

云南松松塔的化学成分

李寅珊,李冬梅*,蒋凌云,刘光明
(大理学院药学院有机药化教研室,云南 大理 671000)

[摘要] 目的:研究云南松松塔的化学成分。方法:采用硅胶柱色谱、MCI 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等手段对云南松松塔的化学成分进行分离,并通过 MS,¹H-NMR,¹³C-NMR 等波谱数据确定化合物结构。结果:分离得到了 5 个化合物,并将其结构分别鉴定为二氢山奈酚(1)、7,15-二羟基去氢枞酸(2)、原儿茶酸(3)、香草酸(4)、十二烷(5)。结论:化合物 1~5 皆从云南松中首次分离得到。

[关键词] 云南松;松塔;化学成分;结构鉴定

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)02-0119-03

[DOI] CNKI:11-3495/R. 20111116. 1423. 004 [网络出版时间] 2011-11-16 14:23

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20111116.1423.004.html>

Study on Chemical Constituents of *Pinus yunnanensis*

LI Yin-shan, LI Dong-mei*, JIANG Ling-yun, LIU Guang-ming
(Department of Organic Chemistry and Medicinal Chemistry College of Pharmacology,
Dali University, Dali 671000, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from the pinecone of *Pinus yunnanensis*. **Method:** These compounds were isolated by silica gel, MCI gel, Sephadex LH-20 gel and so on. And their structures were identified based on spectral analyses (MS,¹H-NMR,¹³C-NMR). **Result:** Five compounds were isolated and their structures were characterized as dihydrokaempferol (1), 7, 15-dihydroxydehydroabietic acid (2), protocatechuic acid (3), vanillic acid (4), n-dodecane (5). **Conclusion:** Compounds 1-5 were isolated from *P. yunnanensis* for the first time.

[Key words] *Pinus yunnanensis*; pinecone; chemical constituents; structural identification

松塔系松科松属植物的球果,别名松实、松元、松果、松球。松塔味甘、苦,性温、无毒,归肺、大肠经,具有祛风除痹、化痰、止咳平喘、利尿、通便等功效^[1]。中医多用其治疗风寒湿痹、白癜风、慢性气管炎、淋浊、便秘、痔疮等症。许多研究表明,松塔中含有抗肿瘤、抗菌、抗病毒(HIV)、抗氧化和增强免疫等作用的多种活性成分^[2-4]。为了进一步明确云南松松塔的化学组成,作者对其乙酸乙酯部位化学成分进行了研究,从中共分离得到 5 个化合物,鉴定为二氢山奈酚(1)、7,15-二羟基去氢枞酸(2)、原儿茶酸(3)、香草酸(4)和十二烷(5)。化合物 1~5 皆首次从云南松中分离得到。

1 材料

BUCHI Rotavapor R-210 型旋转蒸发仪,SHZD(Ⅲ)型循环水真空泵,DHG-9075A 型电热鼓风干燥箱,ZF-2 型三用紫外仪,Bruker AM-400 型(¹H-NMR,TMS 为内标)及 Bruker DRX-500 型(¹³C-NMR,TMS 为内标),超导核磁共振波谱仪,VG Auto Spec-3000 型质谱仪。柱色谱用硅胶(100~200,200~300 目,硅胶 H)及薄层色谱预制板 GF₂₅₄ 皆购自于青岛海洋化工厂,Sephadex LH-20(Pharmacia 公司),MCI(三菱化学公司),甲醇、乙醇、氯仿、丙酮、

[收稿日期] 20110907(002)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30860365)

[第一作者] 李寅珊,硕士研究生,从事天然药物化学成分研究,Tel: 13608723735, E-mail: sophie. shanshan116@163. com

[通讯作者] * 李冬梅,讲师,硕士学位,从事天然药物化学成分研究, Tel: 13988507082 E-mail: ldm200805@163. com

石油醚、乙酸乙酯等均为工业试剂,重蒸后使用。

云南松松塔采自云南省大理州漾濞县,经大理学院生药教研室周浓副教授鉴定为松科松属植物云南松 *Pinus yunnanensis* Franoh. 的松塔,样品标本保存在大理学院有机药化教研室。

2 方法

云南松干燥松塔 10 kg,粉碎后用 95% 乙醇冷浸提取(24 h × 3 次),合并提取液,减压浓缩回收溶剂。浓缩得到的浸膏加适量水混悬后,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取,各萃取极性部位进行减压浓缩回收溶剂,得到石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇、水 5 个极性部分。其中,乙酸乙酯部位浸膏为 53.7 g。乙酸乙酯部位通过硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮为洗脱剂进行梯度洗脱,得 A~J 共 10 个流分。D 部分采用 MCI 柱色谱,以甲醇-水为洗脱剂进行梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 1(6 mg),2(3 mg)。G 部分亦先采用 MCI 胶柱色谱,再经 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 3(110 mg),4(12 mg),5(370 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色结晶(甲醇),分子式为 $C_{15}H_{12}O_6$, EI-MS (m/z): 288 $[M]^+$ 。 1H -NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.33 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.91 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.87 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4.96 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.53 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (MeOD, 500 MHz) δ : 85.0 (C-2), 73.7 (C-3), 198.5 (C-4), 165.3 (C-5), 97.3 (C-6), 168.7 (C-7), 96.3 (C-8), 164.5 (C-9), 101.9 (C-10), 129.3 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', C-5'), 159.2 (C-4')。以上数据与文献[5]报道的二氢山奈酚波谱数据对照基本一致,鉴定为二氢山奈酚。

化合物 2 无色针晶(氯仿/甲醇),分子式为 $C_{20}H_{28}O_4$, EI-MS (m/z): 332 $[M]^+$ 。 1H -NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 1.14 (3H, s, 20-CH₃), 1.25 (3H, s, 19-CH₃), 1.47 (3H, s, 16-CH₃), 1.48 (3H, s, 17-CH₃), 4.71 (1H, brs, 7 β -H), 7.23 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-12), 7.33 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-11), 7.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-14); ^{13}C -NMR (MeOD, 500 MHz) δ : 39.0 (C-1), 19.7 (C-2), 37.7 (C-3), 48.3 (C-4), 41.0 (C-5), 32.4 (C-6), 72.8 (C-7), 136.8 (C-8), 148.8 (C-9), 38.5 (C-10), 124.7 (C-11), 125.6 (C-12), 148.2 (C-13), 124.7 (C-14), 68.6 (C-15), 31.8 (C-16), 31.8 (C-17), 182.2

(C-18), 17.1 (C-19), 24.7 (C-20)。以上数据通过与文献[6-7]进行对比,鉴定为 7,15-二羟基去氢枞酸。

化合物 3 淡褐色方晶(甲醇),分子式为 $C_7H_6O_4$, EI-MS (m/z): 154 $[M]^+$ 。 1H -NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.42 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2), 7.41 (1H, d, 2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (MeOD, 500 MHz) δ : 123.1 (C-1), 117.7 (C-2), 146.1 (C-3), 151.5 (C-4), 115.8 (C-5), 123.9 (C-6), 170.3 (-COOH)。以上数据与文献[8-10]报道的原儿茶酸波谱数据对照基本一致,鉴定为原儿茶酸。

化合物 4 无色针晶(甲醇),分子式为 $C_8H_8O_4$, EI-MS (m/z): 168 $[M]^+$ 。 1H -NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.54 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.53 (1H, d, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 3.88 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (MeOD, 500 MHz) δ : 125.25 (C-1), 115.80 (C-2), 152.64 (C-3), 148.63 (C-4), 113.72 (C-5), 123.04 (C-6), 170.02 (C-7), 56.34 (-OCH₃)。以上数据与文献[11]报道的香草酸波谱数据对照基本一致,鉴定为香草酸。

化合物 5 无色蜡状物,分子式为 $C_{12}H_{26}$, EI-MS (m/z): 170 $[M]^+$ 。 1H -NMR 谱显示长链烷烃的特征信号。通过与文献[12]中报道的十二烷波谱数据对照基本一致,鉴定为十二烷。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:306.
- [2] 吕小满,胡艳芬,刘光明,等. 松塔化学成分及生物活性的研究进展[J]. 医学综述,2010,16(7):1071.
- [3] 刘光明,吕永俊,李好枝,等. 云南松松塔中抗 HIV 活性成分的研究初报[J]. 大理学院学报,2009,8(2):69.
- [4] 刘中禄,吕铁钢,张永亮. 松子壳多糖对小鼠主要免疫细胞功能的影响[J]. 中国比较医学杂志,2010,20(10):33.
- [5] 唐雨,张瑜,袁久志,等. 松花粉化学成分分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报,2011,28(6):429.
- [6] 张蓉,段宏泉,姚智,等. 樟子松针叶中二萜类成分研究[J]. 中国中药杂志,2006,31(23):1956.
- [7] J M Miguel Del Corral, Gordaliza M, Salinero M A, et al. ^{13}C -NMR data for abieta-8,11,13-triene diterpenoids [J]. Magnetic Resonance in Chem, 1994(32):774.

甜地丁脂溶性成分的 GC-MS 分析

刘红燕,张永清*
(山东中医药大学,济南 250355)

[摘要] 目的:应用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析甜地丁脂溶性化学成分。方法:采用石油醚提取甜地丁中的脂溶性成分,气相色谱-质谱联用技术对所得的脂溶性成分进行分析。结果:共鉴定出 22 个成分,占脂溶性成分总量的 98.12%。其中含量较高成分为 3-异辛氧基丙胺(23.178%), α -脱氢孤挺花宁碱(20.388%),2-甲氧基苯硫酚(11.387%),3-甲基十七烷(9.278%),(*Z*)-3-十六烯(7.000%)。结论:甜地丁脂溶性成分中含烷、烯、酮、酚、醇、醛、酯类等多种化学成分,具有较高的医药、食品应用价值,分析结果为甜地丁资源的进一步开发利用提供了科学依据。

[关键词] 甜地丁;脂溶性成分;气相色谱-质谱法(GC-MS)

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)02-0121-03

GC-MS Analysis of Liposoluble Constituents from
Herba Gueldenstaedtiaе Vernae

LIU Hong-yan, ZHANG Yong-qing*
(Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Ji'nan 250355, China)

[Abstract] **Objective:** The liposoluble constituents from Herba Gueldenstaedtiaе Vernae were analyzed by GC-MS. **Method:** The liposoluble constituents were extracted by solvents petroleum ether and further identified by GC-MS and their relative content was calculated by area normalization method. **Result:** Through comparison with mass spectra database, twenty-two components, which accounted for 98.12% of the peak areas, were separated and identified. The major components were 3-(2-ethylhexyloxy)-propylamine (23.178%), α -dihydrocaranine (20.388%), 2-methoxy benzenethiol (11.387%), 3-methylheptadecane (9.278%), (*Z*)-3-hexadecene (7.000%). **Conclusion:** The liposoluble constituents have high application value in medicine and food industry and mainly consisted of alkane, olefin, ketone, phenol, alcohol, aldehyde, ester, etc. The present experiments provided a scientific basis for the further exploitation and utilization of this herb.

[Key words] Herba Gueldenstaedtiaе Vernae; liposoluble constituents; GC-MS

[收稿日期] 20110917(001)
[基金项目] 国家科技重大专项(2010ZX09401-302-5-12);山东省科技发展计划项目(2008GG2NS02022)
[第一作者] 刘红燕,硕士,讲师,E-mail:lhyano@163.com
[通讯作者] *张永清,教授,博士生导师,从事中药资源与中药材质量控制研究,Tel:0531-89628085,E-mail:zyq622003@163.com

[8] 郑晓珂,冯卫生,王彦志,等. 松针的化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2004,39(11):820.

[9] 陈云华,龚慕辛,卢旭然,等. 鬼箭羽的降糖有效部位的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(7):42.

[10] 许枬,步显坤,周翎,等. 烫狗脊中的酚性化合物研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(8):71.

[11] 冯卫生,郑晓珂,王彦志,等. 马尾松松针中化学成分的分离与鉴定[J]. 天然产物研究与开发,2004,16(6):500.

[12] 王燕. 中甸兔儿风的活性成分研究[D]. 上海:上海交通大学,2009:90.

[责任编辑 邹晓翠]