-6', B₁环), 128.0 (C-6''', B₄环), 127.9 (C-6', B₃环), 122.8 (overlapped, C-1''', B₂和B₄环), 122.8 (overlapped, C-3', B₁和B₃环), 122.4 (C-3''', B₂和B₄环), 114.5 (C-5''', B₂和B₄环), 111.1 (C-5', B₁和B₃环), 104.8 (C-6, A₁和A₃环), 104.4 (C-4a, C₁和C₃环), 103.9 (C-6'', A₂环), 103.7 (C-6'', A₄环), 103.6 (C-3'', C₂和C₄环), 103.1 (C-4''a, C₂和C₄环), 99.7 (C-8, A₃环), 98.7 (C-8, A₁环), 92.7 (C-8'', A₂和A₄环), 78.6 (C-2, C₁和C₃环), 55.9 (7''-OCH₃, A₂和A₄环), 55.6 (4'-OCH₃, B₁和B₃环), 42.3 (C-3, C₃环), 42.0 (C-3, C₁环), 6.8 (6''-CH₃, A₂和A₄环)。以上数据与文献对照一致^[31], 故鉴定化合物 **20** 为台湾三尖杉高黄酮 C。

化合物 **21**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 197 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.83 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.70 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.68 (1H,

dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.83 (1H, q, $J = 6.2$ Hz, H-9), 2.69 (1H, m, H-7a), 2.60 (1H, m, H-7b), 1.74 (2H, m, H-8), 1.22 (2H, d, $J = 6.2$ Hz, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 146.5 (C-3), 143.8 (C-4), 134.1 (C-1), 121.0 (C-6), 114.4 (C-5), 111.1 (C-2), 67.7 (C-9), 56.0 (-OCH₃), 41.2 (C-8), 32.0 (C-7), 23.8 (C-10)。以上数据与文献对照一致^[32], 故鉴定化合物 **21** 为4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丁醇。

化合物 **22**: 白色粉末; ESI-MS m/z 167 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.07 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 3.81 (1H, m, H-9), 2.64 (2H, m, H-7), 1.73 (2H, m, H-8), 1.22 (2H, d, $J = 6.2$ Hz, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 153.7 (C-4), 134.4 (C-1), 129.6 (C-2, 6), 115.4 (C-3, 5), 67.7 (C-9), 41.2 (C-8), 31.4 (C-7), 23.8 (C-10)。以上数据与文献对照一致^[33], 故鉴定化合物 **22** 为杜鹃醇。

化合物 **23**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 187 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.04 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.74 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 2.83 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-8), 2.73 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7), 2.14 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 208.9 (C-9), 154.1 (C-4), 133.1 (C-1), 129.5 (C-2, 6), 115.5 (C-3, 5), 45.6 (C-8), 30.3 (C-10), 29.0 (C-7)。以上数据与文献对照一致^[34], 故鉴定化合物 **23** 为覆盆子酮。

化合物 **24**: 白色粉末; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.57 (1H, s, 4-OH), 9.21 (2H, s, 3, 5-OH), 7.41 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.96 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, 反式烯式H- β), 6.83 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, 反式烯式H- α), 6.78 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 6), 6.15 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 158.9 (C-3, 5), 157.6 (C-4'), 139.7 (C-1), 128.2 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 128.5 (C- β), 126.1 (C- α), 115.9 (C-3', 5'), 104.8 (C-2, 6), 102.2 (C-4)。以上数据与文献对照一致^[35], 故鉴定化合物 **24** 为反式白藜芦醇。

化合物 **25**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 153 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 10.74 (1H, brs, -COOH), 8.19 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.58 (1H, ddd, $J = 8.0, 8.0, 2.0$ Hz, H-4), 7.15 (1H, td, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-5), 7.07 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3), 4.09

(3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 165.4 (C = O), 158.2 (C-2), 135.2 (C-4), 134.0 (C-6), 122.4 (C-5), 117.8 (C-1), 111.8 (C-3), 56.8 (-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[36], 故鉴定化合物 **25** 为邻甲氧基苯甲酸。

化合物 **26**: 无色针状结晶 (二氯甲烷); ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.97 (1H, brs, -COOH), 7.96 (2H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-2, 6), 7.63 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-4), 7.51 (2H, t, *J* = 8.0 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.3 (-COOH), 132.9 (C-4), 130.8 (C-1), 129.3 (C-2, 6), 128.6 (C-3, 5)。以上数据与文献对照一致^[36], 故鉴定化合物 **26** 为苯甲酸。

4 讨论

本研究从高山三尖杉枝叶的75%乙醇水提取物中分离鉴定了26个化合物, 其中, 化合物**5~8**、**11**、**21~26**为首次从三尖杉属植物中分离得到, 化合物**1~4**、**9**、**10**、**13**、**14**、**18~20**为首次从该植物中分离得到。据文献报道, 三尖杉属植物所含有的去甲络石苷元(**3**)等木脂素类化合物及槲皮素(**13**)等黄酮类化合物具有抗氧化活性^[7,37], 此外, 含有的黄酮类化合物也具有较强的抗肿瘤细胞增殖活性^[3]。本实验结果不仅丰富了三尖杉属植物的化学成分, 而且为其生物活性等方面的进一步研究奠定了物质基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 张云梅. 滇产药用植物贡山三尖杉和西双版纳粗榧的活性成分研究 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2014.
- [2] 郎学东. 三尖杉属系统分类学研究 [D]. 昆明: 云南大学, 2013.
- [3] 梅文莉, 吴娇, 戴好富. 三尖杉属植物化学成分与药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2006, 37(3): 452-458.
- [4] Zhang F X, Yang T, Yang K L, et al. Cytotoxic alkaloids from the twigs and leaves of *Cephalotaxus sinensis* [J]. *Org Biomol Chem*, 2022, 21(1): 169-178.
- [5] 张鑫, 王景丽, 赵春雪, 等. 三尖杉茎叶中的二萜类化合物研究 [J]. 中草药, 2021, 52(11): 3174-3179.
- [6] Jiang C Y, Xue J J, Yuan Y Z, et al. Progress in structure, synthesis and biological activity of natural cephalotane diterpenoids [J]. *Phytochemistry*, 2021, 192: 112939.
- [7] Hao D C, Hou X D, Gu X J, et al. Ethnopharmacology, chemodiversity, and bioactivity of *Cephalotaxus* medicinal plants [J]. *Chin J Nat Med*, 2021, 19(5): 321-338.
- [8] Abdelkafi H, Nay B. Natural products from *Cephalotaxus* sp.: Chemical diversity and synthetic aspects [J]. *Nat Prod Rep*, 2012, 29(8): 845-869.
- [9] 胥彬. 高三尖杉酯碱 (Homoharringtonine) 抗癌研究新进展 [J]. 肿瘤药学, 2013, 3(3): 162-165.
- [10] Ni L, Zhong X H, Chen X J, et al. Bioactive norditerpenoids from *Cephalotaxus fortunei* var. *alpina* and *C. lanceolata* [J]. *Phytochemistry*, 2018, 151: 50-60.
- [11] Li Y Z, Wang Y T, Zhao C X, et al. Cephalotaxine-type alkaloids with antiproliferation effects from the branches and leaves of *Cephalotaxus fortunei* var. *alpina* [J]. *Fitoterapia*, 2021, 155: 105037.
- [12] Li Y Z, Wang Y T, Shao Z X, et al. Diterpenoids from *Cephalotaxus fortunei* var. *alpina* and their cytotoxic activity [J]. *Bioorg Chem*, 2020, 103: 104226.
- [13] 王丽莉, 孔维雪, 原忠. 北沙参中的新 8-*O*-4'型异木脂素 [J]. 药学学报, 2008, 43(10): 1036-1039.
- [14] 周蕙祯, 汤良杰, 龚宇, 等. 瑞香狼毒花化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2020, 51(9): 2395-2401.
- [15] Jang S W, Suh W S, Kim C S, et al. A new phenolic glycoside from *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* twigs [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(11): 1943-1951.
- [16] 付朝晖, 张玉梅, 谭宁华, 等. 云南油杉的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(2): 257-261.
- [17] 赵春超, 邵建华, 李锐. 凤眼草化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(17): 2197-2199.
- [18] 杜晓英, 王璐丰, 李有志, 等. 狭叶金粟兰地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(1): 42-46.
- [19] In S J, Seo K H, Song N Y, et al. Lignans and neolignans from the stems of *Viburnum erosum* and their neuroprotective and anti-inflammatory activity [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(1): 26-34.
- [20] 陈佳宝, 刘佳宝, 崔保松, 等. 南五味子根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(2): 178-184.
- [21] 杨桎楠, 黄小英, 王尉, 等. 牛蒡子中一个新木脂素类化合物 [J]. 药学学报, 2017, 52(5): 779-784.
- [22] Zhu C C, Jing L, Yu N J, et al. A new lignan and active compounds inhibiting NF-κB signaling pathway from *Caulis trachelospermi* [J]. *Acta Pharm Sin B*, 2013, 3(2): 109-112.
- [23] 张雪, 高昊, 王乃利, 等. 金钗石斛中的酚性成分 [J]. 中草药, 2006, 37(5): 652-655.
- [24] 刘艳, 王彦夫, 杨诗惠, 等. 洋金花中化学成分的分离鉴定 [J]. 世界中医药, 2022, 17(3): 359-364.
- [25] 程永现, 周俊, 谭宁华. 云南拟单性木兰的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 352-356.
- [26] 陈广通, 高慧媛, 郑健, 等. 留兰香活性部位化学成分的研究 III [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(7): 560-562.

- [27] 毕丹, 孙云波, 宋联强, 等. 连花清瘟胶囊化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2018, 49(4): 795-800.
- [28] Wang X W, Mao Y, Wang N L, *et al.* A new phloroglucinol diglycoside derivative from *Hypericum japonicum* Thunb [J]. *Molecules*, 2008, 13(11): 2796-2803.
- [29] 李干鹏, 罗阳, 李尚秀, 等. 小叶杜鹃花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(12): 1668-1672.
- [30] Takahashi K, Sasaki H, Miki K, *et al.* New biflavonoids from *Cephalotaxus harringtonia* var. *fastigiata* (Cephalotaxaceae) [J]. *Heterocycles*, 2008, 75(4): 939.
- [31] Wang L W, Su H J, Yang S Z, *et al.* New alkaloids and a tetraflavonoid from *Cephalotaxus wilsoniana* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(7): 1182-1185.
- [32] Kiuchi F, Shibuya M, Sankawa U. Inhibitors of prostaglandin biosynthesis from *Alpinia officinarum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(6): 2279-2282.
- [33] 吕静, 贾凌云, 袁久志, 等. 红松松针化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(1): 21-24.
- [34] 曲扬, 刘超, 任欣宇, 等. 黄丝郁金的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2013, 44(3): 207-209.
- [35] 赫军, 羨冀, 宋莹莹, 等. 白芷的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(8): 636-638.
- [36] 张中奇, 郑彩娟, 陈光英, 等. 海南天料木茎化学成分和抗菌活性的研究 [J]. 中成药, 2015, 37(10): 2203-2208.
- [37] 刘胜兰, 曾艳波, 韩壮, 等. 海南粗榧中的木脂素及其抗氧化活性 [J]. 河南大学学报: 医学版, 2008, 27(3): 29-31.

[责任编辑 王文倩]