

## 黄叶扁柏枝叶中的一个新单萜苷

徐 健<sup>1,2†</sup>, 张玉梅<sup>2†</sup>, 陈科力<sup>1</sup>, 谭宁华<sup>2\*</sup>, 刘义梅<sup>1\*</sup>

(1. 湖北中医药大学教育部中药资源与中药复方重点实验室, 湖北 武汉 430065;

2. 中国科学院昆明植物研究所, 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201)

**摘要:** 为了研究黄叶扁柏 (*Chamaecyparis obtusa* var. *breviramea* f. *crippsii*) 的化学成分, 用硅胶柱、Sephadex LH-20、C18 反相硅胶柱色谱、制备液相等色谱方法从其枝叶中分离得到 6 个化合物, 通过波谱方法将它们的结构分别鉴定为 (4*S*)-4-isopropylcyclohex-1-enecarboxylic acid 4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**1**)、(4*R*)-*p*-menth-1-ene-7, 8-diol 7-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**2**)、skimmin (**3**)、7-[[6-*O*-(6-deoxy- $\alpha$ -*L*-mannopyranosyl)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]oxy]-2*H*-1-benzopyran-2-one (**4**)、stigmast-4-en-3-one (**5**) 和 1, 4-benzenedicarboxylic acid 1-butyl-4-(2-methylpropyl) ester (**6**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **2**~**6** 为首次从该植物中分离得到。体外细胞毒活性筛选发现, 黄叶扁柏枝叶的甲醇提取物在人 A549、BGC-823、Du145 和 MDA-MB-231 肿瘤细胞株上均显示一定的细胞毒活性, 其 IC<sub>50</sub> 值分别为 0.94、1.07、0.95 和 0.96  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 但化合物 **1**、**2** 和 **3** 在人 HeLa、BGC-823 和 A549 细胞株上均无明显细胞毒活性。

**关键词:** 黄叶扁柏; 化学成分; 单萜苷; 细胞毒活性

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870 (2012) 09-1179-04

**A new monoterpenoid glucoside from the twigs of  
*Chamaecyparis obtusa* var. *breviramea* f. *crippsii***XU Jian<sup>1,2†</sup>, ZHANG Yu-mei<sup>2†</sup>, CHEN Ke-li<sup>1</sup>, TAN Ning-hua<sup>2\*</sup>, LIU Yi-mei<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Traditional Chinese Medicine Resource and Compound Prescription, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China)

**Abstract:** To investigate the chemical constituents of *Chamaecyparis obtusa* var. *breviramea* f. *crippsii*, various column chromatography and spectroscopic methods were used for the isolation and elucidation of compounds. One new monoterpenoid glucoside, (4*S*)-4-isopropylcyclohex-1-enecarboxylic acid 4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**1**), together with five known compounds, (4*R*)-*p*-menth-1-ene-7, 8-diol 7-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**2**), skimmin (**3**), 7-[[6-*O*-(6-deoxy- $\alpha$ -*L*-mannopyranosyl)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]oxy]-2*H*-1-benzopyran-2-one (**4**), stigmast-4-en-3-one (**5**) and 1, 4-benzenedicarboxylic acid 1-butyl-4-(2-methylpropyl) ester (**6**) were isolated and identified from the twigs of this plant. All compounds were isolated from this plant for the first time. The methanol extract of this plant showed cytotoxicity on cancer cell lines A549, BGC-823, Du145 and MDA-MB-231 with IC<sub>50</sub> values of 0.94, 1.07, 0.95 and 0.96  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectively. Yet, compounds **1**, **2** and **3** showed no cytotoxicity on cancer cell lines HeLa, BGC-823 and A549.

**Key words:** *Chamaecyparis obtusa* var. *breviramea* f. *crippsii*; chemical constituent; monoterpenoid glucoside; cytotoxicity

收稿日期: 2012-02-17; 修回日期: 2012-04-04.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20972168, 30725048); 云南省中青年学术技术带头人后备人才资助项目 (2010CI048).

†为共同第一作者

\*通讯作者 Tel / Fax: 86-871-5223800, E-mail: nhtan@mail.kib.ac.cn

黄叶扁柏 (*Chamaecyparis obtusa* var. *breviramea* f. *crippsii*) 为扁柏属植物日本扁柏的一个变种。扁柏属 (*Chamaecyparis*) 植物通常为常绿乔木, 全属约 6 种, 分布于北美、日本及我国台湾。我国有 1 种及 1 变种, 均产台湾, 为主要森林树种<sup>[1]</sup>。目前, 从该属植物中分离得到上百种化合物, 这些化合物大多结构新颖, 生物活性丰富, 其中很多具有抗肿瘤和抗病毒等活性<sup>[2–4]</sup>。但有关黄叶扁柏的化学以及活性成分的研究尚无文献报道。为探讨黄叶扁柏的活性成分, 丰富黄叶扁柏的研究, 充分利用植物资源, 本研究对黄叶扁柏枝叶进行了化学与活性成分研究, 从其石油醚部位分离鉴定出 2 个化合物, 从其正丁醇部位分离鉴定出 4 个化合物, 其中化合物 **1** 为新化合物, 已知化合物 **2**~**6** 为首次从该植物中获得。体外细胞毒活性筛选发现, 黄叶扁柏枝叶的甲醇提取物在人 A549、BGC-823、Du145 和 MDA-MB-231 肿瘤细胞株上均显示一定的细胞毒活性, 其 IC<sub>50</sub> 值分别为 0.94、1.07、0.95 和 0.96  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 但化合物 **1**、**2** 和 **3** 在人 HeLa、BGC-823 和 A549 细胞株上均无明显细胞毒活性。

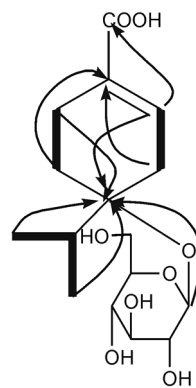
**化合物 1** 白色粉末, 易溶于甲醇, HR-ESI-MS 显示  $[\text{M}-\text{H}]^-$  准分子离子峰  $m/z$ : 345.154 1 (calcd. 345.157 8,  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_8$ ), 结合  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 和 DEPT 谱确定其分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$ , 不饱和度为 4。红外光谱在 3 426、1 685、1 646  $\text{cm}^{-1}$  处有较强吸收, 显示分子中有羟基、羰基和碳碳双键的存在。紫外光谱最大吸收为 220 nm。

化合物 **1** 的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR (表 1) 显示该分子中有一个吡喃葡萄糖基, 其端基氢和碳的化学位移分别为  $\delta_{\text{H}}$  5.02 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1') 和  $\delta_{\text{C}}$  98.8 (C-1'), 由葡萄糖端基 H 的较大耦合常数 ( $J = 8.0$  Hz) 可以推定葡萄糖的端基构型为  $\beta$  构型, 结合其他 5 个 H 的波谱信号  $\delta_{\text{H}}$  3.99 (1H, m, H-2')、4.20 (1H, overlapped, H-3')、4.20 (1H, overlapped, H-4')、3.92 (1H, m, H-5')、4.52 (1H, m, H-6') 及 4.31 (1H, m, H-6'), 可以确定该葡萄糖基为  $\beta$ -D-构型。此外, 该分子中除一个吡喃葡萄糖基外还存在 3 个季碳 ( $\delta_{\text{C}}$  170.0、131.5、80.3)、2 个次甲基 ( $\delta_{\text{C}}$  139.0、33.6)、3 个亚甲基 ( $\delta_{\text{C}}$  32.0、29.9、23.0) 和 2 个甲基 ( $\delta_{\text{C}}$  17.1、17.8), 结合不饱和度可知化合物 **1** 是一个单环单萜苷。从 HMBC 远程相关发现吡喃葡萄糖端基质子 [ $\delta_{\text{H}}$  5.02 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1')] 与季碳 ( $\delta_{\text{C}}$  80.3, C-4) 相关, 说明吡喃葡萄糖 C-1' 通过氧与该季碳连接。再结合分子式推定季碳 ( $\delta_{\text{C}}$  170.0, C-7) 应该为羧基, 但其化学位移值向高场

位移 10 左右, 且在 HMBC 谱中观察到  $\delta_{\text{H}}$  7.25 (1H, overlapped, H-2) 与季碳 ( $\delta_{\text{C}}$  170.0, C-7) 相关, 故推测其与双键共轭。 $^1\text{H}$  NMR 中存在两个甲基信号, 分别为  $\delta_{\text{H}}$  1.07 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-9) 和 1.00 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-10), 在 HMBC 中能清晰看到它们均与次甲基 ( $\delta_{\text{C}}$  33.6, C-8) 和季碳 ( $\delta_{\text{C}}$  80.3, C-4) 相关, 推定两甲基都连接在次甲基 ( $\delta_{\text{C}}$  33.6, C-8) 上, 而次甲基与季碳 ( $\delta_{\text{C}}$  80.3, C-4) 直接相连。根据以上数据及结论, 可知化合物 **1** 与化合物 (4*S*)-*p*-menth-1-ene-4, 7-diol 4-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside<sup>[5]</sup> 结构相似, 只是化合物 **1** 的 7 位碳为羧基, 该推测可由化合物 **1** 与化合物 (4*S*)-4-(1- $\beta$ -D-glucopyranosyloxy-1-methyl) ethyl-1-cyclohexene-1-carboxylic acid 的 C-1、C-2 和 C-7 位数据相一致得到进一步确认<sup>[6]</sup>。通过化合物 **1** 的关键  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 和 HMBC 相关信号可以证实以上推断 (图 1)。

**Table 1** NMR spectral data of compound **1** (in  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )

| No. | $\delta_{\text{C}}$ | $\delta_{\text{H}}$         |
|-----|---------------------|-----------------------------|
| 1   | 131.5               |                             |
| 2   | 139.0               | 7.25 (overlapped)           |
| 3   | 32.0                | 2.68 (overlapped), 2.39 (m) |
| 4   | 80.3                |                             |
| 5   | 29.9                | 2.12 (overlapped), 1.73 (m) |
| 6   | 23.0                | 3.20 (m), 2.68 (overlapped) |
| 7   | 170.0               |                             |
| 8   | 33.6                | 2.12 (overlapped)           |
| 9   | 17.1                | 1.07 (3H, d, $J = 6.6$ Hz)  |
| 10  | 17.8                | 1.00 (3H, d, $J = 6.6$ Hz)  |
| 1'  | 98.8                | 5.02 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)  |
| 2'  | 75.5                | 3.99 (1H, m)                |
| 3'  | 78.2                | 4.20 (1H, overlapped)       |
| 4'  | 71.8                | 4.20 (1H, overlapped)       |
| 5'  | 78.0                | 3.92 (1H, m)                |
| 6'  | 63.0                | 4.52 (1H, m), 4.31 (1H, m)  |



**Figure 1** The key  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and HMBC correlations of compound **1**

由于化合物 **1** 的母核只有 C-4 一个手性碳, 而其旋光及 C-4 位碳谱数据 ( $[\alpha]_D^{10} -3.0$ ;  $\delta_C$  80.3) 与 (4*S*)-*p*-menth-1-ene-4, 7-diol 4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside ( $[\alpha]_D^{24} -16$ ;  $\delta_C$  79.8) 均一致, 因此二者具有相同的绝对构型, 化合物 **1** 的结构最终确定为 (4*S*)-4-isopropylcyclohex-1-enecarboxylic acid 4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, 为 1 个新的单萜苷 (图 2)。

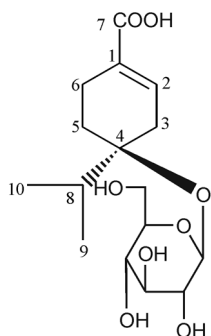


Figure 2 The structure of compound **1**

## 实验部分

旋光用 JASCO-20 旋光仪测定。MS 用液相离子阱质谱质联用仪 BRUKER HCT/ESQUIRE 测定。NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标。IR 用 Bio-Rad FTS-135 测定, KBr 压片。UV 用 Shimadzu 2401PC 测定。分离纯化用安捷伦 1100、岛津 LC-20A 高效液相色谱仪。瑞士 Pharmacia 公司生产的 Sephadex LH-20、青岛化工厂生产的硅胶、Merck 公司生产的键合硅胶 RP-18 为柱色谱材料, TLC 用青岛化工厂生产的硅胶 H 预制薄层板。显色方法为 254、365 nm 荧光, 10% 硫酸乙醇溶液显色。

黄叶扁柏枝叶 2010 年 8 月采集于中国科学院昆明植物园, 原植物经作者鉴定为柏科扁柏属黄叶扁柏 (*Chamaecyparis obtusa* var. *breviramea* f. *crippsii*), 标本保存于植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室谭宁华教授课题组。

## 1 提取与分离

黄叶扁柏干燥枝叶 12.5 kg, 粉碎后用 15 L 丙酮 (90%) 冷浸 3 次, 减压回收丙酮得总浸膏。总浸膏加水分散后依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚部位 250 g、乙酸乙酯部位 110 g、正丁醇部位 210 g。正丁醇部位经硅胶色谱用氯仿-甲醇 (9:1→1:1) 系统梯度洗脱, 得 10 个流分 (Fr.13~22)。Fr.15 和 Fr.18 经反复凝胶色谱 (LH-20, 氯仿-

甲醇 1:1)、RP-18 (甲醇-水 0:100→30:70)、HPLC (乙腈-水 5:95→20:80) 分离得到化合物 **1** (26 mg)、化合物 **2** (78 mg)、化合物 **3** (57 mg) 和化合物 **4** (26 mg)。石油醚部位经硅胶色谱分离, 用石油醚-丙酮 (10:1→0:1) 系统梯度洗脱, 得 12 个流分 (Fr.1~12)。Fr.5 经反复硅胶色谱 (石油醚-乙酸乙酯 4:1→2:1)、凝胶色谱 (LH-20, 氯仿-甲醇 1:1) 分离纯化得到化合物 **5** (13 mg) 和化合物 **6** (18 mg)。

## 2 结构鉴定

化合物 **1** 白色无定形粉末, 分子式  $C_{16}H_{26}O_8$ , ESI-MS  $m/z$ : 345  $[M-H]^-$ ,  $[\alpha]_D^{10} -3.0$  ( $c$  0.36, MeOH); UV (MeOH)  $\lambda_{max}$ : 220 nm; IR (KBr): 3 426、1 685、1 646  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  和  $^{13}C$  NMR 数据见表 1。

化合物 **2** 无色油状物, 易溶于甲醇, 分子式  $C_{16}H_{28}O_7$ , ESI-MS  $m/z$ : 332  $[M]^-$ 。 $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 400 MHz) 1.15 (6H, s, H-9, H-10), 1.54 (1H, m, H-5<sub>a</sub>), 1.90 (1H, m, H-4), 1.96 (1H, m, H-3<sub>a</sub>), 2.04 (1H, overlapped, H-6<sub>a</sub>), 2.05 (1H, overlapped, H-5<sub>b</sub>), 2.23 (1H, br s, H-3<sub>b</sub>), 2.27 (1H, br s, H-6<sub>b</sub>), 4.06 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-7<sub>a</sub>), 4.24 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-7<sub>b</sub>), 4.86 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1', 提示苷键为  $\beta$  构型), 5.74 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2);  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 100 MHz) 135.6 (C-1), 126.6 (C-2), 27.8 (C-3), 46.4 (C-4), 24.9 (C-5), 27.2 (C-6), 73.8 (C-7), 73.2 (C-8), 27.2 (C-9), 26.3 (C-10), 102.6 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.8 (C-6')。通过波谱数据分析并与文献<sup>[5]</sup>比较, 鉴定化合物 **2** 为 (4*R*)-*p*-menth-1-ene-7, 8-diol 7-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **3** 白色无定形粉末, 可溶于吡啶, 难溶于氯仿、丙酮。在紫外灯下具强烈蓝色荧光, 分子式  $C_{15}H_{16}O_8$ , ESI-MS  $m/z$ : 323  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR ( $C_5D_5N$ , 400 MHz) 5.72 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1', 提示苷键为  $\beta$  构型), 7.16 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6), 7.20 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3), 7.24 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 7.35 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.62 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-4);  $^{13}C$  NMR ( $C_5D_5N$ , 100 MHz) 161.3 (C-2), 113.9 (C-3), 143.8 (C-4), 129.5 (C-5), 114.0 (C-6), 160.8 (C-7), 104.2 (C-8), 113.9 (C-9), 156.0 (C-10), 101.9 (C-1'), 74.8 (C-2'), 79.2 (C-3'), 71.2 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.3 (C-6')。通过波谱数据分析并与文献<sup>[7]</sup>比较, 鉴定化合物 **3** 为 skimmin。

化合物 **4** 白色无定形粉末, 可溶于吡啶, 难溶于氯仿、丙酮。在紫外灯下具强烈蓝色荧光, 分子式  $C_{21}H_{26}O_{12}$ , ESI-MS  $m/z$ : 469  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz) 1.25 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-6''), 3.41 (1H, m,

H-6'a), 3.68 (1H, m, H-5"), 3.71 (1H, m, H-5'), 3.73 (1H, overlapped, H-3"), 3.74 (1H, overlapped, H-4"), 3.91 (1H, overlapped, H-6'b), 3.92 (1H, overlapped, H-4'), 3.93 (1H, m, H-2"), 4.12 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-2'), 4.72 (2H, overlapped, H-3', H-1"), 4.99 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-1'), 6.35 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-3), 7.10 (1H, dd,  $J = 10.0, 2.0$  Hz, H-6), 7.21 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 7.62 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-5), 7.96 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-4);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) 163.7 (C-2), 115.3 (C-3), 146.0 (C-4), 130.4 (C-5), 115.7 (C-6), 162.2 (C-7), 105.1 (C-8), 114.2 (C-9), 156.7 (C-10), 102.2 (C-1'), 74.8 (C-2'), 77.2 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 69.9 (C-6'), 102.0 (C-1"), 72.2 (C-2"), 72.3 (C-3"), 74.8 (C-4"), 69.9 (C-5"), 18.0 (C-6")。通过波谱数据分析并与文献<sup>[7, 8]</sup>比较, 鉴定化合物 **4** 为 7-[[6-*O*-(6-deoxy- $\alpha$ -*L*-mannopyranosyl)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]oxy]-2*H*-1-benzopyran-2-one。

**化合物 5** 白色针状结晶, 易溶于氯仿、丙酮, 难溶于甲醇。分子式  $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ , ESI-MS  $m/z$ : 413  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) 0.64 (3H, s, H-18), 0.76 (3H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-26), 0.77 (3H, overlapped, H-21), 0.79 (3H, overlapped, H-27), 0.82 (3H, overlapped, H-29), 1.11 (3H, s, H-19), 5.65 (1H, s, H-4);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) 35.6 (C-1), 33.8 (C-2), 199.8 (C-3), 123.7 (C-4), 171.8 (C-5), 32.9 (C-6), 32.0 (C-7), 35.6 (C-8), 53.8 (C-9), 38.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.6 (C-12), 42.3 (C-13), 55.9 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 55.8 (C-17), 11.9 (C-18), 17.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 34.0 (C-22), 26.0 (C-23), 45.7 (C-24), 29.0 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。通过波谱数据分析并和文献<sup>[9]</sup>比较, 鉴定化合物 **5** 为 stigmaster-4-en-3-one。

**化合物 6** 无色油状物, 易溶于氯仿、丙酮, 难溶于甲醇。分子式  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , EI-MS  $m/z$ : 279  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) 0.94 (3H, overlapped, H-4"), 0.95 (3H, overlapped, H-4'), 0.98 (3H, overlapped, H-3"), 1.45 (2H, m, H-3'), 1.72 (2H, m, H-2'), 2.04 (1H, m, H-2"), 4.09 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1"), 4.31 (2H, m, H-1'), 7.53 (2H, m, H-3, 5), 7.72 (2H, m, H-2, 6);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz): 132.3 (C-1), 130.9 (C-2, 6), 128.8 (C-3, 5), 132.2 (C-4), 167.7 (C-7, 7'), 65.6

(C-1'), 30.6 (C-2'), 19.2 (C-3'), 13.7 (C-4'), 71.8 (C-1"), 27.7 (C-2"), 19.1 (C-3", 4")。通过波谱数据分析并与文献<sup>[10]</sup>比较, 鉴定化合物 **6** 为 1, 4-benzenedicarboxylic acid 1-butyl-4-(2-methylpropyl) ester。

**致谢:** 核磁共振图谱、高分辨质谱、低分辨质谱等均由中国科学院昆明植物研究所分析测试中心测试。

## References

- [1] Zheng WJ, Fu GL. *Florae Reipublicae Popularis Sinicae*: Vol. 7 (中国植物志: 第七卷) [M]. Beijing: Science Press, 1999: 337–344.
- [2] Liu R, Zhou C, Ou-Yang M. Progress in chemical constituents of *Chamaecyparis obtuse* var. *formosana* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2006, 18: 187–195.
- [3] Hsieh CC, Kuo YH, Kuo CC, et al. Chamaecyanone C, a novel skeleton microtubule inhibitor, with anticancer activity by trigger caspase 8-Fas/FasL dependent apoptotic pathway in human cancer cells [J]. Biochem Pharmacol, 2010, 79: 1261–1271.
- [4] Jiang JH, Li XC, Gao TH, et al. Volatile constituents from the *Cupressaceae* plants and their antitumor activities [J]. J Fujian Forest Sci Technol (福建林业科技), 2006, 33: 52–57.
- [5] Ishikawa T, Takayanagi T, Kitajima J. Water-soluble constituents of cumin: monoterpenoid glucosides [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50: 1471–1478.
- [6] Nakanishi T, Iida N, Inatomi Y, et al. A monoterpene glucoside and three megastigmane glycosides from *Juniperus communis* var. *depressa* [J]. Chem Pharm Bull, 2005, 53: 783–787.
- [7] Liu YM, Liang GY, Xu BX. Studies on the chemical constituents from *Dichondra repens* Forst [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2003, 15: 15–16.
- [8] Hamerski L, Bomm MD, Silva DH, et al. Phenylpropanoid glucosides from leaves of *Coussarea hydrangeifolia* (Rubiaceae) [J]. Phytochemistry, 2005, 66: 1927–1932.
- [9] Greca MD, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. J Nat Prod, 1990, 53: 1430–1435.
- [10] Holt MS, Turner PW, Cook SL, et al. Low-melting mixtures of di-*n*-butyl and diisobutyl terephthalate: WO, 2008130483 A1 [P]. 2008-10-30.