

昆明柏的化学成分研究

许剑峰¹, 谭宁华², 张玉梅², 杨亚滨², 柏吉祥²

(1. 上海水产大学食品学院, 上海 200090; 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 650204)

昆明柏 *Sabina gaussenii* (Cheng) 又称滇刺柏, 柏科圆柏属植物, 为我国特有树种, 产于云南昆明、西畴等地^[1]。作为裸子植物系统化学研究的一部分, 也为寻找新的生物活性成分, 本研究对昆明柏枝叶的醇提取物的化学成分进行了较系统的研究, 从中分离鉴定了 7 个化合物, 分别是柳杉酚 (sugiol, I)、(7*S*, 8*S*)-3-甲氧基-3', 7-环氧-8, 4'-氧化新木脂素-4, 9, 9'-三醇[(7*S*, 8*S*)-3-methoxy-3', 7-epoxy-8, 4'-oxyneoligna-4, 9, 9'-triol, II)、山柰素 (kaempferol, III)、槲皮素 (quercetin, IV)、(+)-儿茶素 [(+)-catechin, V]、(-)-表儿茶素 [(-)-epicatechin, VI] 和没食子酸 (gallic acid, VII)^[2~5], 所有化合物均为首次从该植物中分得。

1 材料与仪器

薄层色谱和柱色谱硅胶均购自青岛海洋化工厂, Sephadex LH-20、RP-18 为 Pharmacia 公司产品。熔点用 XRC-1 型微量熔点仪 (四川大学科学仪器厂生产) 测定, 温度计未校正; 旋光用 Derkin-Elmer model 241 旋光光谱仪测定; 质谱和高分辨质谱用 VG Auto Spec-3000、ESI 和 Pulsar I System (Q-TOR 质谱仪) 测定, 紫外用 U-210A 紫外光谱仪测定, 红外光谱由 Bio-Rad TIS-135 型红外光谱仪测定; 一维和二维核磁共振图谱由 Bruker Am-400 或 Bruker DRX-500 核磁共振仪测定, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

2 提取和分离

昆明柏的枝叶于 2002 年采自中国科学院昆明植物研究所植物园, 样品保存于该所植化室。昆明柏枝叶干样品 21 kg 粉碎后, 用 95% 工业乙醇回流提取 3 次 (4, 4, 3 h), 经浓缩后得到浸膏, 溶于少量乙醇后悬浮水中, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 减压回收后得醋酸乙酯部分 250 g, 对醋酸乙酯部分经大孔树脂脱糖脱色, 反复常压、加压硅胶柱色谱及反相 RP-18 柱色谱、HPLC 分离得 7 个化合物, 分别是化合物 I (18mg)、II (29mg)、III (114

mg)、IV (79 mg)、V (58 mg)、VI (71 mg) 和 VII (31 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶, mp 288~290 °C (EtOH); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 1.32 (1H, m, H-1α), 2.08 (1H, m, H-1β), 1.34 (1H, m, H-2α), 4.56 (1H, m, H-2β), 1.08 (1H, m, H-3α), 1.34 (1H, m, H-3β), 1.76 (1H, dd, *J* = 4.2, 13.5 Hz), 2.78 (1H, dd, *J* = 4.1, 17.8 Hz, H-6α), 2.68 (1H, dd, *J* = 3.5, 17.8 Hz), 7.11 (1H, s, H-14), 3.62 (1H, m, H-15), 1.34 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, CH₃-16), 1.38 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, CH₃-17), 0.80 (3H, s, CH₃-18), 0.85 (3H, s, CH₃-19), 1.13 (s, CH₃-20); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 38.0 (C-1), 19.2 (C-2), 41.5 (C-3), 33.3 (C-4), 49.8 (C-5), 36.4 (C-6), 197.3 (C-7), 134.0 (C-8), 156.6 (C-9), 38.1 (C-10), 110.1 (C-11), 161.7 (C-12), 123.9 (C-13), 126.5 (C-14), 27.3 (C-15), 22.7 (C-16), 22.9 (C-17), 32.6 (C-18), 21.4 (C-19), 23.4 (C-20)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道^[2]的柳杉酚一致。

化合物 II: 白色粉末, $[\alpha]_D^{24}$ + 0.85 (MeOH, c 0.045); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 1.79 (2H, m), 2.58 (2H, t, *J* = 7.3 Hz), 3.54 (2H, t, *J* = 6.5 Hz), 3.46 (1H, brs), 3.86 (3H, s), 4.00 (1H, d, *J* = 2.0, 10.1 Hz), 4.86 (d, *J* = 9.3 Hz), 6.69 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.9 Hz), 6.74 (1H, d, *J* = 1.9 Hz), 6.83 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 6.85 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.9 Hz), 6.89 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz), 6.99 (1H, d, *J* = 1.8 Hz); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 129.7 (C-1), 112.1 (C-2), 149.2 (C-3), 148.3 (C-4), 116.3 (C-5), 121.7 (C-6), 77.7 (C-7), 79.8 (C-8), 62.2 (C-9), 136.5 (C-1'), 117.7 (C-2'), 145.0 (C-3'), 143.0 (C-4'), 117.7 (C-5'), 122.4

(下转第 876 页)

(60 ℃); 进液速度: 55~65 mL/min; 进风温度: 128~138 ℃; 出风温度: 65~75 ℃。按所得喷雾干燥条件进行喷雾干燥, 收集干燥粉末, 测定欧前胡素的质量分数, 结果前、后分别为 1.367 1 和 1.366 0 mg/g。喷雾干燥前后欧前胡无明显变化, 确定的喷雾干燥条件合理可行。

3 讨论

根据本品提取工艺的研究, 确定了以 50% 乙醇溶液作为提取溶媒。因中药醇提浸膏黏性大, 其所含成分熔点较低, 喷雾干燥时易粘壁。根据本品干燥工艺的考察结果, 喷雾干燥时需加入干膏量 50% 以上的糊精。

中药喷雾干燥产品, 由于比表面积大, 容易吸湿, 其临界相对湿度可低于 50%, 加入糊精亦可作赋形剂, 降低其吸湿性。

浸膏相对密度、进液速度、进风温度、出风温度均对本品干燥工艺有较大影响。同时, 也要求操作人员需具有丰富的经验及较强的对设备整体把握能力。

References:

- [1] He Y, Fan Q R, Li C R, et al. The mist spray and dehydration technique of traditional Chinese medicine extracts [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药学杂志), 2004, 19 (6): 447-448.
- [2] Liu G W. Practical Technology of Mist spray and Dehydration (喷雾干燥实用技术大全) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2001.
- [3] Chen X Q, Liu L L, Tian L, et al. Effect of mist spray and dehydration conditions on the quality of Changbiqing dry powder [J]. *Primary J Chin Mater Med* (基层中药杂志), 2002, 16 (2): 16.
- [4] Lin J. Study on the mist spray and dehydration procedure of Qinglin Granule [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28 (1): 88-89.
- [5] Liu D Y. The problems and resolvents of process on mist spray and dehydration system [J]. *Technol Chem Ind Equip* (化工装备技术), 2005, 26 (1): 7-8.
- [6] Jia M R, Wang M Y, Jin Q M, et al. Determination on the content of imperatorin and isomeratorin of thirteen *Angelica* species by HPLC [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药学杂志), 2003, 18 (5): 361-362.
- [7] Zhang L Y, Liu L. Determination on the content of imperatorin in *Angelica dahurica* [J]. *Inf Tradit Chin Med* (中医药信息), 2002, 19 (4): 24.

(上接第 838 页)

(C-6'), 122.4(C-6'), 32.4(C-7'), 35.6(C-8'), 62.2(C-9'), 56.5(q, OCH₃)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等光谱数据与文献报道^[3]的(7*S*, 8*S*)-3-甲氧基-3', 7-环氧-8, 4'-氧化新木脂素-4, 9, 9'-三醇一致。

化合物 III: 黄色粉末, EI-MS *m/z*: 286[M]⁺ (100), 285 (30), 258[M - CO]⁺ (15), 121 (21)。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 6.75 (1H, s, H-6), 6.3 (1H, s, H-8), 8.54 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 7.33 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5')。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ: 147.0(C-2), 135.7(C-3), 176.3(C-4), 160.9(C-5), 98.3(C-6), 164.6(C-7), 93.5(C-8), 156.5(C-9), 103.5(C-10), 121.8(C-1'), 130.1(C-2' and 6'), 115.7(C-3' and 5'), 159.8(C-4')。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等光谱数据与文献报道^[4]的山柰素一致。

化合物 IV: 黄色针晶, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等光谱数据与文献报道^[4]的槲皮素一致。

化合物 V: 黄色粉末, [α]_D²⁴ + 0.78 (MeOH, c 0.065); ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等光谱数据与文献报

道^[5]的(+)-儿茶素一致。

化合物 VI: 黄色粉末, [α]_D²⁴ - 57.6 (MeOH, c 0.35); ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等光谱数据与文献报道^[5]的(-)-表儿茶素一致。

化合物 VII: 白色针晶, mp 239~241 ℃。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等光谱数据与文献报道^[5]的没食子酸一致。

References:

- [1] *Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae sinicae Edita. Flora Republican Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 7. Beijing: Science Press, 1977.
- [2] Jolad S D, Hoffmann J J, Schram K H, et al. A new diterpene from *Cupressus goveniana* var. *abramasina*: 5β-hydroxy-6-oxasugiol (cupresol) [J]. *J N at Prod*, 1984, 47 (6): 983-987.
- [3] Fang J M, Lee C K, Cheng Y S. Lignans from leaves of *Juniperus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31 (10): 3659-3661.
- [4] Kim H J, Woo E R, Park H. A novel lignan and flavonoids from *Polygonum aviculare* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(5): 581-586.
- [5] Zhou Z H, Yang C R. Chemical constituents of crude green tea, the material of Pu-er tea in Yunnan [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2000, 22(3): 343-350.