

岩生翠柏枝叶化学成分的研究

宁德生, 邹芷琪, 符毓夏, 李连春, 刘 演, 黄俞淞, 潘争红*
(广西植物研究所, 广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西 桂林 541006)

摘要: **目的** 研究岩生翠柏 *Calocedrus rupestris* 枝叶的化学成分。**方法** 岩生翠柏枝叶 95% 乙醇提取物采用硅胶、TLC、HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 pinusolidic acid (1)、isocupressic acid (2)、isoagatholal (3)、16-hydroxy-8 (17), 13-labdadien-15, 16-olid-19-oic acid (4)、15-hydroxypinusolidic acid (5)、8 (17), 13-ent-labdadien-15→16-lactone-19-oic acid (6)、cupressuflavone (7)、amentoflavone (8)、sequoiavone (9)、taiwaniaflavone (10)、hinokiflavone (11)。**结论** 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 岩生翠柏; 枝; 叶; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2019)09-2131-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2019.09.023

Chemical constituents from the twigs and leaves of *Calocedrus rupestris*

NING De-sheng, ZOU Zhi-qi, FU Yu-xia, LI Lian-chun, LIU Yan, HUANG Yu-song, PAN Zheng-hong*
(Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from the twigs and leaves of *Calocedrus rupestris*. **METHODS** The 95% ethanol extract from the twigs and leaves of *Calocedrus rupestris* was isolated and purified by silica, TLC and HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Eleven compounds were isolated and identified as pinusolidic acid (1), isocupressic acid (2), isoagatholal (3), 16-hydroxy-8 (17), 13-labdadien-15, 16-olid-19-oic acid (4), 15-hydroxypinusolidic acid (5), 8 (17), 13-ent-labdadien-15→16-lactone-19-oic acid (6), cupressuflavone (7), amentoflavone (8), sequoiavone (9), taiwaniaflavone (10), hinokiflavone (11). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Calocedrus rupestris*; twigs; leaves; chemical constituents; isolation and identification

岩生翠柏 *Calocedrus rupestris* 为柏科翠柏属植物, 为中国新记录种, 零星分布于广西北部 and 西北部的石灰岩地区, 由于人类活动对石灰地区的破坏, 该植物在广西已列为濒危植物^[1], 据研究报道, 翠柏属植物主要含有萜类、木脂素等成分^[2-4], 具有抗菌、抗炎、抗氧化、细胞毒等活性^[4-7]。然而对该植物的化学成分研究, 目前鲜有

报导。为此, 本课题组对岩生翠柏枝叶开展化学成分研究, 从中分离得到 11 个化合物, 且均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

Shimadzu LC/MS-IT-TOF 质谱仪和 LC-6AD 制备液相 (日本岛津公司); 布鲁克 AVANCE III 500 MHz 核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司); 柱

收稿日期: 2018-08-27

基金项目: 广西植物研究所科学研究资助项目 (17009); 广西功能物质研究与利用重点实验室主任基金资助项目 (ZRJJ2016-16, ZRJJ2017-3); 广西科技重大专项资助项目 (桂科 AA18118015-4)

作者简介: 宁德生 (1982—), 男, 助理研究员, 研究方向为天然产物开发与利用。Tel: (0773) 3550067, E-mail: 65392586@qq.commail

* 通信作者: 潘争红 (1979—), 男, 研究员, 研究方向为天然产物化学。Tel: (0773) 3550067, E-mail: pan7260@126.com

层析分离填料硅胶(100~200目,青岛海洋化工厂);MCI gel(日本三菱化学公司);岛津PCR-ODS(50 mm×250 mm, 15 μm, 日本岛津公司)。乙腈[色谱纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司];乙醇、石油醚、乙酸乙酯、氯仿、甲醇(分析纯,西陇化工股份有限公司)。

岩生翠柏枝叶采集于广西环江县,经广西植物研究所刘演研究员鉴定为翠柏属植物岩生翠柏 *Calocedrus rupestris* 的枝叶。

2 提取与分离

岩生翠柏枝叶 10 kg,阴干后粉碎,加入 95%乙醇 50 L,在室温下浸提 24 h,过滤,滤渣再重复上述操作 2 次,合并 3 次提取液,减压回收溶剂得到浸膏 950 g。取 900 g 浸膏用水分散后,依次用石油醚、乙酸乙酯萃取 3 次,每次萃取溶剂为 2 L,回收溶剂后,分别得到石油醚部位 168 g、乙酸乙酯部位 284 g。

取石油醚部位 160 g,注入硅胶层析柱,以石油醚-乙酸乙酯(1:0~1:1)梯度洗脱,根据 TLC 检测结果进行合并,得 6 个组分 A-F, E 组分采用 MCI 柱层析纯化,甲醇 70%~100%梯度洗脱,分别得 4 个部位 E1-4。部位 E1(0~40 min, 50%~70%乙腈,乙腈-水)、E3(0~40 min, 70%~75%乙腈,乙腈-水)分别经 HPLC 制备得化合物 4(5.4 mg)、5(9.5 mg)、6(12.3 mg)、1(12.3 mg)、2(6.7 mg)、3(8.8 mg)。

取乙酸乙酯部位 260 g,注入硅胶层析柱,以氯仿-甲醇(100:1~1:1)梯度洗脱,根据 TLC 检测结果进行合并,得 6 个组分 Fr. 1-6, Fr. 6 经硅胶柱层析(氯仿-甲醇 9:1)与 HPLC(0~40 min, 45%~65%乙腈,乙腈-水)纯化得化合物 7(6.3 mg)、8(5.8 mg)、9(8.4 mg)、10(2.7 mg)、11(2.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1:白色粉末。由 HR-ESI-MS m/z : 331.2 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{20}H_{28}O_4$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.18(1H, s, H-14), 4.88(1H, brs, H-17a), 4.79(2H, s, H-15a and 15b), 4.60(1H, br s, H-17b), 1.24(3H, s, H-18), 0.60(3H, s, H-20); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.9(C-1), 19.7(C-2), 38.4(C-3), 44.0(C-4), 56.0(C-5), 25.8(C-6), 37.7(C-7), 147.2(C-8), 55.4(C-9), 40.3(C-10), 21.6(C-11), 28.8(C-12), 144.4(C-13), 134.2(C-14), 70.2

(C-15), 174.6(C-16), 106.6(C-17), 28.8(C-18), 183.6(C-19), 12.6(C-20)。以上数据与文献[7]一致,故鉴定为 pinusolidic acid。

化合物 2:白色粉末。由 HR-ESI-MS m/z : 343.2 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{20}H_{32}O_3$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.36(1H, t, $J=7.0$ Hz, H-14), 4.85(1H, brs, H-17a), 4.52(1H, brs, H-17b), 4.14(2H, d, $J=5.5$ Hz, H-15), 1.66(3H, s, H-16), 1.22(3H, s, H-20), 0.59(3H, s, H-18); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 39.2(C-1), 20.0(C-2), 38.1(C-3), 44.2(C-4), 56.3(C-5), 26.2(C-6), 38.5(C-7), 148.1(C-8), 55.6(C-9), 40.5(C-10), 22.0(C-11), 38.8(C-12), 140.4(C-13), 122.9(C-14), 59.3(C-15), 16.4(C-16), 106.5(C-17), 29.1(C-18), 182.8(C-19), 12.9(C-20)。以上数据与文献[8]一致,故鉴定为 isocupressic acid。

化合物 3:白色粉末。由 HR-ESI-MS m/z : 303.3 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{20}H_{32}O_2$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.37(1H, t, $J=5.5$ Hz, H-14), 4.89(1H, s, H-17a), 4.56(1H, s, H-17b), 4.13(2H, d, $J=7.0$ Hz, H-15), 1.63(3H, s, H-16), 1.02(3H, s, H-18), 0.56(3H, s, H-20); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.4(C-1), 19.2(C-2), 38.4(C-3), 48.6(C-4), 54.8(C-5), 21.9(C-6), 34.3(C-7), 147.3(C-8), 56.0(C-9), 40.0(C-10), 24.0(C-11), 38.3(C-12), 139.7(C-13), 123.3(C-14), 59.1(C-15), 16.3(C-16), 107.3(C-17), 24.3(C-18), 206.0(C-19), 13.5(C-20)。以上数据与文献[9]一致,故鉴定为 isoagatholal。

化合物 4:白色粉末。由 HR-ESI-MS m/z : 347.1 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{20}H_{28}O_5$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.99(1H, s, H-16), 5.84(1H, s, H-14), 4.88(1H, s, H-17a), 4.50(1H, s, H-17b), 1.23(1H, s, H-18), 0.61(1H, s, H-20); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 39.2(C-1), 19.9(C-2), 37.9(C-3), 44.2(C-4), 56.2(C-5), 26.1(C-6), 38.6(C-7), 147.3(C-8), 55.7(C-9), 40.6(C-10), 21.1(C-11), 26.9(C-12), 171.0(C-13), 116.9(C-14), 171.0(C-15), 99.6(C-16), 106.8(C-17), 29.1(C-18), 183.4(C-19), 12.8(C-20)。以上数据与文献[10]一致,故鉴定为 16-hydroxy-8(17), 13-labdadien-15, 16-

olid-19-oic acid。

化合物 **5**: 白色粉末。由 HR-ESI-MS m/z : 347.2 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{20}H_{28}O_5$ 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.85 (1H, brs, H-14), 6.11 (1H, brs, H-15), 4.88 (1H, brs H-17a), 4.56 (1H, brs, H-17b), 1.24 (3H, s, H-18), 0.60 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 39.2 (C-1), 19.9 (C-2), 37.9 (C-3), 44.2 (C-4), 56.2 (C-5), 26.1 (C-6), 38.6 (C-7), 147.4 (C-8), 55.7 (C-9), 40.5 (C-10), 21.8 (C-11), 24.5 (C-12), 138.4 (C-13), 143.5 (C-14), 97.0 (C-15), 172.1 (C-16), 106.8 (C-17), 29.0 (C-18), 183.5 (C-19), 12.8 (C-20)。以上数据与文献 [10] 一致, 故鉴定为 15-hydroxypinusolidic acid。

化合物 **6**: 黄色油。由 HR-ESI-MS m/z : 333.2 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{20}H_{28}O_4$ 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.12 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-14), 4.89 (1H, br s H-17a), 4.77 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-15), 4.59 (1H, brs, H-17b), 1.24 (3H, s, H-18), 0.60 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 39.2 (C-1), 19.9 (C-2), 38.0 (C-3), 44.3 (C-4), 56.3 (C-5), 26.1 (C-6), 38.7 (C-7), 147.5 (C-8), 55.8 (C-9), 40.6 (C-10), 21.9 (C-11), 24.7 (C-12), 134.9 (C-13), 144.1 (C-14), 70.3 (C-15), 174.5 (C-16), 106.9 (C-17), 29.1 (C-18), 183.9 (C-19), 12.9 (C-20)。以上数据与文献 [11] 一致, 故鉴定为 8 (17), 13-ent-labdadien-15 $\rightarrow$ 16-lactone-19-oic acid。

化合物 **7**: 黄色粉末。由 HR-ESI-MS m/z : 537.5 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{30}H_{18}O_{10}$ 1H -NMR (500 MHz, DMSO) δ : 13.16 (2H, s, 5, 5''-OH), 10.34 (2H, s, 4, 4'''-OH), 7.47 (4H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6', 2'', 6''), 6.78 (2H, s, H-6, 6''), 6.73 (4H, d, $J=8.0$ Hz, H-3', 5', 3'', 5''), 6.43 (2H, s, H-3, 3''); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO) δ : 163.5 (C-2, 2''), 102.6 (C-3 3''), 182.1 (C-4, 4''), 161.1 (C-5, 5''), 98.9 (C-6, 6''), 162.7 (C-7, 7''), 98.9 (C-8, 8''), 154.8 (C-9, 9''), 103.6 (C-10, 10''), 121.3 (C-1', 1''), 127.9 (C-2', 6', 2'', 6''), 115.8 (C-3', 5', 3'', 5''), 161.1 (C-4, 4'')。以上数据与文献 [12] 一致, 故鉴定为 cupressuflavone。

化合物 **8**: 黄色粉末。由 HR-ESI-MS m/z :

537.5 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{30}H_{18}O_{10}$ 1H -NMR (500 MHz, DMSO) δ : 13.10 (1H, brs, 5''-OH), 12.93 (1H, brs, 5-OH), 8.00 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.96 (1H, dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 7.55 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2'', 6''), 7.11 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.73 (1H, s, H-3''), 6.70 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3'', 5''), 6.44 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.36 (1H, s, H-6''), 6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO) δ : 164.3 (C-2), 102.8 (C-3), 182.0 (C-4), 161.2 (C-5), 99.1 (C-6), 163.9 (C-7), 94.3 (C-8), 157.6 (C-9), 103.9 (C-10), 127.9 (C-1'), 116.3 (C-2'), 120.9 (C-3'), 160.3 (C-4'), 121.7 (C-5'), 131.6 (C-6'), 164.2 (C-2''), 102.7 (C-3''), 182.3 (C-4''), 160.8 (C-5''), 99.2 (C-6''), 161.6 (C-7''), 103.6 (C-8''), 154.8 (C-9''), 103.9 (C-10''), 120.7 (C-1'''), 128.4 (C-2''', 6'''), 116.0 (C-3''', 5'''), 161.2 (C-4''')。以上数据与文献 [13] 一致, 故鉴定为 amentoflavone。

化合物 **9**: 黄色粉末。由 HR-ESI-MS m/z : 551.4 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{31}H_{20}O_{10}$ 1H -NMR (500 MHz, DMSO) δ : 13.10 (1H, s, 5''-OH), 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.30 (1H, s, 4'-OH), 8.05 (1H, m, H-2'), 8.02 (1H, m, H-6'), 7.56 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2'', 6''), 7.12 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.90 (1H, s, H-2), 6.78 (1H, s, H-3''), 6.74 (1H, s, H-8), 6.70 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3'', 5''), 6.37 (1H, s, H-6''), 6.34 (1H, d, $J=1.0$ Hz, H-6), 3.81 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO) δ : 164.2 (C-2), 103.1 (C-3), 181.9 (C-4), 161.0 (C-5), 98.1 (C-6), 165.2 (C-7), 92.7 (C-8), 157.4 (C-9), 104.7 (C-10), 120.6 (C-1'), 131.5 (C-2'), 120.4 (C-3'), 160.2 (C-4'), 116.5 (C-5'), 127.9 (C-6'), 163.7 (C-2''), 102.6 (C-3''), 182.1 (C-4''), 160.6 (C-5''), 98.9 (C-6''), 162.2 (C-7''), 104.3 (C-8''), 154.6 (C-9''), 103.5 (C-10''), 121.5 (C-1'''), 128.2 (C-2''', 6'''), 115.8 (C-3''', 5'''), 161.2 (C-4'''), 56.1 (7-OCH₃)。以上数据与文献 [14] 一致, 故鉴定为 sequoiavone。

化合物 **10**: 黄色粉末。由 HR-ESI-MS m/z : 537.1 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{30}H_{18}O_{10}$ 1H -NMR (500 MHz, DMSO) δ : 7.91 (1H, dd, $J=1.5, 8.5$ Hz, H-6''), 7.79 (1H, br s, H-2''), 7.32 (2H, d,

$J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.97 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'''), 6.73 (1H, s, H-3''), 6.68 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, s, H-8), 4.44 (1H, s, H-8''), 6.24 (1H, s, H-6), 6.17 (1H, s, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO) δ : 162.3 (C-2), 115.5 (C-3), 180.8 (C-4), 161.7 (C-5), 98.9 (C-6), 164.4 (C-7), 93.7 (C-8), 157.3 (C-9), 103.3 (C-10), 123.0 (C-1'), 130.5 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 159.5 (C-4'), 163.5 (C-2''), 103.0 (C-3''), 181.7 (C-4''), 161.5 (C-5''), 98.9 (C-6''), 164.2 (C-7''), 94.1 (C-8''), 157.3 (C-9''), 103.8 (C-10''), 121.3 (C-1'''), 131.0 (C-2'''), 120.9 (C-3'''), 159.7 (C-4'''), 116.3 (C-5'''), 128.2 (C-6'''). 以上数据与文献 [15] 一致, 故鉴定为 taiwaniaflavone。

化合物 **11**: 黄色粉末。由 HR-ESI-MS m/z : 537.1 [M-H]⁻, 分子式 C₃₀H₁₈O₁₀。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO) δ : 8.01 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.96 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2''', 6'''), 7.03 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.94 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 6.86 (1H, s, H-3), 6.85 (1H, s, H-3''), 6.72 (1H, s, H-8''), 6.49 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO) δ : 163.2 (C-2), 103.8 (C-3), 181.8 (C-4), 161.5 (C-5), 99.0 (C-6), 164.3 (C-7), 94.1 (C-8), 157.4 (C-9), 104.0 (C-10), 124.2 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 160.7 (C-4'), 164.1 (C-2''), 102.6 (C-3''), 182.1 (C-4''), 153.1 (C-5''), 124.7 (C-6''), 153.8 (C-7''), 94.7 (C-8''), 157.4 (C-9''), 104.0 (C-10''), 121.2 (C-1'''), 128.6 (C-2''', 6'''), 116.0 (C-3''', 5'''), 161.3 (C-4'''). 以上数据与文献 [16] 一致, 故鉴定为 hinokiflavone。

4 讨论

本实验从岩生翠柏枝叶中分离并鉴定了 6 个二萜、5 个双黄酮, 而且含有量丰富, 表明两者是该植物的主要特征性成分。现代药理学研究表明, pinusolidic acid^[17]、isocupressic acid^[7]、穗花杉双黄酮^[18]、柏双黄酮^[19]、扁柏双黄酮^[20]等化合物在抗血小板活化、抗氧化、抗炎、抗肿瘤、抗辐射、神经保护等方面表现出较好的生物活性, 因此, 岩生翠柏具有较高的研究与利用价值。

参考文献:

[1] 农东新, 吴望辉, 蒋日红, 等. 广西翠柏属 (柏科) 植物小 2134

志[J]. 广西植物, 2011, 31(2): 155-159.
[2] Wu X D, Wang S Y, Wang L, *et al.* Labdane diterpenoids and lignans from *Calocedrus macrolepis*[J]. *Fitoterapia*, 2013, 85: 154-160.
[3] Hsieh C L, Tseng M H, Pan R N, *et al.* Novel terpenoids from *Calocedrus macrolepis* var. formosana [J]. *Chem Biodivers*, 2011, 8(10): 1901-1907.
[4] Hsieh C L, Tseng M H, Shao Y Y, *et al.* C35 terpenoids from the bark of *Calocedrus macrolepis* var. formosana with activity against human cancer cell lines [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69 (11): 1611-1613.
[5] Chao L K, Hua K F, Hsu H Y, *et al.* Bioactivity assay of extracts from *Calocedrus macrolepis* var. formosana bark[J]. *Biore-sour Technol*, 2006, 97(18): 2462-2465.
[6] Yen T B, Chang H T, Hsieh C C, *et al.* Antifungal properties of ethanolic extract and its active compounds from *Calocedrus macrolepis* var. formosana (Florin) heartwood [J]. *Biore-sour Technol*, 2008, 99(11): 4871-4877.
[7] 丁林芬, 吴兴德, 王双燕, 等. 翠柏二萜类成分及其抗炎活性研究[J]. 广西植物, 2017, 37(5): 642-646, 633.
[8] Carpenter C D, O'Neill T, Picot N, *et al.* Anti-mycobacterial natural products from the Canadian medicinal plant *Juniperus communis* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2012, 143(2): 695-700.
[9] Hasegawa S, Hirose Y. A diterpene glycoside and lignans from seed of *Thujopsis dolabrata* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19 (11): 2479-2481.
[10] Sa N H, Tam N T, Anh N T H, *et al.* Chemical constituents from the leaves of *Pinus dalatensis* Ferré [J]. *Nat Prod Res*, 2018, 32(3): 341-345.
[11] Waridel P, Wolfender J L, Lachavanne J B, *et al.* Ent-labdane diterpenes from the aquatic plant *Potamogeton pectinatus* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64(7): 1309-1317.
[12] 马燕燕, 伏劲松, 单晓庆, 等. 香柏的化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(1): 32-36.
[13] 卢志远, 蔡 旭, 刘加祥, 等. 龙柏的化学成分研究[J]. 云南农业大学学报 (自然科学版), 2017, 32(2): 371-375.
[14] Yang C, Wang J S, Kong L Y. Chemical constituents from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9 (3): 188-190.
[15] Kamil M, Ilyas M, Rahman W, *et al.* Taiwaniaflavone and its derivatives: a new series of biflavones from *Taiwania cryptomerioides* Hayata [J]. *J Chem Soc Perkin Transl*, 1981 (0): 553-559.
[16] Shim S Y, Lee S G, Lee M. Biflavonoids isolated from *Selaginella tamariscina* and their anti-inflammatory activities via ERK 1/2 signaling[J]. *Molecules*, 2018, 23(4): E926.
[17] Yao H O, Han B H. Pinusolidic acid: a platelet-activating factor inhibitor from *Biota orientalis*[J]. *Planta Med*, 1998, 64 (1): 72-74.
[18] 张 震, 王 峰. 穗花杉双黄酮的生物活性研究进展[J]. 中国新药杂志, 2013, 22(23): 2775-2778.
[19] Al-Sayed E, Gad H A, El-Shazly M, *et al.* Anti-inflammatory

and analgesic activities of cupressuflavone from *Cupressus macrocarpa*: impact on pro-inflammatory mediators [J]. *Drug Dev Res*, 2018, 79(1): 22-28.

[20] 王刚, 才谦, 李三华, 等. 石上柏双黄酮类和酚酸类成分体外抗氧化和抗肿瘤活性研究[J]. 辽宁中医药大学学报, 2018, 20(7): 5-8.

新疆阿魏内生菌 *Alternaria* sp. TA26-16 化学成分的研究

蒋瑞娟^{1,2}, 宋骏¹, 何权^{1,2}, 徐建国¹, 朱军^{1,2}, 斯建勇³, 李晓瑾^{1,2*}

(1. 新疆维吾尔自治区中药民族药研究所, 国家中医药管理局新疆中药民族药资源重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830002; 2. 新疆农业大学农学院, 新疆乌鲁木齐 830052; 3. 中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所, 中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室, 北京 100193)

摘要: **目的** 研究新疆阿魏内生菌 *Alternaria* sp. TA26-16 的化学成分。**方法** 该真菌固体发酵物的甲醇提取物采用硅胶、凝胶和制备高效液相进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为麦角甾-4, 6, 8 (14), 22*E*-四烯-3-酮 (1)、邻苯二甲酸二异丁酯 (2)、油酸 (3)、对甲基苯甲醛 (4)、β-谷甾醇 (5)、亚油酸 (6)、2-oxabicyclo [3, 2, 2] nona-5, 7, 8-triene (7)、2- (4-羟基苯基) 乙酸乙酯 (8)、alternariol (9)、alternariol-4-methyl ether (10)。**结论** 所有化合物均为首次从该内生菌中分离得到。
关键词: 新疆阿魏; 内生真菌; 化学成分; 分离鉴定
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2019)09-2135-04
doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2019.09.024

Chemical constituents of endophytic fungi *Alternaria* sp. TA26-16 from *Ferula sinkiangensis*

JIANG Rui-juan^{1,2}, SONG Jun¹, HE Quan^{1,2}, XU Jian-guo¹, ZHU Jun^{1,2}, SI Jian-yong³, LI Xiao-jin^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine and Ethnic Medicine Resources, Testing Center of Xinjiang Entry Exit Inspection and Quarantine Porta, Xinjiang Institute of Chinese Materia Medica and Ethnical Materia State Administration of Traditional Chinese Medicine, Urumqi 830002, China; 2. Agricultural College, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China; 3. Key Laboratory of Bioactive Substances and Resources Utilization of Chinese Herbal Medicine, Ministry of Education, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100193, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents of endophytic fungi *Alternaria* sp. TA26-16 from *Ferula sinkiangensis* K. M. Shen. **METHODS** The methanol extract from the solid fermentation of *Alternaria* sp. TA26-16 was isolated and purified by silica gel, gel and preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Ten compounds were isolated and identified as ergosta-4, 6, 8 (14), 22*E*-tetraen-3-one (1), diisobutyl phthalate (2), oleic acid (3), *p*-methyl benzaldehyde (4), β-sitosterol (5), linoleic acid (6), 4-oxabicyclo [3.2.2] nona-1 (7), 5, 8-triene (7), 2- (4-hydroxyphenyl) acetate (8), alternariol (9), alternariol-4-methyl ether (10). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from endophytic fungi *Alternaria* sp. TA26-16 for the first time.
KEY WORDS: *Ferula sinkiangensis* K. M. Shen.; endophytic fungi; chemical constituents; isolation and identification

收稿日期: 2019-01-26
基金项目: 国家自然科学基金 (S1460556)
作者简介: 蒋瑞娟 (1993—), 女, 硕士生, 研究方向为药用植物栽培。Tel: 17699679150, E-mail: RuiJuanJ@163.com
* 通信作者: 李晓瑾 (1962—), 女, 硕士, 研究员, 从事中药学研究。Tel: 13095038998, E-mail: xjlxj@126.com