

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201410021

闫晓旭, 潘争红, 程玲, 等. 高山柏化学成分研究(D[J]. 广西植物, 2015, 35(3): 428-430

Yan XX, Ning DS, Cheng L, et al. Chemical constituents of *Sabina squamata* (1)[J]. Guihaia, 2015, 35(3): 428-430

高山柏化学成分研究(I)

闫晓旭^{1,2}, 潘争红², 程玲^{1,2}, 宁德生², 李祖强³, 罗蕾^{1*}

(1. 云南师范大学, 昆明 650500; 2. 广西壮族自治区广西植物研究所, 广西桂林 541006; 3. 云南大学, 昆明 650031)
中国科学院

摘要: 采用硅胶、Sephadex LH-20、HPLC 半制备等方法, 对高山柏(*Sabina squamata*)的化学成分进行了研究。结果表明: 从高山柏植物中共分离得到 9 个化合物。这些化合物经过波谱数据分析并结合文献对照, 分别鉴定为山达海松酸(1), 3 β -羟基山达海松酸(2), 柳杉酚(3), 5-羟基-7,4'-二甲氧基黄酮(4), 去甲丁香色原酮(5), 柏木双黄酮(6), 十九烷酸-2,3-二羟丙酯(7), 胡萝卜苷(8), β -谷甾醇(9)。以上所有化合物均为首次从该植物中发现。研究结果丰富了高山柏的化学成分内容, 为其今后的开发与利用提供了科学依据。

关键词: 高山柏; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2015)03-0428-03

Chemical constituents of *Sabina squamata* (1)

YAN Xiao-Xu^{1,2}, PAN Zheng-Hong², CHENG Ling^{1,2},
NING De-Sheng², LI Zu-Qiang³, LUO Lei^{1*},

(1. Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China; 3. Yunnan University, Kunming 650031, China)

Abstract: The constituents of *Sabina squamata* were isolated by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography and reversed-phase HPLC. Their structures were elucidated by analyzing their spectral data and comparing with the previously reported literatures. Nine compounds were identified as sandaracopimeric acid(1), 3 β -hydroxysandaracopimeric acid(2), sugiol(3), 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone(4), noreugenin(5), cupressuflavone(6), onadecanoic acid-2,3-dihydroxypropylester(7), daucosterol(8), β -sitosterol(9). All compounds were firstly isolated from this plant. The results not only enriched its chemical constituents of *Sabina squamata*, but also would provide material basis for its development and utilization in the future.

Key words: *Sabina squamata*; chemical constituents; structure identification

高山柏(*Sabina squamata*)为柏科圆柏属(*Juniperus* sect. *Sabina*)常绿灌木或乔木, 全球约 50 种, 我国产 15 种 5 变种。本种分布广, 产于西南各省区以及甘肃和陕西、湖北、安徽、福建及台湾等地的海拔 1 600~4 000 m 的高山地带, 在缅甸北部也有分布(中国植物志编辑委员会, 1988)。圆柏属植

物中主要含有萜类化合物, 还含有黄酮、甾体等多种化学成分。但迄今为止尚未有关于高山柏化学成分和药理活性的研究报道。经本课题组前期研究表明, 高山柏粗提物具有一定的抗癌活性。本文对高山柏提取物的抗癌部位进行化学成分研究, 为高山柏植物的进一步开发与利用提供参考。

收稿日期: 2014-10-13 修回日期: 2014-12-15

基金项目: 广西植物功能物质研究与利用重点实验室开放基金(FPRU2014-5)

作者简介: 闫晓旭(1989-), 女, 湖北襄阳人, 硕士研究生, 研究方向为天然产物研究。

*通讯作者: 罗蕾, 副教授, 研究方向为天然药物研究, (E-mail)lluo12@yahoo.com.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

高山柏(*Sabina squamata*)采自云南昆明,由云南大学胡志浩教授鉴定,标本保存于云南大学实验中心。

瑞士 Bruker DRX-500 MHz 超导核磁共振仪; Agilent 1200 半制备型高效液相色谱仪; BS110S 赛多利斯电子天平(北京赛多利斯天平有限公司); 硅胶(200~300 目)及 TLC 检测用硅胶 GF254 板(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(瑞士 Amershan Biosciences 公司); 所有试剂均为分析纯。

1.2 提取与分离

干燥的高山柏枝叶 20 kg, 用 95% 的乙醇浸提 3 次, 提取液浓缩得到粗提物, 对粗提物进行 100~200 硅胶柱层析, 分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、甲醇洗脱, 得到 4 个部分。再将氯仿部分(365.7 g)以硅胶柱层析(100~200 目), 用石油醚-丙酮(1:0~0:1)梯度洗脱, 得到 6 个组分 Fr. B1~Fr. B6。Fr. B2 经过硅胶柱层析(200~300 目), 石油醚-乙酸乙酯(9:1~0:1)梯度洗脱后, 得到化合物 1(60 mg)、3(36.2 mg)和 9(56 mg)。Fr. B4 经过硅胶柱层析(200~300 目), 石油醚-丙酮(9:1~0:1)梯度洗脱后, 得到化合物 4(20 mg)和 7(11.4 mg)。Fr. B6 经过硅胶柱层析(200~300 目), 石油醚-丙酮(9:1~0:1)梯度洗脱后, 得到化合物 2(124 mg)和 5(26 mg)。对乙酸乙酯部分(428 g)同样采取硅胶柱层析(100~200 目), 用氯仿-甲醇(9:1~0:1)梯度洗脱得到 5 个组分 Fr. C1~Fr. C5。Fr. C2 经过重结晶后, 得到化合物 8(34 mg), 母液经过硅胶柱层析(200~300 目), 用氯仿-甲醇(9:1~0:1)梯度洗脱, 再利用 HPLC 制备(乙腈/水, 30%~45%, v/v)纯化, 得到化合物 6(2 mg)。

2 结构鉴定

运用¹H NMR、¹³C NMR 等方法对 9 个单体化合物进行结构鉴定。

化合物 1 白色针晶, ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 5.77(1H, dd, $J = 10.5, 10.5$ Hz, H-15), 5.18(1H, s, H-14), 4.90(2H, m, H-16), 1.21(3H,

s, H-17), 1.04(3H, s, H-20), 0.84(3H, s, H-19); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ : 38.5(t, C-1), 18.3(t, C-2), 37.9(d, C-3), 47.4(s, C-4), 49.0(d, C-5), 18.7(t, C-6), 26.2(t, C-7), 136.8(s, C-8), 50.7(s, C-9), 37.6(s, C-10), 16.9(t, C-11), 35.6(t, C-12), 37.2(s, C-13), 129.3(d, C-14), 149.1(d, C-15), 110.3(t, C-16), 25.1(q, C-17), 34.6(q, C-18), 184.9(s, C-19), 15.4(q, C-20)。以上波谱数据与柳春梅等(2010)的报道一致, 故鉴定 1 为山达海松酸。

化合物 2 白色针晶, ¹H NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ : 5.84(1H, dd, $J = 10.5, 10.5$ Hz, H-15) 5.32(1H, s, H-14), 4.98(2H, m, H-16), 1.70(3H, s, H-19), 1.11(3H, s, H-17), 0.91(3H, s, H-20); ¹³C NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.6(C-1), 18.9(C-2), 24.9(C-3), 37.7(C-4), 50.5(C-5), 75.5(C-6), 35.8(C-7), 136.9(C-8), 50.6(C-9), 154.4(C-10), 28.2(C-11), 34.7(C-12), 37.9(C-13), 129.3(C-14), 149.0(C-15), 110.5(C-16), 26.2(C-17), 180.5(C-18), 12.3(C-19), 15.3(C-20)。以上波谱数据与杨亚滨等(2009)和柳春梅(2010)的报道一致, 故鉴定化合物 2 为 3 β -羟基山达海松酸。

化合物 3 白色针晶, ¹H NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ : 12.4(1H, s, 12-OH), 8.41(1H, s, H-14), 7.12(1H, s, H-11), 其中 1.16(3H, s), 0.87(3H, s), 0.83(3H, s) 为三组甲基质子信号; ¹³C NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ : 38.1(C-1), 19.1(C-2), 41.5(C-3), 33.3(C-4), 49.8(C-5), 36.4(C-6), 197.1(C-7), 123.5(C-8), 156.5(C-9), 38.0(C-10), 110.1(C-11), 161.7(C-12), 134.0(C-13), 126.5(C-14), 27.3(C-15), 22.8(C-16), 22.6(C-17), 32.5(C-18), 21.3(C-19), 23.4(C-20)。以上波谱数据与曹春泉等(2009)的报道一致, 故鉴定化合物 3 为柳杉酚。

化合物 4 黄色针晶, ¹H NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ : 13.6(1H, s, 5-OH), 7.97(2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.13(2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.96(1H, s, H-3), 6.71(1H, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.63(1H, $J = 2.5$ Hz, H-6), 3.79(3H, s, 4'-OCH₃), 3.76(3H, s, 7-OCH₃); ¹³C NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ : 164.2(C-2), 104.7(C-3), 182.8(C-4), 162.7(C-5), 98.6(C-6), 165.9(C-7), 92.9(C-8), 158.1(C-9), 105.9(C-10), 55.9(C-11), 123.4(C-1'), 128.6(C-2', 6'), 114.9(C-3', 5'), 163.1(C-4'), 55.5(C-7')。以上波谱数据与赵东保等(2005)的报道一致, 故鉴定

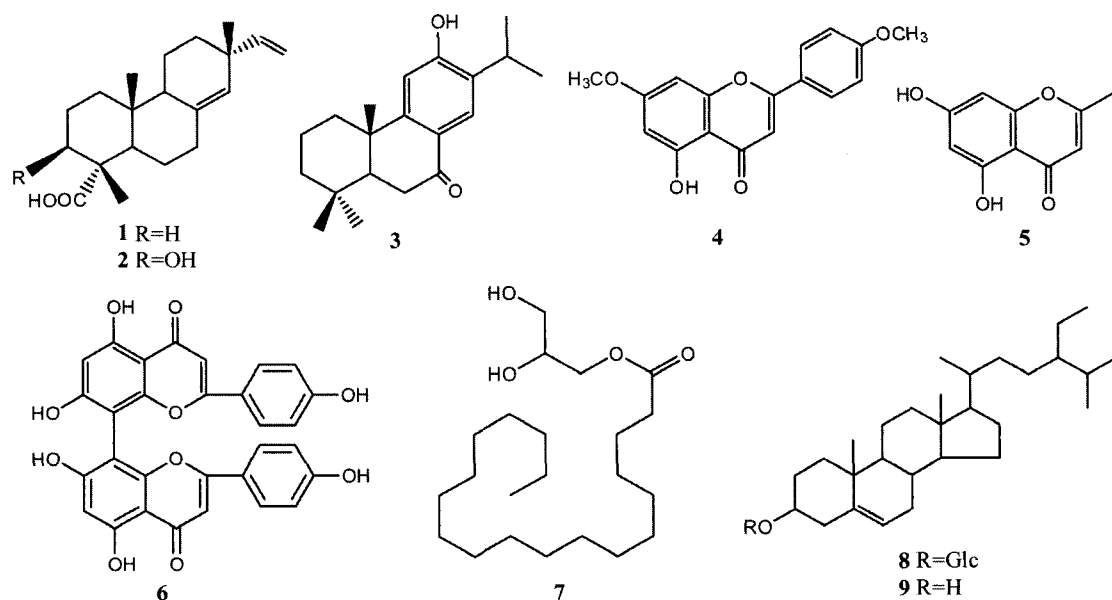


图 1 高山柏化合物结构(1~9) 1. 山达海松酸; 2. 3 β -羟基山达海松酸; 3. 柳杉酚; 4. 5-羟基-7,4'-二甲氧基黄酮; 5. 去甲丁香色原酮; 6. 柏木双黄酮; 7. 十九烷酸-2,3-二羟丙酯; 8. 胡萝卜苷; 9. β -谷甾醇。

Fig. 1 Chemical constituents from *S. squamata* (1~9) 1. Sandaracopimeric acid; 2. 3 β -hydroxysandaracopimeric acid; 3. Sugiol; 4. 5-hydroxy-4',7-dimethoxyflavone; 5. Noreugenin; 6. Cupressuflavone; 7. Onadecanoic acid-2,3-dihydroxypropylester; 8. Daucosterol; 9. β -sitosterol.

4 为 5-羟基-7,4'-二甲基黄酮。

化合物 5 白色针晶, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 6.36 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.08 (1H, s, H-3), 2.38 (3H, d, $J = 0.5$ Hz, 2-Me); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 168.4 (C-2), 108.9 (C-3), 183.2 (C-4), 164.8 (C-5), 99.6 (C-6), 163.4 (C-7), 94.5 (C-8), 20.3 (C-9), 105.1 (C-4a), 159.3 (C-8a)。以上波谱数据与杨郁等(2013)的报道一致, 故鉴定 5 为去甲丁香色原酮。

化合物 6 黄色粉末, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.35 (4H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6', 2'', 6''), 6.69 (4H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5', 3'', 5''), 6.53 (2H, s, H-3, 3''); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 165.9 (C-2, 2''), 103.2 (C-3, 6, 3'', 6''), 184.3 (C-4, 4''), 162.6 (C-5, 7, 4', 5'', 7'', 4''), 101.9 (C-8, 8''), 156.8 (C-9, 9''), 105.1 (C-10, 10''), 123.2 (C-1', 1''), 128.9 (C-2', 6', 2'', 6''), 116.9 (C-3', 5', 3'', 5'')。以上波谱数据与刘伟等(2010)的报道一致, 故鉴定化合物 6 为柏木双黄酮。

化合物 7 白色粉末, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.17 (1H, m, 2-OH), 4.16 (1H, m, 1-OH), 3.92 (1H, m, H-2), 3.64 (2H, ddd, $J = 4.0,$

3.5, 6.0, 6.0 Hz, H-1), 2.26 (2H, m, H-3), 1.63 (2H, m, H-2'), 1.28 (32H, m, H-3'~H-18'); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 70.4 (C-1), 77.4 (C-2), 76.9 (C-3), 174.5 (C-1'), 65.3 (C-2'), 63.5 (C-3'), 34.3-29.3 (C-4'-16'), 25.1 (C-17'), 22.8 (C-18'), 14.2 (C-19')。以上波谱数据与原源等(2001)的报道一致, 故鉴定化合物 7 为十九烷酸-2,3-二羟丙酯。

化合物 8 白色粉末, 在 10% 硫酸乙醇溶液中显紫红色, 与胡萝卜苷标准品 TLC 检测 Rf 值一致, 且混合后熔点不降低。故化合物 8 鉴定为胡萝卜苷。

化合物 9 白色针晶, 在 10% 硫酸乙醇溶液中显紫红色, 与 β -谷甾醇标准品 TLC 检测 Rf 值一致, 且混合后熔点不降低。故化合物 9 鉴定为 β -谷甾醇。

参考文献:

- Cao CQ(曹春泉), Sun LR(孙隆儒), Lou HX(娄红祥), *et al.* 2009. Chemical constituents of *Salvia miltiorrhiza* f. *alba* (白花丹参的化学成分研究)[J]. *Li Shizhen Med & Mat Med Res* (时珍国医国药), 20(3): 636-637
- Editorial Committee of Flora of China (中国植物志编委会). 1988. *Floral of China* (中国植物志)[M]. Beijing (北京): (下转第 330 页 Continue on page 330)

- Hijmans RJ, Cameron SE, Parra JL, *et al.* 2005. A Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas[J]. *Int J Climatol*, **25**(15): 1 965—1 978
- Hu X(胡秀), Gao LX(高丽霞), Liu N(刘念). 2011. The identification, propagation and landscape use of several *Hedychiums* with cymbidium fragrance(几种兰香类姜花属植物的鉴定、繁殖及园林应用)[J]. *J Guangdong Landsc Architect* (广东园林), **33**(145): 56—58
- Leshowitz B. 1969. Comparison of ROC curves from one-and two-interval rating-scale procedures[J]. *J Acoust Soc Am*, **46**: 399
- Manel S, Williams HC, Ormerod SJ. 2001. Evaluating presence-absence models in ecology: the need to account for prevalence[J]. *J Appl Ecol*, **38**(5): 921—931
- Meynard CN, Quinn, JF. 2007. Predicting species distributions: a critical comparison of the most common statistical models using artificial species[J]. *J Biogeogr*, **34**(8): 1 455—1 469
- Ortega-Huerta MA, Peterson AT. 2008. Modeling ecological niches and predicting geographic distributions: a test of six presence-only methods[J]. *Rev Mex Biodivers*, **79**(1): 205—216
- Pearson RG, Thuiller W, Araújo MB, *et al.* 2006. Model-based uncertainty in species range prediction[J]. *J Biogeogr*, **33**(10): 1 704—1 711
- Pearson RG, Dawson TP. 2003. Predicting the impacts of climate change on the distribution of species: are bioclimate envelope models useful? [J]. *Glob Ecol Biogeogr*, **12**(5): 361—371
- Phillips SJ, Anderson RP, Schapire RE. 2006. Maximum entropy modeling of species geographic distributions[J]. *Ecol Model*, **190**(3): 231—259
- Qi ZX(齐增湘), Xu WH(徐卫华), Xiong XY(熊兴耀), *et al.* 2011. Assessment of potential habitat for *Ursus thibetanus* in the Qinling Mountains(基于 MAXENT 模型的秦岭山系黑熊潜在生境评价)[J]. *Biodivers Sci* (生物多样性), **19**(3): 343—352
- Sanchez AC, Osborne PE, Haq N. 2010. Identifying the global potential for baobab tree cultivation using ecological niche modeling[J]. *Agrofor Syst*, **80**(2): 191—201
- Stockwell DRB, Peterson AT. 2002. Effects of sample size on accuracy of species distribution models[J]. *Ecol Model*, **148**(1): 1—13
- Suárez-Seoane S, García dela Morena EL, Morales Prieto MB, *et al.* 2008. Maximum entropy niche-based modelling of seasonal changes in little bustard (*Tetrax tetrax*) distribution[J]. *Ecol Model*, **219**(1): 17—29
- Svenning JC, Normand S, Skov F. 2008. Postglacial dispersal limitation of widespread forest plant species in nemoral Europe[J]. *Ecography*, **31**(3): 316—326
- Wang YS(王运生), Xie BY(谢丙炎), Wan FH(万方浩), *et al.* 2007. Application of ROC curve analysis in evaluating the performance of alien species potential distribution models(ROC 曲线分析在评价入侵物种分布模型中的应用)[J]. *Biodivers Sci* (生物多样性), **15**(4): 365—372
- Wu ZL(吴中伦). 1983. The Introduction of Foreign Woody Species(国外树种引种概论)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社): 1—5
- Zhao WJ(赵文娟), Chen L(陈林), Ding KJ(丁克坚), *et al.* 2009. Prediction of potential geographic distribution areas of the maize downy mildew in China by using MAXENT(利用 MAXENT 预测玉米霜霉病在中国的适生区)[J]. *Plant Prot* (植物保护), **35**(2): 32—38

(上接第 430 页 Continue from page 430)

- Science Press(科学出版社), 7: 353
- Liu CM(柳春梅), Zhou HB(周慧斌), Zhang WD(张卫东). 2010. Terpenoids from stems and leaves of *Cupressus gigantea* (巨柏茎叶的萜类成分)[J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), **8**(6): 405—410
- Liu W(刘伟), Bai SP(白素平), Liang HJ(梁会娟), *et al.* 2010. Studies on the chemical constituents of *Lonicera japonica* (小叶忍冬藤的化学成分研究)[J]. *Chin Trad & Herb Drugs* (中草药), **41**(7): 1 065—1 068
- Yuan Y(原源), Chen WS(陈万生), Zheng SQ(郑水庆), *et al.* 2001. Studies on chemical constituents in root of *Rumex patientia* L. (巴天酸模的化学成分)[J]. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **26**(4): 40—42
- Yang Y(杨郁), Zhang Y(张杨), Ren FX(任凤霞), *et al.* 2013. Chemical constituents from the roots of *Angelica polymorpha* Maxim(拐芹根的化学成分研究)[J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), **48**(5): 718—722
- Yang YB(杨亚滨), Yang XQ(杨雪琼), Xu YQ(徐艳群), *et al.* 2009. Two diterpenoids from herbs of *Huperzia serrata* (千层塔中的 2 个二萜类化合物)[J]. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **34**(8): 987—989
- Zhao DB(赵东保), Wang HQ(汪汉卿), Zhang W(张卫), *et al.* 2005. Studies on flavonoids from herb of *Artemisia ordosica* (黑沙蒿黄酮类化学成分研究)[J]. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **30**(18): 1 430—1 432