

思茅松松脂中一个新的二萜酸

刘煜飞¹, 王彦志^{1,2*}, 宋志敏¹, 乔霖清¹, 彭锐¹, 冯卫生^{1,2}, 程永现^{3*}

(1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046; 2. 呼吸疾病中医药防治省部共建协同创新中心, 河南 郑州 450046; 3. 深圳大学药学院, 中医药守正创新研究院, 广东 深圳 518060)

摘要: 运用 MCI Gel、Sephadex LH-20、ODS 和硅胶等柱色谱, 结合半制备液相、TLC 等分离方法, 从思茅松松脂的 95% 乙醇部位分离纯化得到 7 个化合物。运用现代波谱学方法 (1D、2D NMR、UV、IR、MS 等) 对所分离得到的化合物进行结构鉴定, 并运用计算 ECD 的方法确定了新化合物的绝对构型。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **2**、**5**~**7** 为首次从思茅松中分离得到。

关键词: 思茅松; 松脂; 二萜酸; 提取分离; 化学成分

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2022)09-2786-05

A new diterpenoid acid from the rosin of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* (A.Chev.) Gausson ex Bui

LIU Yu-fei¹, WANG Yan-zhi^{1,2*}, SONG Zhi-min¹, QIAO Lin-qing¹, PENG Rui¹,
FENG Wei-sheng^{1,2}, CHENG Yong-xian^{3*}

(1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China; 2. Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine and Respiratory Diseases Co-constructed by Henan Province & Education Ministry of P.R. China, Zhengzhou 450046, China; 3. School of Pharmaceutical Sciences, Institute for Inheritance-Based Innovation of Chinese Medicine, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: One undescribed diterpenoid acid and six compounds were isolated from the 95% ethanol fraction of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* (A.Chev.) Gausson ex Bui resin by using various chromatographic methods, including MCI Gel, Sephadex LH-20, ODS, silica gel and semi-preparative HPLC. The planar structures were identified by spectroscopy methods (1D, 2D NMR, UV, IR, MS, etc.), and the absolute configuration of the new compound was determined by ECD calculation. Compound **1** is a new compound, and compounds **2**, **5**–**7** were isolated from *Pinus kesiya* var. *langbianensis* (A.Chev.) Gausson ex Bui for the first time.

Key words: *Pinus kesiya* var. *langbianensis* (A.Chev.) Gausson ex Bui; rosin; diterpenoid acid; extraction and separation; chemical composition

思茅松 (*Pinus kesiya* var. *langbianensis* (A.Chev.) Gausson ex Bui) 为松科 (Pinaceae) 松属植物^[1], 主要生长在云南省, 生态适应性强, 产脂量高^[2]。松脂为松属

植物中渗出的树脂, 味苦性温, 归脾经, 主治疥疮、皮癣^[3]。松脂除了药用外^[4], 也可用于油墨、建材、造纸、涂料^[5]、合成杀虫剂等^[6]。因松脂应用广泛, 故研究人员十分关注其化学成分以及药理活性。现有研究表明, 松脂中的化学成分主要由单萜、倍半萜、二萜酸类化合物组成^[7]。松脂中的松香酸及其衍生物在抗菌、抗炎、抗病毒、抗肿瘤和降血糖等方面疗效显著^[8]。为了进一步从松脂中寻找结构新颖的化学成分, 丰富思

收稿日期: 2022-04-13; 修回日期: 2022-05-09.

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFA0503900); 国家杰出青年科学基金资助项目 (81525026).

*通讯作者 Tel: 86-371-65962746, E-mail: wangyz@hactcm.edu.cn;

Tel: 86-755-86172799, E-mail: yxcheng@szu.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2022-0432

茅松松脂的化学组成, 本研究从其 95% 乙醇部位中分离纯化得到了 4 个二萜酸、1 个黄酮和 2 个酚酸类化合物 (图 1), 其中, 化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **2**、**5**~**7** 为首次从思茅松中分离得到。

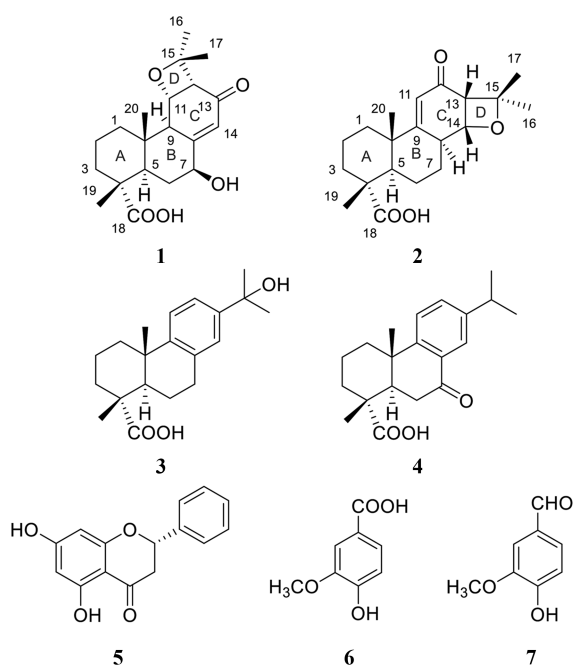


Figure 1 Structures of compounds 1-7

结果与讨论

化合物 **1** 为黄色油状物, $[\alpha]_D^{20} -5.62$ (c 0.11, MeOH), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 349.200 6 $[M+H]^+$, 计算值为 349.201 0, 推测分子式为 $C_{20}H_{28}O_5$, 不饱和度为 7。紫外光谱显示在 202、238 nm 处有最大吸收峰。红外光谱显示存在羟基 (3445 cm^{-1})、羰基 (1697 cm^{-1}) 和碳碳双键 (1651 cm^{-1}) 等特征吸收峰。化合物 **1** 的 ^1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) 谱 (表 1) 显示 1 个双键特征氢信号 δ_{H} 6.51 (1H, s, H-14)、两个连氧次甲基氢信号峰 [δ_{H} 4.26 (1H, dd, $J = 10.5, 5.4$ Hz, H-7), δ_{H} 5.37 (1H,

d, $J = 6.7$ Hz, H-11)]、1 个次甲基氢信号峰 δ_{H} 3.11 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-12) 和 4 个甲基的信号峰 [δ_{H} 1.62 (3H, s, H-17), 1.13 (3H, s, H-16), 1.14 (3H, s, H-19), 0.69 (3H, s, H-20)]。分析其 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) 谱并结合 HSQC 谱发现, 化合物 **1** 中存在 20 个碳, 其中 δ_{C} 198.6 (C-13) 为羰基碳信号峰, δ_{C} 181.6 (C-18) 为羧基碳信号峰, 两个双键碳信号分别为 [δ_{C} 168.5 (C-8), 122.2 (C-14)], 由 C-8 不寻常的高化学位移和 C-14 较小的化学位移推测双键可能和羰基共轭, 一个连氧季碳信号和两个连氧次甲基碳信号分别为 [δ_{C} 86.9 (C-15), 72.7 (C-7), 72.2 (C-11)]。此外, 在中高场区 (60~10 之间) 还观察到 13 个碳信号, 分别为 4 个甲基碳信号 [δ_{C} 25.9 (C-16), 29.7 (C-17), 16.8 (C-19), 16.4 (C-20)], 4 个亚甲基碳信号 [δ_{C} 38.2 (C-1), 19.2 (C-2), 38.1 (C-3), 37.2 (C-6)], 3 个次甲基碳信号 [δ_{C} 47.6 (C-5), 55.5 (C-9), 53.1 (C-12)] 和 2 个季碳信号 [δ_{C} 48.1 (C-4), 41.0 (C-10)]。将以上数据与文献对比, 发现化合物 **1** 和 pinyunins A^[9] 的平面结构具有相似的骨架, 同为含有 α,β 不饱和酮的二萜酸。二者的区别在于化合物 **1** 的 C-7 被羟基取代, 这一点可以由 HMBC 谱 (图 2) 中 δ_{H} 4.26 (H-7) 与 δ_{C} 37.2 (C-6), 168.5 (C-8), 122.2 (C-14) 存在的相关信号, 以及碳谱中 C-7 (δ_{C} 72.7) 的化学位移推定; 此外, 化合物 **1** 中 C 环与 D 环的耦合位置以及 α,β 不饱和酮的位置也发生了改变, 这一点可以由 δ_{H} 5.37 (H-11) 与 δ_{C} 168.5 (C-8), 41.0 (C-10), 53.1 (C-12), 198.6 (C-13)、 δ_{H} 3.11 (H-12) 与 δ_{C} 72.2 (C-11), 122.2 (C-14), 86.9 (C-15), 25.9 (C-16), 29.7 (C-17) 存在的 HMBC 相关信号证明, 另外, ^1H - ^1H COSY 谱中 H-1/H-2/H-3, H-5/H-6/H-7, H-9/H-11/H-12 存在的一系列相关信号进一步证实了以上推断。根据以上信息确定了化合物 **1** 的平面结构。

化合物 **1** 的相对构型是通过分析耦合常数和 NOESY 谱 (图 3) 确定的。根据 H-5 和 Hb-6 与文献相似的大耦合常数 ($^3J_{\text{H}_5,\text{H}_6} = 12.9$ Hz) 判断出 H-5 为直立

Table 1 ^1H (500 MHz) and ^{13}C (125 MHz) NMR data of **1** in CD_3OD

Position	δ_{H}	δ_{C}	Position	δ_{H}	δ_{C}
1	2.04-2.09 (1H, m)	38.2	10		41.0
	1.30-1.35 (1H, m)		11	5.37 (1H, d, $J = 6.7$ Hz)	72.2
2	1.66-1.73 (2H, m)	19.2	12	3.11 (1H, d, $J = 6.7$ Hz)	53.1
3	1.78-1.85 (1H, m)	38.1	13		198.6
	1.66-1.70 (1H, m)		14	6.51 (1H, s)	122.2
4		48.1	15		86.9
5	2.18 (1H, dd, $J = 12.9, 2.6$ Hz)	47.6	16	1.13 (3H, s)	25.9
6	1.85-1.93 (1H, m)	37.2	17	1.62 (3H, s)	29.7
	1.50-1.55 (1H, m)		18		181.6
7	4.26 (1H, dd, $J = 10.5, 5.4$ Hz)	72.7	19	1.14 (3H, s)	16.8
8		168.5	20	0.69 (3H, s)	16.4
9	2.05 (1H, s)	55.5			

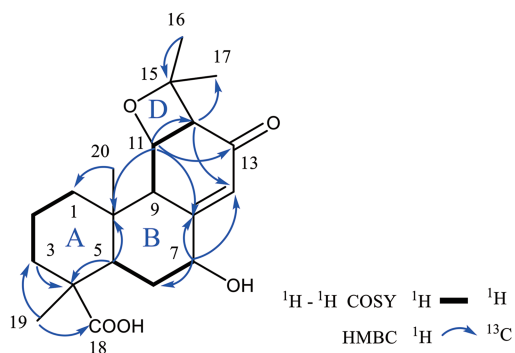


Figure 2 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC correlations of compound 1

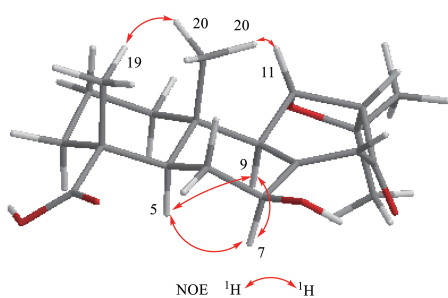


Figure 3 Key NOESY correlation of compound 1

键^[10], H-7 和 Hb-6 的大耦合常数 ($^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 10.5 \text{ Hz}$) 判断出 H-7 为直立键^[11], H-11 和 H-12 与文献一致的较大耦合常数 ($^3J_{\text{H}_{11},\text{H}_{12}} = 6.7 \text{ Hz}$) 判断出 H-11 和 H-12 位于同侧^[9]。进一步分析 NOESY 谱发现, 在位于六元环轴向位置的 CH_3 -20 与 CH_3 -19 存在相关, CH_3 -20 与 H-11 相关, H-5 与 H-7/H-9 存在相关信号, 说明 H-5/H-7/H-9 位于环平面同侧, 而 H_3 -20/ H_3 -19/H-11/H-12 位于另一侧, 同时由于 H-5/H-7/H-9 与 H_3 -20/ H_3 -19 之间均没有 NOESY 相关信号, 可以确定 H-5/H-7/H-9 为 α 取向, H_3 -20/ H_3 -19/H-11/H-12 为 β 取向, 所以确定相对构型为 (4*R**,5*R**,7*S**,9*R**,10*S**,11*S**,12*R**)。化合物 1 的绝对构型是通过电子圆二色性 (TDDFT ECD) 计算与实验 ECD 对比来确定的, 在 TDDFT/B3LYP/6-31G (d,p) 水平下使用 SMD 模式并添加色散校正计算。结果显示实验 ECD 曲线与构型 (4*R*,5*R*,7*S*,9*R*,10*S*,11*S*,12*R*) 的曲线吻合较好 (图 4), 所以确定了化合物 1 的绝对构型并将其命名

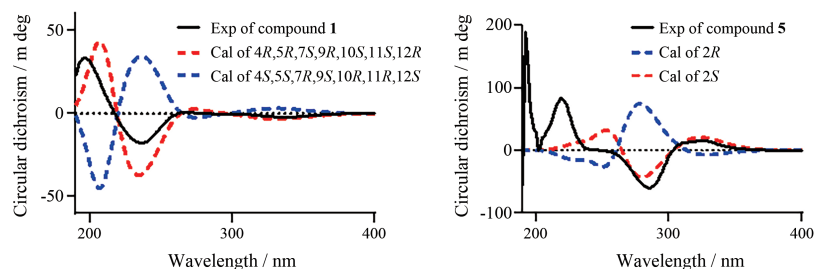


Figure 4 Experimental and calculated ECD curves of compound 1 and compound 5

为 Rosin J。

实验部分

TripleTOF 6600 型高效液相色谱-高分辨质谱联用仪 (AB SCIEX); 赛谱锐思 LC-52 型半制备液相色谱仪 (赛谱锐思北京科技有限公司); Rudolph AP-IV 型旋光仪 (美国 Rudolph); Bruker AM-500 MHz 核磁共振谱用超导核磁共振仪 (TMS 做内标, 德国 Bruker 公司); Thermo EVO300 紫外分光光度计、Thermo Nicolet IS10 红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific); RE-5210A 型旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); N-1100 型旋转蒸发仪、EYEL4 CA-1116A 型低温冷凝循环泵 (东京理化仪器有限公司); 原子型 1820C 型纯水机 (重庆摩尔水处理设备有限公司)。

MCI 反相柱色谱材料 (日本三菱公司); Sephadex LH-20 柱色谱材料 (Pharmacia Biotech 公司); ODS 反相柱色谱材料; 正相硅胶色谱填料 (青岛海洋化工厂); YMC-Pack ODS-A 半制备柱 (250 mm \times 20 mm, 10 μm); Agela ODS 半制备柱 (250 mm \times 10 mm, 5 μm), 色谱纯及分析纯试剂 (天津四友精细化学品有限公司)。

松脂采自中国云南省思茅市景谷县, 经云南中医药大学邱斌教授鉴定为松科植物思茅松 (*Pinus kesiya* var. *langbianensis* (A. Chev.) Gaussen ex Bui) 松脂, 标本号: CHYX0708, 保存于河南中医药大学中药药效物质基础研究室。

1 提取与分离

将 25 kg 松脂粉碎后, 先用 3 倍体积石油醚溶解 3 h (3 次), 然后将上清液浓缩得到石油醚部位。底部未溶解的大极性样品用 95% 乙醇充分溶解, 除去底部少量泥沙后浓缩成浸膏, 共 6.83 kg, 得到 95% 乙醇部位。95% 乙醇部位上 MCI 柱, 用乙醇-水系统 (0:100~95:5) 梯度洗脱后, 依次得到 Fr.A1 (34.8 g)、Fr.A2 (119.1 g)、Fr.B (344.5 g)、Fr.C (863.8 g) 和 Fr.D (4 523 g)。Fr.A1 (34.8 g) 采用凝胶柱 (4 cm \times 43 cm), 以甲醇-水 (0:100~100:0) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 得到 Fr.A1-1~Fr.A1-7。将 Fr.A1-2 与 Fr.A1-3 合并 (17.3 g), 上 ODS 柱色谱, 用甲

醇-水梯度洗脱 (12:88~100:0), 依次得到 Fr.A1-2-1~Fr.A1-2-10。Fr.A1-2-3 (1.5 g) 过硅胶柱色谱 (200~300 目; 二氯甲烷-甲醇 100:0~0:100), 依次得到 Fr.A1-2-3-1~Fr.A1-2-3-10。Fr.A1-2-3-4 经半制备高效液相 (甲醇:水 = 38:62) 纯化, 从中分离出化合物 **7** ($t_R = 18.3$ min; 2.78 mg)。Fr.A1-2-5 (4.65 g) 过硅胶柱色谱 (200~300 目; 二氯甲烷-甲醇 100:0~0:100), 依次得到 Fr.A1-2-5-1~Fr.A1-2-5-8。Fr.A1-2-5-4 经半制备液相 (乙腈:水 = 26:74) 纯化, 从中分离出化合物 **1** ($t_R = 25.1$ min; 4.70 mg)。Fr.A1-2-6 (1.92 g) 过硅胶柱色谱 (200~300 目; 二氯甲烷-甲醇 100:0~0:100), 依次得到 Fr.A1-2-6-1~Fr.A1-2-6-5, Fr.A1-2-6-2 依次经凝胶、TLC、半制备高效液相 (甲醇:水 = 77:23) 纯化, 从中分离出化合物 **2** ($t_R = 25.7$ min; 25.40 mg)。Fr.A1-2-8 (498 mg) 过硅胶柱色谱 (200~300 目; 二氯甲烷-甲醇 100:0~0:100), 依次得到 Fr.A1-2-8-1~Fr.A1-2-8-8, Fr.A1-2-8-6 经 TLC、半制备高效液相 (甲醇:水 = 85:15) 纯化, 从中分离出化合物 **4** ($t_R = 42.0$ min; 5.26 mg)。Fr.A1-4 (1.15 g) 过凝胶柱, 依次得到 Fr.A1-4-1~Fr.A1-4-5。Fr.A1-4-1 (0.95 g) 过硅胶柱色谱 (200~300 目; 二氯甲烷-甲醇 100:0~0:100), 依次得到 Fr.A1-4-1-1~Fr.A1-4-1-9。Fr.A1-4-1-5 经 TLC、半制备高效液相 (甲醇:水 = 83:17) 分离出化合物 **3** ($t_R = 22.6$ min; 9.66 mg)。Fr.A1-4-2 (96.7 mg) 经半制备高效液相 (甲醇:水 = 72:28) 纯化, 从中分离出化合物 **6** ($t_R = 12.3$ min; 2.13 mg)。Fr.B (344.5 g) 依次过 MCI、硅胶、ODS 柱色谱, 得到 Fr.B-5-6-9。Fr.B-5-6-9 (152.2 mg) 经 TLC、半制备液相 (甲醇:水 = 75:25) 纯化, 得到化合物 **5** ($t_R = 12.0$ min; 7.24 mg)。

2 结构鉴定

化合物 **1** 黄色油状物; $[\alpha]_D^{20} -5.62$ (c 0.11, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 202 (3.51)、238 (3.58) nm; IR ν_{max} 3 444.2 932.1 697.1 651.1 197.1 134 cm^{-1} ; 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) 数据见表 1; 正离子 HR-ESI-MS m/z 349.200 6 $[M+H]^+$ (计算值为 $C_{20}H_{29}O_5^+$, 349.201 0)。

化合物 **2** 白色固体, ESI-MS m/z 333 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{28}O_4$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ_H 6.17 (1H, s, H-11), 5.24 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-14), 2.99 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-13), 2.51~2.37 (2H, m, H-7), 2.09~2.11 (2H, m, H-5, H-8), 2.00 (1H, m, H-1a), 1.80 (1H, m, H-3a), 1.61~1.70 (4H, m, H-2a, H-2b, H-3b, H-6a), 1.59 (3H, s, H-16), 1.56~1.58 (1H, m, H-6b), 1.35 (1H, m, H-1b), 1.15 (3H, s, H-17), 1.12 (3H, s, H-19), 0.65 (3H, s, H-20); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ_C 37.3 (C-

1), 18.1 (C-2), 37.0 (C-3), 47.3 (C-4), 48.8 (C-5), 27.1 (C-6), 37.6 (C-7), 56.1 (C-8), 164.3 (C-9), 40.4 (C-10), 125.7 (C-11), 196.5 (C-12), 51.4 (C-13), 70.7 (C-14), 85.7 (C-15), 25.7 (C-16), 29.7 (C-17), 184.0 (C-18), 16.2 (C-19), 16.2 (C-20), 以上数据与文献^[9]报道基本一致, 确定化合物为 pinyunins A。

化合物 **3** 白色无定形固体, ESI-MS m/z 317 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{28}O_3$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ_H 7.18 (1H, overlapped, H-11), 7.18 (1H, overlapped, H-12), 7.10 (1H, s, H-14), 2.87 (2H, m, H-7), 2.34 (1H, m, H-1a), 2.17 (1H, dd, $J = 12.3, 1.5$ Hz, H-5), 1.77~1.90 (3H, m, H-2a, H-3a, H-6a), 1.60~1.72 (2H, m, H-2b, H-3b), 1.53 (1H, m, H-6b), 1.48 (6H, s, H-16/H-17), 1.42 (1H, m, H-1b), 1.25 (3H, s, H-19), 1.19 (3H, s, H-20); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ_C 39.5 (C-1), 19.5 (C-2), 38.1 (C-3), 49.0 (C-4), 46.6 (C-5), 22.9 (C-6), 31.3 (C-7), 135.5 (C-8), 148.9 (C-9), 38.1 (C-10), 123.2 (C-11), 126.0 (C-12), 147.6 (C-13), 126.0 (C-14), 72.8 (C-15), 31.8 (C-16), 31.9 (C-17), 183.2 (C-18), 17.2 (C-19), 19.7 (C-20), 以上数据与文献^[11]报道基本一致, 确定为化合物 15-hydroxydehydroabiatic acid。

化合物 **4** 白色粉末, ESI-MS m/z 315 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{26}O_3$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ_H 7.82 (1H, d, H-14, $J = 1.8$ Hz), 7.50 (1H, dd, H-12, $J = 8.1, 1.8$ Hz), 7.41 (1H, d, H-11, $J = 8.1$ Hz), 2.94 (1H, m, H-15), 2.60~2.85 (2H, m, H-6), 2.45 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-5), 2.38 (1H, m, H-1a), 1.75~1.95 (3H, m, H-2a, H-3a, H-3b), 1.58~1.62 (2H, m, H-1b, H-2b), 1.35 (3H, s, H-19), 1.30 (3H, s, H-20), 1.26 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-16), 1.26 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-17); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ_C 38.9 (C-1), 19.2 (C-2), 38.6 (C-3), 47.5 (C-4), 45.5 (C-5), 37.9 (C-6), 200.9 (C-7), 131.6 (C-8), 155.1 (C-9), 38.5 (C-10), 125.2 (C-11), 134.2 (C-12), 148.2 (C-13), 125.6 (C-14), 34.9 (C-15), 24.2 (C-16), 24.2 (C-17), 181.3 (C-18), 23.8 (C-19), 16.8 (C-20), 以上数据与文献^[11]报道基本一致, 确定化合物为 7-oxocallitrisic acid。

化合物 **5** 白色粉末, ESI-MS m/z 279 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_4$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ_H 7.50 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-2', H-6'), 7.42 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-3', H-5'), 7.37 (1H, m, H-4'), 5.94 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.91 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.47 (1H, dd, $J = 12.7, 3.0$ Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, $J = 17.1, 12.8$ Hz, H-3), 2.78 (1H, dd, $J = 17.1, 3.1$ Hz, H-3); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ_C 80.5 (C-2), 44.2 (C-3), 197.3 (C-4), 164.7

(C-5), 97.2 (C-6), 168.4 (C-7), 96.2 (C-8), 165.5 (C-9), 103.4 (C-10), 140.4 (C-1'), 127.3 (C-2', C-6'), 129.7 (C-3', C-5'), 129.6 (C-4')。通过对比旋光数据 $[\alpha]_D^{20}$ -38.33 (c 0.10, MeOH), 以及ECD计算(图4)确定了**5**的立体构型, 以上数据与文献^[12]报道基本一致, 确定化合物为pinocembrin。

化合物**6** 黄色固体, ESI-MS m/z 169 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_8H_8O_4$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ_H 7.58 (1H, m, H-2), 7.57 (1H, m, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ_C 123.8 (C-1), 114.5 (C-2), 147.2 (C-3), 151.2 (C-4), 112.3 (C-5), 123.9 (C-6), 168.8 (C-7), 54.9 (C-OCH₃)。以上数据与文献^[13]报道基本一致, 确定化合物为香草酸。

化合物**7** 黄色固体, ESI-MS m/z 153 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_8H_8O_3$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ_H 9.77 (1H, s, -CHO), 7.46 (H, m, H-6), 7.44 (H, m, H-2), 6.96 (1H, d, H-5, $J = 8.0$ Hz), 3.94 (3H, s, -OCH₃)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ_C 131.1 (C-1), 111.1 (C-2), 148.8 (C-3), 154.7 (C-4), 115.7 (C-5), 127.9 (C-6), 56.3 (-OCH₃)。以上数据与文献^[14]报道基本一致, 确定化合物为香草醛。

3 ECD计算

化合物**1**和化合物**5**的绝对构型是通过(TDDFT ECD)计算与实验ECD对比来确定的。将化合物**1**和化合物**5**的构象导入Gaussview 6.0.16软件中的MMFF94s程序, 使用10 kcal·mol⁻¹的能量窗进行构象搜索。对搜索出来的优势构象使用Gaussian 16软件进行优化B3LYP/6-31G(d,p), 优化后的构象在B3LYP/6-31G(d,p)水平下以甲醇为溶剂进行ECD计算, 然后在SpecDis 1701软件中对ECD计算结果进行拟合。

作者贡献: 王彦志、程永现、刘煜飞负责实验设计; 刘煜飞负责实验实施、ECD计算和论文撰写; 乔霖清和彭锐参与实验实施; 宋志敏、王彦志和冯卫生负责文章的审阅和提出论文写作的建议。

利益冲突: 作者声明无利益冲突。

References

[1] Fu YF, Ding XY, Zhang XL, et al. Diterpenoids from the root

bark of *Pinus massoniana* and evaluation of their phosphodiesterase type 4D inhibitory activity [J]. *J Nat Prod*, 2020, 83: 1229-1237.

- [2] Li SG, Fu YB, Xu LH, et al. Genetic variation of resin yield and chemical components of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* [J]. *J Southwest Forest Univ* (西南林业大学学报), 2018, 38: 151-156.
- [3] Jiangsu New Medical College. Dictionary of Traditional Chinese Medicine (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 1259.
- [4] Wu P, Dai M, Huang ZJ, et al. Shennong's Herbal Classic of Materia Medica (神农本草经) [M]. Nanning: Guangxi Science and Technology Press, 2016: 46.
- [5] Wang LL, Chen XP, Liu YY, et al. Isolation and application of rosin acids [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2005, 24: 1301-1305.
- [6] Jiang TL, Ye Y, Ma JQ, et al. Registration and application of turpentine pesticides [J]. *Pestic Sci Adm* (农药科学与管理), 2008, 29: 53-55.
- [7] Su ZA. Chemical constituents of oleoresin from the main Chinese pine species [J]. *Chem Ind Forest Prod* (林产化学与工业), 1993, 13: 33-40.
- [8] Qian S, Gao C, Ma XM, et al. Advances in the biological activities of rosin acid and its derivatives [J]. *J Xihua Univ Nat Sci Ed* (西华大学学报自然科学版), 2020, 39: 108-114.
- [9] Feng T, Cai XH, Tan QG, et al. Abietane diterpenoids and a lignan from *Pinus yunnanensis* [J]. *Z Naturforsch B*, 2010, 65: 765-769.
- [10] Yang L, Qiao LR, Ji CX, et al. Antidepressant abietane diterpenoids from Chinese eaglewood [J]. *J Nat Prod*, 2013, 76: 216-222.
- [11] Hu CL, Xiong J, Gao LX, et al. Diterpenoids from the shed trunk barks of the endangered plant *Pinus dabeshanensis* and their PTP1B inhibitory effects [J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 60467-60478.
- [12] Zhang H, Xu LX, Wu P, et al. Flavonoids from the aerial parts of *Alpinia officinarum* [J]. *J Trop Subtrop Bot* (热带亚热带植物学报), 2014, 22: 89-92.
- [13] Wang LL, Kong WX, Yuan Z. A new 8-O-4' neolignan from *Glehnia littoralis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2008, 43: 1036-1039.
- [14] Duan J, Li W, Hu XJ, et al. Studies on the chemical constituents of *Panax japonicus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2009, 40: 528-530.