

松塔化学成分的研究

杨鑫¹, 丁怡², 孙志浩^{1*}, 张东明^{2*}

(1. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 中国医学科学院、中国协和医科大学 药物研究所, 北京 100050)

摘要: 目的 研究华山松松塔的化学成分。方法 用溶剂法和色谱法分离化合物, 波谱法鉴定其结构。结果 分离得到 4 个二萜类化合物, 其结构鉴定为 7-oxo-12 α , 13 β -dihydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid (I), 7-oxo-13 β -hydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid (II), 8(14)-podocarp-13-on-18-oic acid (III) 和 lambertianic acid (IV)。结论 I 为新化合物, 其结构鉴定为 7-oxo-12 α , 13 β -dihydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid, 化合物 II, III 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 华山松; 松塔; 化学成分

中图分类号: R284.1; R284.2

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870(2005)05-0435-03

Studies on chemical constituents of *Pinus armandii*YANG Xin¹, DING Yi², SUN Zhi-hao^{1*}, ZHANG Dong-ming^{2*}

(1. School of Bioengineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China;

2. Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

Abstract: Aim To study chemical constituents from pine cone of *Pinus armandii* Franch. **Methods** The constituents were isolated by chromatographic method and the structures were identified on the basis of spectral analysis. **Results** Four compounds were identified as 7-oxo-12 α , 13 β -dihydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid (I), 7-oxo-13 β -hydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid (II), 8(14)-podocarp-13-on-18-oic acid (III) and lambertianic acid (IV). **Conclusion** Compound I is a new diterpenoid and compounds II, III were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Pinus armandii* Franch; pine cone; chemical constituents

华山松 (*Pinus armandii* Franch) 系松科 (Pinaceae) 松属植物, 主要含二萜^[1]、三萜^[2]、黄酮^[3]等成分, 有抗病毒、抗肿瘤等功效。松塔系松树的球果, 为了寻找该植物中的活性成分, 综合利用松塔资源, 作者对华山松松塔进行了系统的化学成分研究。从其乙醇提取物的乙酸乙酯部分中分离得到 4 个二萜类化合物, 经理化常数测定和波谱解析鉴定为 7-oxo-12 α , 13 β -dihydroxyabiet-8(14)-en-18-

oic acid (I), 7-oxo-13 β -hydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid (II), 8(14)-podocarp-13-on-18-oic acid (III) 和 lambertianic acid (IV)。

化合物 I 白色针状结晶。HR-EIMS m/z : 350.1090 (calcd for C₂₀H₃₀O₅, 350.1055)。UV 和 IR 光谱显示该化合物含有羟基 (ν_{\max} 3400 cm⁻¹), α , β -不饱和羰基结构 (λ_{\max} 244 nm, ν_{\max} 1678 cm⁻¹), 不饱和双键 (ν_{\max} 1631 和 850 cm⁻¹), 以及游离羧基 (ν_{\max} 2960 和 1722 cm⁻¹)。¹H 和 ¹³C NMR 显示有 20 个碳信号, 其中含有 4 个甲基, 5 个亚甲基, 5 个次甲基, 6 个季碳, 其中包括 2 个连有羟基的碳和 1 个异丙基 [δ_H 3.83 (1H, b s); δ_C 69.89 和 71.99], 1 个 α , β -不饱和羰基结构 [δ_H 6.75 (1H, s); δ_C 136.50, 138.53 和 201.14], 1 个游离羧基 (δ_C

收稿日期: 2004-10-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20432030)。

通讯作者 * Tel: 86-10-63165227, Fax: 86-10-63017757,

E-mail: zhangdm@imm.ac.cn

** Tel: 86-510-5808498, Fax: 86-510-5808498,

E-mail: sunzhihao@sytu.edu.cn

180.15)。这些数据与文献 [4] 报道的化合物, 7-oxo-13 β -hydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid, 即作者分离得到的化合物 II 的光谱数据极为相似, 只是化合物 I 在 C-12 上比该化合物多连接了 1 个羟基。通过与文献 [4] 报道的化合物以及化合物 II 进行比较, 利用 HMQC, HMBC 确定化合物 I 的平面构型 (图 1)。由此可见, 化合物 I 具有松香烷型二萜的基本骨架, 其构型与已知化合物的构型基本相似, 仅在 C-12 位上存在差异。通过 HMBC 可知, 出现在 δ_{H} 3.83 的氢与 C-9, C-13 和 C-14 远程相关, 从而确定 C-12 (δ_{C} 69.28) 位上又连接了 1 个羟基。¹H NMR 中 δ_{H} 3.83 的氢信号 (H-12) 呈宽单峰, ¹³C NMR 中 C-12 和 C-13 的化学位移分别为 69.89 和 71.99, 与文献中的化合物一致 (C-12 位羟基为 α 构型, C-13 位羟基为 β 构型), 可初步断定 C-12 位上连接的羟基可能为 α 构型^[41]。在 NOESY 实验中, 分别照射 H-12, H-11 α 和 H-11 β 。当照射 H-12 时, H-11 β 显著增益, 可确定 H-12 为 β 构型, 由此可确定 C-12 上的羟基为 α 构型。因此该化合物的结构确定为: 7-oxo-12 α , 13 β -dihydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid, 为新化合物。

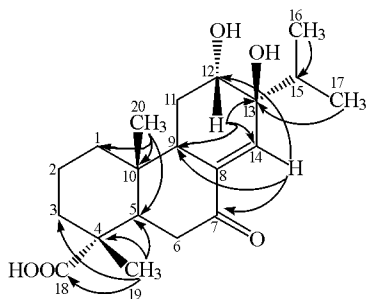


Figure 1 Important HMBC correlations of compound I

实验部分

熔点用 XT₄-100 显微熔点仪测定, 温度未校正; 核磁共振谱用 Inova-500 型核磁共振仪测定; EI-MS 和 HREI-MS 谱用 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪测定, ESI-MS 谱用 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 测定; 柱色谱用材料: 硅胶 H 及柱色谱硅胶 (200 - 300 目) (青岛海洋化工厂), RP-18 (43 - 63 μm , Merck); 松塔采于云南昆明, 由中国科学院昆明植物研究所杨崇仁教授鉴定。

1 提取分离

华山松松塔 6.5 kg, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 浓缩乙醇提取液, 得浸膏 330 g, 用硅胶进行干柱色谱, 氯仿-甲醇 (9:1) 洗脱, 得到 10 个部分, 将 2

至 7 部分合并, 分别用石油醚、乙酸乙酯和甲醇减压洗脱, 得到石油醚浸膏、乙酸乙酯浸膏和甲醇浸膏。取乙酸乙酯浸膏 90 g, 进行干柱色谱, 用氯仿-甲醇 (19:1) 洗脱, 得到 6 个部分。取第 5 部分 2.0 g, 进行反相硅胶柱色谱, 甲醇-水 (7:3) 进行洗脱, 分别得到化合物 I (4 mg), II (12 mg), III (10 mg); 取第 6 部分 3.2 g, 进行葡萄糖凝胶柱色谱, 甲醇-水 (8:2) 洗脱, 得到化合物 IV (21 mg)。

2 结构鉴定

化合物 I 7-Oxo-12 α , 13 β -dihydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid, 白色针状结晶; mp 275 - 277 $^{\circ}\text{C}$ (MeOH); $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 1.5^{\circ}$ (c 0.39, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (nm): 244; IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}): 3 400, 2 960, 1 722, 1 678, 1 631, 850; ¹H 和 ¹³C NMR 数据见表 1; HR-EIMS m/z : 350.109 0 (calcd for C₂₀H₃₀O₅, 350.105 5)。

Table 1 ¹H NMR (500 MHz) and ¹³C NMR (125 MHz) data of compounds I - II (CD₃OD)

Position	I		II		HMBC data of I (H to C)
	¹ H NMR	¹³ C NMR	¹ H NMR	¹³ C NMR	
1 α	1.20 m	37.81	1.24 m	37.53	3, 4
1 β	1.7 m	-	1.74 m	-	2, 4
2	1.59 (2H) m	17.69	1.62 (2H) m	17.69	4
3 α	1.76 m	36.99	1.72 (2H) m	37.01	2, 10
3 β	1.64 m	-	-	-	1
4	-	46.02	-	45.97	-
5 α	2.37 m	45.80	2.34 m	45.14	8, 9
6 α	2.35 dd(17, 4)	38.95	2.34 dd(17.5, 4)	38.86	5, 7, 18, 19
6 β	2.25 dd(17, 13)	-	2.23 dd(17.5, 13)	-	7
7	-	201.14	-	200.76	-
8	-	136.50	-	136.65	-
9 α	2.38 m	45.16	2.21 m	51.11	5, 7, 20
10	-	35.30	-	35.72	-
11 α	1.70 m	25.50	1.76 m	20.48	8, 13
11 β	1.41 m	-	1.45 m	-	-
12 α	3.83 br s	69.89	1.45 m	32.25	5, 13, 14
12 β	-	-	2.11 m	-	-
13	-	71.99	-	72.01	-
14	6.75 br s	138.53	6.74 br s	140.03	7, 9, 12
15	1.89 m	32.05	1.78 m	36.34	13
16	0.95 d(7.0)	15.47	0.96 d(7.0)	16.31	13, 15
17	1.00 d(7.0)	15.21	0.98 d(7.0)	15.95	13, 15
18	-	180.15	-	180.15	-
19	1.19 s	15.59	1.25 s	15.59	3, 4, 5, 18
20	0.87 s	13.50	0.91 s	13.25	1, 5, 10

化合物 II 7-Oxo-13 β -hydroxyabiet-8(14)-en-18-oic acid^[41], 白色针状结晶; C₂₀H₃₀O₄; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 17.0^{\circ}$ (c 0.30, MeOH); IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}):

3 496, 2 937, 1 695, 1 618, 893; ^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1; EI-MS m/z (%): 334[M]⁺ (21)。

化合物 III 8 (14)-Podocarpin-13-on-18-oic acid^[51], 无色油状物; $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$; ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3) δ : 38.92 (C-1), 18.69 (C-2), 37.63 (C-3), 47.37 (C-4), 48.86 (C-5), 24.81 (C-6), 35.71 (C-7), 164.78 (C-8), 52.29 (C-9), 39.04 (C-10), 21.18 (C-11), 37.28 (C-12), 198.49 (C-13), 126.57 (C-14), 179.65 (C-18), 17.47 (C-19), 15.73 (C-20); EI-MS m/z : 276[M]⁺ (25)。

化合物 IV Lambertianic acid^[31], 无色针状结晶; $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$; mp 127 - 128 $^\circ$; [α]_D²⁵ +55.0 $^\circ$ (c 0.70, EtOH); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3) δ : 39.01 (C-1), 19.84 (C-2), 37.85 (C-3), 44.17 (C-4), 56.23 (C-5), 26.02 (C-6), 38.67 (C-7), 147.81 (C-8), 55.21 (C-9), 40.36 (C-10), 24.25 (C-11), 23.55 (C-12), 125.42 (C-13), 110.93 (C-14), 138.71 (C-15), 142.64 (C-16), 106.46 (C-17), 183.97 (C-18),

28.959 (C-19), 12.78 (C-20); ESI-MS m/z : 339[M + Na]⁺。

References

- [1] Fang JM, Su WC, Cheng YS. Flavonoids and stilbenes from *Ammand pine* [J]. *Phytochemistry*, 1988, **27** (5): 1395 - 1397.
- [2] Fang JM, Tsai WY, Cheng YS. Serratene triterpenes from *Pinus amandii* Bark [J]. *Phytochemistry*, 1991, **30** (4): 1333 - 1336.
- [3] Fang JM, Lang CI, Chen WL, *et al.* Diterpenoid acids from the leaves of *Ammand pine* [J]. *Phytochemistry*, 1991, **30** (8): 2793 - 2795.
- [4] Ohtsu H, Tanaka R, In Y, *et al.* New abietane diterpenoids from the cones of *Larix kaemferi* [J]. *Can J Chem*, 2000, **78** (1): 31 - 40.
- [5] Cheung HTA, Miyase T, Lenguyen MP, *et al.* Further acidic constituents and neutral components of *Pinus massoniana* Resin [J]. *Tetrahedron*, 1993, **40** (36): 7903 - 7915.