

元宝山冷杉化学成分的研究

何瑞杰^{1,2}, 方宏^{1,2}, 吴颖瑞^{1,2*}

(1. 广西壮族自治区广西植物研究所, 广西桂林 541006; 2. 广西植物功能中国科学院物质研究与利用重点实验室, 广西桂林 541006)

摘要: 采用色谱技术对元宝山冷杉的化学成分进行分离, 根据波谱学方法确定化合物的结构。结果从元宝山冷杉中分离得到 5 个单体化合物, 分别鉴定为: 3 α -甲氧基-9 β -羊毛甾-7, 24-二烯-26, 23 R-内酯(1)、 β -谷甾醇(2)、6-甲基-3, 7-二甲氧基山奈酚(3)、3-氧代-羊毛甾(9, 11)-烯-24S, 25-二醇(4)、豆甾-4-烯-6 β -羟基-3-酮(5)。所有这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 元宝山冷杉; 松科; 化学成分

中图分类号: Q946.8 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2012)04-0548-03

Study on chemical constituents of *Abies yuanbaoshanensis*

HE Rui-Jie^{1,2}, FANG Hong^{1,2}, WU Ying-Rui^{1,2*}

(1. Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006, China)

Abstract: The chemical constituents of *Abies yuanbaoshanensis* were isolated by column chromatography and their structures were identified by spectroscopic methods. Five compounds, 3 α -methoxy-9 β -lanosta-7, 24-dien-26, 23R-olide(1), β -sitosterol(2), 5, 4'-dihydroxy-3, 7-dimethoxy-6-C methylflavone(3), 3-oxo-lanost-9(11)-ene-24S, 25-diol(4), stigmast-4-ene-6 β -ol-3-one(5) were obtained. All these compounds were isolated from the plant for the first time.

Key words: *Abies yuanbaoshanensis*; pinaceae; chemical constituents

元宝山冷杉(*Abies yuanbaoshanensis*)是松科冷杉属的常绿针叶乔木, 仅分布于广西融水县的元宝山, 为我国特有的濒危孑遗植物。冷杉属植物主要的化学成分是萜类、黄酮、木脂素, 还有少量的酚类、甾体、脂肪酸、脂肪醇(Yang等, 2008)。药理研究表明, 该属植物的代谢产物具有昆虫保幼, 抗肿瘤, 抗菌, 抗溃疡, 抗炎, 降血压, 镇咳, 镇痛等广泛的生物活性(Yang等, 2008), 并且在前期研究当中发现, 石油醚提取部分有良好的抗氧化活性(表

1), 目前对元宝山冷杉的化学成分尚未见有文献报道, 因此对元宝山冷杉的化学成分进行研究, 从中寻找具有新颖结构和高度生物活性的化合物。本研究从元宝山冷杉石油醚萃取部分中分离得到 5 个单体化合物, 通过理化性质和波谱学方法, 分别鉴定为: 3 α -甲氧基-9 β -羊毛甾-7, 24-二烯-26, 23 R-内酯(1)、 β -谷甾醇(2)、6-甲基-3, 7-二甲氧基山奈酚(3)、3-氧代-羊毛甾(9, 11)-烯-24S, 25-二醇(4)、豆甾-4-烯-6 β -羟基-3-酮(5)。

* 收稿日期: 2011-12-23 修回日期: 2012-05-18

基金项目: 广西自然科学基金(桂科基 0832021); 广西植物研究所科研基本业务费项目(桂植业 10008, 11009)[Supported by Natural Science Foundation of Guangxi(0832021); the Foundation for Fundamental Research of Guangxi Institute of Botany(10008, 11009)]

作者简介: 何瑞杰(1979-), 男, 广西钦州人, 硕士, 主要从事天然产物研究, (E-mail) heruijie927@163.com。

* 通讯作者: 吴颖瑞, 博士, 主要从事天然产物开发利用研究, (E-mail) wyrui@gxib.cn。

1 材料与仪器

BRUKER AVANCE 500 核磁共振仪(瑞士, 布鲁克公司); X-4 显微熔点测定仪(温度计未校正, 北京泰克仪器有限公司); VG Auto Spec 3000 型有机磁质谱仪(英国 VG 公司); 紫外光谱仪(上海精密仪器厂); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20(Pharmacia 公司); 柱色谱和薄层色谱用硅胶均系青岛海洋化工厂生产, 氘代氯仿(Norell, Inc), 氘代二甲亚砜(Cambridge Isotope Laboratories, Inc), 其余试剂(分析纯, 广东汕头市西陇化工厂)。实验用的植物采自广西融水县的元宝山, 经广西植物研究所苏宗明研究员鉴定为元宝山冷杉(*Abies yuanbaoshanensis*)。

表 1 石油醚浸膏的自由基清除活性

Table 1 Free radical scavenging activities of the petroleum ether extracts from *Abies yuanbaoshanensis*

IC ₅₀ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	DPPH	ABTS ⁺	OH
石油醚浸膏 Petroleum ether extract	96.8	56.0	300.0

2 提取与分离

取元宝山冷杉干燥的茎叶 10 kg, 粉碎后, 经 95% 乙醇冷提(7 d \times 3 次), 减压回收乙醇得浸膏。将浸膏分散于水中, 以石油醚萃取并减压浓缩, 得 250 g。取 200 g 石油醚部分经硅胶柱(200~300 目, 1 000 g)以石油醚-乙酸乙酯(100:0~0:100)梯度洗脱得 9 个组分(Fr. I-IX)。对 Fr. II(18 g)以石油醚: 氯仿: 丙酮(80:20:1~12:12:1)为洗脱剂, 进行硅胶柱(200~300 目, 360 g)层析分离, 再以氯仿: 甲醇(1:1)为体系过凝胶柱, 分别得到化合物 1(15 mg)、2(960 mg)、3(12 mg); 以氯仿: 甲醇(200:1~10:1)为洗脱剂, 对 Fr. III(10 g)进行硅胶柱层析, 从中得到化合物 4(40 mg)和化合物 5(18 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色晶体(氯仿), m. p. 238~240 °C。ESI-MS m/z : 468[M]⁺(5), 453(14), 421(95), 393(3), 351(3), 325(4), 314(30), 299(22), 227(30), 213(32), 201(22), 187(78), 175(77), 159

(62), 147(71), 135(100); ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): δ 7.00(1H, s, H-24), 5.52(1H, s, H-27), 4.97(1H, d, J = 11.8 Hz, H-23), 3.27(3H, s, OCH₃), 2.81(1H, s, H-3), 2.24(1H, d, J = 15.7 Hz), 2.17(4H, s), 1.91(3H, s, H-27), 1.02(3H, s, H-18), 1.00(6H, t, J = 3.0 Hz, H-21, 19), 0.95(3H, s, H-29), 0.94(3H, s, H-30), 0.91(3H, s, H-28); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃): δ 30.1(C-1), 23.1(C-2), 86.0(C-3), 37.7(C-4), 43.0(C-5), 22.9(C-6), 121.6(C-7), 148.5(C-8), 48.6(C-9), 35.7(C-10), 20.5(C-11), 35.4(C-12), 43.8(C-13), 52.9(C-14), 33.3(C-15), 28.6(C-16), 54.0(C-17), 23.8(C-18), 24.5(C-19), 33.5(C-20), 18.4(C-21), 40.5(C-22), 79.0(C-23), 149.7(C-24), 129.4(C-25), 174.4(C-26), 10.6(C-27), 23.8(C-28), 28.7(C-29), 30.9(C-30), 56.9(-OCH₃)。上述数据与文献(Shinichi 等, 1987; 张艳丽等, 2010)一致, 故鉴定化合物 1 为 3 α -甲氧基-9 β -羊毛甾-7, 24-二烯-26, 23R-内酯。

化合物 2: 白色针状结晶(丙酮), m. p. 135~136 °C。ESI-MS m/z : 414[M]⁺; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): δ 5.35(1H, br d, J = 4.8 Hz, H-6), 3.50(1H, m, H-3), 1.01(3H, s, H-19), 0.94(3H, d, J = 8.0 Hz, H-21), 0.85(3H, d, J = 8.0 Hz, H-29), 0.83(3H, d, J = 7.6 Hz, H-26), 0.80(3H, d, J = 7.6 Hz, H-27), 0.67(3H, d, H-18); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ 37.2(C-1), 31.6(C-2), 71.6(C-3), 42.3(C-4), 140.7(C-5), 121.7(C-6), 31.7(C-7), 31.9(C-8), 50.1(C-9), 36.5(C-10), 21.1(C-11), 39.6(C-12), 42.3(C-13), 56.6(C-14), 24.3(C-15), 28.2(C-16), 56.2(C-17), 11.8(C-18), 19.8(C-19), 36.4(C-20), 18.8(C-21), 33.7(C-22), 26.0(C-23), 45.4(C-24), 29.1(C-25), 19.5(C-26), 19.2(C-27), 23.0(C-28), 12.0(C-29)。上述数据与文献(杨波等, 2007)基本一致, 故鉴定化合物 2 为 β -谷甾醇。

化合物 3: 黄色针状晶体(丙酮), m. p. 257~258 °C。ESI-MS m/z : 327[M-H]⁻, 329[M+H]⁺; ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12.93(1H, s, H-5), 7.96(2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.93(2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.76(1H, s, H-8), 3.87(3H, s, OMe), 3.76(H, s, OMe), 1.97(3H, s, H-6); ¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆): δ 155.0(C-1), 138.4(C-2), 178.7(C-3), 105.2(C-4),

160.9(C-5), 107.7(C-6), 163.6(C-7), 90.5(C-8), 156.2(C-9), 121.2(C-1'), 130.7(C-2', 6'), 116.1(C-3', 5'), 157.9(C-4'), 60.1(7-OMe), 56.7(3-OMe), 7.7(H-6)。根据以上数据结合文献(Richard等, 1989), 故鉴定化合物3为6-甲基-3,7-二甲氧基山奈酚。

化合物4: 白色粉末, m. p. 148~149 °C。ESI-MS m/z : 458 $[M]^+$ (4), 440 (27), 425 (100), 407 (23), 383 (99), 311 (50), 271 (35), 257 (31), 145 (31), 125 (95), 59 (44); 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.66(3H, s, H-18), 0.75(3H, s, H-28), 0.90(3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 1.06(3H, s, H-30), 1.07(3H, s, H-29), 1.23(3H, s, H-26), 1.22(3H, s, H-27), 3.28(1H, br d, $J = 9.4$ Hz, H-24), 5.28(1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-11); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 36.7(C-1), 33.5(C-2), 217.2(C-3), 47.7(C-4), 53.4(C-5), 22.5(C-6), 27.9(C-7), 41.8(C-8), 147.1(C-9), 39.1(C-10), 116.2(C-11), 37.2(C-12), 44.3(C-13), 46.9(C-14), 33.8(C-15), 28.7(C-16), 50.9(C-17), 14.4(C-18), 21.8(C-19), 36.4(C-20), 18.5(C-21), 34.9(C-22), 27.7(C-23), 79.6(C-24), 73.2(C-25), 25.6(C-26), 23.3(C-27), 18.4(C-28), 26.5(C-29), 22.0(C-30)。上述数据与文献(Wada等, 2001; 向瑛等, 2004)基本一致, 故鉴定化合物4为3-氧代-羊毛甾(9,11)-烯-24S, 25-二醇。

化合物5: 白色晶体(氯仿), m. p. 204~205 °C。ESI-MS m/z : 428 $[M]^+$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 5.81(1H, s, H-4), 4.34(1H, s, H-6), 1.37(3H, s, H-19), 0.92(3H, d, $J = 6.6$ Hz), 0.86(3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-26), 0.84(3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-27), 0.82(3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-29), 0.74(3H, s, H-18); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 37.1(C-1), 34.3(C-2), 200.5(C-3), 126.3(C-4), 168.5(C-5), 73.2(C-6), 38.5(C-7), 29.7(C-8), 53.6(C-9), 38.0(C-10), 21.0(C-11), 39.5(C-12), 42.5(C-13), 55.8(C-14), 24.2(C-15), 28.1(C-16), 55.9(C-17), 12.0(C-18), 19.4(C-19), 36.1(C-20), 18.8(C-21), 33.7(C-22), 26.1(C-23), 45.8(C-24), 29.2(C-

25), 19.9(C-26), 19.1(C-27), 23.1(C-28), 12.0(C-29)。上述数据与文献(王茹萍等, 2009)基本一致, 故鉴定化合物5为豆甾-4-烯-6 β -羟基-3-酮。

4 结语

我们在元宝山冷杉石油醚萃取部分分到2个羊毛甾烷型三萜化合物, 文献报道羊毛甾烷型三萜化合物具有显著抗肿瘤、抗病毒、抗菌及抗炎镇痛活性(玛薇等, 2010), 也正因为如此备受国内外学者的关注, 通过对此类化合物的构效关系与结构修饰深入研究, 可为开发具有抗肿瘤、抗病毒等新药提供先导化合物。

参考文献:

- 玛薇, 杨峻山. 2010. 天然产物中羊毛甾烷型三萜的发现和活性研究进展[J]. 中国药理学杂志, 45(5): 321-325
- Richard R, Bernard V, Jean F B. 1989. 6-C-methyl- and 6,8-di-c-methyl-3,7-di-o-methylkaempferol from *Alluaudia dumosa* [J]. *Phytochemistry*, 28(7): 1996-1997
- Shinichi H, Nobutada K, Yoshiyuki H. 1987. Triterpenes from the seed of *Abies firma* [J]. *Phytochemistry*, 26(4): 1095-1099
- Wada S I, Iida A, Tanaka R. 2001. Triterpene constituents from the stem bark of *Pinus luchuensis* and their DNA topoisomerase II Inhibitory Effect [J]. *Planta Med*, 67: 659-664
- Wang RP(王茹萍), Wu D(吴迪), Gao HY(高慧媛), et al. 2009. Isolation and identification of steroids from the leaves of the *Magnolia sieboldii* K. Koch(天女木兰叶中甾类化合物的分离与鉴定) [J]. *J Shenyang Pharm Univ(沈阳药科大学学报)*, 26(11): 874-877
- Xing Y, Yang SP, Zhang ZJ, et al. 2004. Terpenoids and phenols from *Taiwania flousiana* [J]. *Acta Bot Sin*, 46(8): 1002-1008
- Yang XW, Li SM, Shen YH, et al. 2008. Phytochemical and biological studies of *Abies* species [J]. *Chem Biodiv*, 5(1): 56-81
- Yang B(杨波), Ji Y(计营), Yin XZ(殷学治), et al. 2007. Studies on the fat-soluble chemical constituents of *Carex siderosticta*(宽叶苔草脂溶性化学成分研究) [J]. *Lishizhen Med & Mat Med Res(时珍国医国药)*, 18(9): 2202-2203
- Zhang YL(张艳丽), Guo DX(郭东晓), Wang L(王蕾), et al. 2010. A new cadinane sesquiterpenoid lactone from *Lepidozia reptans*(指叶苔中的一个新倍半萜内酯化合物) [J]. *Chin J Nat Med(中国天然药物)*, 8(3): 177-179