

## · 化学成分 ·

## 刺柏中两个新的含氧二萜化合物

陈红英<sup>1</sup>, 林南英<sup>2</sup>, 余定学<sup>1</sup>, 谢金伦<sup>3</sup>

(1. 化学系, 2. 工业微生物发酵重点实验室, 3. 物理系, 云南大学, 云南 昆明 650091)

**摘要:** 目的 研究了柏科刺柏属植物刺柏 *Juniperus formosana* 果实的化学成分。方法 通过液-液分配, 硅胶及氧化铝柱色谱分离和纯化, 运用质谱、核磁共振氢谱、碳谱及二维碳氢相关谱鉴定结构。结果 从其醋酸乙酯部分得到两个二萜化合物: 19-羧基-8(17)-13(16)-14-赖伯当三烯( ); 15, 19-二羟基-8(17)-13(E)-赖伯当二烯( )。结论 化合物 和 是两个新化合物。

**关键词:** 刺柏; 果实; 二萜

中图分类号: R 284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2004)04-0368-03

Two new oxygenated diterpenoids from *Juniperus formosana*CHEN Hong-ying<sup>1</sup>, LIN Nan-ying<sup>2</sup>, YU Ding-xue<sup>1</sup>, XIE Jin-lun<sup>3</sup>

(1. Department of Chemistry; 2. Key Laboratory of Industrial Microbiology Fermentation;

3. Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** **Object** To study the chemical constituents from the fruits of *Juniperus formosana* Hayata.

**Methods** The compounds were isolated and purified on liquid-liquid, silica gel, and aluminium oxide column chromatography, their structures were identified by spectroscopic methods, such as GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR, especially 2D-NMR. **Results** Two new oxygenated diterpenoids, named labdatriene ( ) and labdadiene ( ), were isolated from the ethyl acetate extract. Their structures were determined to be 19-carboxy-8(17)-13(16)-14-labdatriene and 15, 19-dihydroxyl-8(17)-13(E)-labdadiene, respectively. **Conclusion** Compounds and are new diterpenoids.

**Key words:** *Juniperus formosana* Hayata; fruit; diterpenoids

刺柏属植物在中国有 3 个种, 云南省的刺柏 *Juniperus formosana* Hayata 在民间被广泛用于治疗麻疹、皮肤疥癣和高烧感冒。它的根、叶、种子中含有芳香油, 因此除了医用价值外, 其芳香性成分也被用于生产杜松子酒、化妆品和增强一些时尚饮料的口感与香味<sup>[1]</sup>。尽管这个属其他种的化学成分已得到深入而系统的报道, 但目前对刺柏化学成分的研究还未有报道。本实验对其果实的化学成分进行了研究, 从中分离鉴定了 2 个新的二萜化合物。

## 1 实验部分

1.1 材料与仪器: 刺柏新鲜的果实采自云南昆明, 由云南大学生命科学学院胡志浩教授鉴定, 标本存放在云南大学植物标本室。熔点用微熔点仪(温度计未校正)测定。IR 用 PE-577 红外光谱测定。UV 用 Hitachi 850 紫外谱仪测定; NMR 数据用 Bruker

AM-400 核磁共振仪测得; EI-MS 数据用 Finnigan-5410 仪测得。精确相对分子质量及分子式由高分辨质谱仪 VG7070E 测定, C, H 元素分析用 240 型元素分析仪测定。所用柱色谱硅胶、氧化铝及高效薄层板均由山东青岛海洋化工厂生产, 试剂均为化学纯, 由上海化学试剂二厂生产。

1.2 提取与分离纯化: 4.5 kg 的刺柏新鲜果实磨成粉, 用 75% 乙醇浸泡 3 次, 减压浓缩, 回收乙醇得浸膏 259 g。将浸膏分散于水中, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇提取 3 次, 分别减压回收溶剂。醋酸乙酯部分得到 102 g 膏状物, 将其进行硅胶柱色谱分离, 用石油醚-丙酮洗脱, 得到 3 个部分 A, B, C。A 部分减压浓缩, 析出固体, 经真空干燥得化合物 175 mg。B 部分用氧化铝进行柱色谱分离, 用石油醚-丙酮洗脱, 得到化合物 61 mg。

收稿日期: 2003-10-31

作者简介: 陈红英, 女, 四川人, 云南大学化学系硕士研究生, 主要从事天然化学的研究。

Tel: (0871) 5032538 E-mail: qing qin g203@ yahoo. com. cn

## 2 结果与讨论

化合物 **1** : 淡黄色固体, mp 107 ~ 108 。  
 $[\alpha]_D^{22} - 19.1$  (c, 0.30, CHCl<sub>3</sub>)。元素分析: C 79.2%, H 1.01%。EI-MS 有一个弱的分子离子峰: 302 [M<sup>+</sup>], 精确相对分子质量测得值 302.224 2 (理论值 302.224 5), 相应其分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>。不饱和度为 6。特征分子离子峰: 287 (M<sup>+</sup> - 15), 257 (M<sup>+</sup> - 45), 121 (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)。IR: 3 500 ~ 2 450, 1 690 cm<sup>-1</sup> (羧基); 3 080, 1 640, 990, 890 cm<sup>-1</sup> (非共轭环外双键)。UV λ<sub>max</sub> (MeOH) nm (log ε): 229 (4.1), 225 (4.0), 说明可能有一个共轭的双键亚结构单元。其<sup>13</sup>C-NMR 及 DEPT 给出 20 个碳的信号: 2 个甲基; 10 个亚甲基 (包括 3 个末端碳亚甲基 δ 分别为 115.48, 113.13, 106.41); 3 个次甲基 (其中有一个烯丙型次甲基, δ 为 139.02) 和 4 个季碳 (其中 2 个烯碳, 1 个羰基碳, δ 分别为 147.95, 146.99, 184.23)。该化合物 NMR 数据与这个属所含化合物 瓊珀酸<sup>[2-4]</sup> 的信息相吻合。由以上的实验数据和文献对照信息, 推知该化合物为赖伯当二萜骨架。该化合物的完整结构式是由一系列 2D-NMR 得以完成。从 HMQC 和 HMBC 可知, H<sub>3</sub>-20 (0.59) 与 C-10 (40.07), C-1, C-9; H-9 (1.42) 与 C-10 (40.07), C-11 (22.23), C-8 (147.95), C-7 (38.87), C-1 (39.11); H<sub>2</sub>-17 (4.56, 4.48) 和 C-8 (147.95), C-9 (55.78), C-6 (26.02); H-5 (1.30) 与 C-4 (44.11), C-6 (26.02), C-19 (184.23), C-10 (40.07), C-20 (12.75); H<sub>2</sub>-16 (5.03) 和 C-13 (146.99); H-14 (6.36) 与 C-13 (146.99) 和 C-15 (115.48); H<sub>3</sub>-18 (1.23) 和 C-4 (44.11) 有明显的偶合。而 δ 184.23 处的羰基碳与 H<sub>3</sub>-18 有弱的相关, 考虑此甲基的化学位移 (1.23) 及 4 位碳是一个季碳, 可推知羧基与此甲基连在同一个碳上。

化合物 **2** 的立体结构由它的甲酯化合物 1a 的一系列 NOE 效应得以完成。最明显的 NOE 效应是 H<sub>3</sub>-20 与 H-5, 这确定了 2 个六元环的顺式稠环结构。H-5 与该化合物的甲酯化合物上的酯甲基有 NOE 效应, 说明羧基是以 a 式存在。H-9 与 H-5 无 NOE 效应。H-12 与 H-14 的 NOE 确认了共轭双键的立体化学结构。至此, 化合物 **2** 确定为 19-羧基-8(17)-13(16)-14-赖伯当三烯, 结构式见图 1。其 NMR 数据见表 1。

化合物 **3** : 白色粉末, mp 93 ~ 94 。 $[\alpha]_D^{22} - 36.2$  (c, 0.20, CHCl<sub>3</sub>)。它的质谱图表明有一个非常弱的分子离子峰 m/z 306, 相对分子质量高分辨质

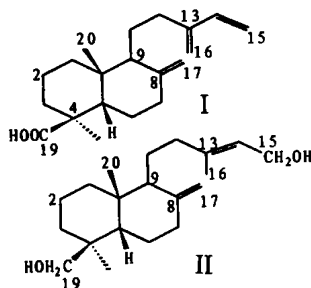


图 1 化合物 **1** 和 **2** 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of compounds **1** and **2**

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的核磁共振数据 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Table 1 NMR spectral data of compounds **1** and **2** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

碳位	<sup>1</sup> H-NMR		<sup>13</sup> C-NMR	
	δ	耦合常数	δ	δ
1	1.05 (t, J = 10.8)	1.37 (t, J = 11.4)	39.11	39.06
2	1.15 (m)	1.49 (m)	19.86	18.82
3	1.20 (m)	1.28 (m)	37.78	35.21
4	—	—	44.11	38.61
5	51.30 (dd, J <sub>1</sub> = 5.8, J <sub>2</sub> = 14.5)	1.44 (dd, J <sub>1</sub> = 5.0, J <sub>2</sub> = 17.1)	56.33	56.12
6	1.40 (m)	1.77 (m)	26.02	24.23
7	1.45 (dt, J <sub>1</sub> = 5.8, J <sub>2</sub> = 14.6)	2.17 (dd, J <sub>1</sub> = 5.1, J <sub>2</sub> = 17.0)	38.87	38.03
8	—	—	147.95	148.17
9	1.42 (dt, J <sub>1</sub> = 10.4, J <sub>2</sub> = 16.2)	1.57 (dd, J <sub>1</sub> = 6.4, J <sub>2</sub> = 18.1)	55.78	56.24
10	—	—	40.07	39.34
11	1.51 (m)	1.47 (m)	22.23	21.73
12	1.56 (m)	1.79 (m)	28.96	38.20
13	—	—	146.99	139.40
14	6.36 (dt, J <sub>1</sub> = 10.5, J <sub>2</sub> = 18.5)	5.35 (t, J = 6.4)	139.02	122.96
15	5.14 (d, J = 3.5)	4.12 (d, J = 6.8)	115.48	58.93
16	5.03 (d, J = 10.8)	1.65 (s)	113.13	16.16
17	4.56 和 4.48 (d, J = 3.4)	4.51 和 4.88 (brs)	106.41	106.34
18	1.23 (s)	0.96 (s)	28.06	26.01
19	—	3.32 和 3.37 (d, J = 10.8)	184.23	64.39
20	0.59 (s)	0.64 (s)	12.75	15.15

谱测得值 306.253 3, 相应的分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, 不饱和度为 4。IR: 3 327, 1 030 cm<sup>-1</sup> (丙烯型羟基); 3 075, 1 640, 890 cm<sup>-1</sup> (环外不饱和亚甲基); 3 030, 1 624, 810 cm<sup>-1</sup> (取代双键)。由以上信息及此化合物的核磁共振数据与已知化合物<sup>[5]</sup> 的信息相似, 可以推测此化合物可能具有赖伯当二萜骨架。

由<sup>1</sup>H-NMR 和 HMQC 知, 此化合物有 3 个甲基以单峰出现 (δ 分别为 0.64, 0.96, 1.65), 有两个与饱和碳相连, 另一个是烯丙型的甲基 (δ 1.65)。有两个末端烯基氢 (δ 分别为 4.51, 4.88; 各为 1 个 H, 宽峰), 这说明可能存在一个环外亚甲基 (H-17)。另有一个丙烯基氢 (5.35, H-14) 对于证实侧链亚结构 -C=CH-CH<sub>2</sub>OH 的存在是很重要的信息。连有羟基的两个碳的化学位移是 58.93, 64.39, 氢谱共振

信号分别为 4.12, 3.32, 3.37; 加入重水后, 两个羟基氢的信号在氢谱中消失。19 位碳上的两个氢是不等价, 属 AB 系统, 在 3.32, 3.73 处形成四重峰。这些数据与红外光谱的信号一致。由 HMB C 进一步知, H<sub>3</sub>-20 与 C-5, C-10, C-1, C-9; H<sub>2</sub>-19 与 C-4, C-18, C-5; H<sub>2</sub>-17 与 C-8, C-9, C-7; H<sub>3</sub>-16 与 C-13, C-12, C-14 相偶合; 而 H-14 与 C-15 和 C-13 有明显的偶合。通过 2D-NMR 技术以及与已知化合物<sup>[5]</sup>及化合物的数据比较, 最后指证了 NMR 数据。见表 1。根据烯丙型甲基的位置裂分信号及在  $\delta$ 5.35 处烯氢的化学位移, 特别是 16 位碳上甲基氢和 14 位碳上氢不存在 NOE, 可以得知侧链双氢与甲基是处于双键的反位, 从而决定了双键的反式构型。在 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 图中,  $\delta$ 5.35 处的 H-14 的三重峰与 16 位碳上的甲基氢有一个远程相关点, 这也暗示双键上反式氢间的 W 型偶合, 是此双键构型的一个补充

证据。化合物的立体化学可以从其 NOE 差示光谱推导得到。所以, 化合物 确定为 15, 19-二羟基-8(17)-13(E)-赖伯当二烯。

#### References:

- [1] Xie J L, Dai Z Q, Yu D X, et al. The chemical constituents of essential oil from leaves of *Juniperus formosana* Hayata [J]. *J Yunnan Univ* (云南大学学报), 1994, 16(2): 44-48.
- [2] Chen H F. *Dictionary of Active Constituents from Plant* (植物活性成分词典) [M]. Vol . Beijing: China Medicopharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2001.
- [3] Fang S D, Gu Y L, Yu H G, et al. The chemical constituents of antitumor from *Sabina vulgaris* Ant [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1989, 31: 382-388.
- [4] Fang J M, Chen Y C, Wang B W, et al. Terpenes from heartwood of *Juniperus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(5): 1361-1365.
- [5] Gong Y H. <sup>13</sup>C-NMR Chemical Shift of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的<sup>13</sup>C-NMR核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.

## 鹿心雪茶的化学成分研究

高秀丽<sup>1</sup>, 张荣平<sup>2</sup>

(1. 贵阳医学院 药理学系, 贵州 贵阳 550001; 2. 昆明医学院, 云南 昆明 650031)

**摘要:** 目的 开发利用云南民族药材鹿心雪茶。方法 用 80% 乙醇回流提取, 反复硅胶柱色谱分离, 理化性质和光谱解析鉴定化合物结构。结果 从鹿心雪茶乙醇提取物中, 分离并鉴定了 2 个化合物, 分别为 3-醛基-6-甲基-2, 4-二羟基苯甲酸乙酯( ) 和 4-甲基-2, 6-二羟基苯甲醛( )。结论 两者均为首次分得的新化合物。

**关键词:** 鹿心雪茶; 3-醛基-6-甲基-2, 4-二羟基苯甲酸乙酯; 4-甲基-2, 6-二羟基苯甲醛

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2004)04-0370-02

### Studies on chemical constituents of *Lethariella cladonioides*

GAO Xiu-li<sup>1</sup>, ZHANG Rong-ping<sup>2</sup>

(1. Department of Pharmacy, Guiyang Medical College, Guiyang 550001, China;

2. Kunming Medical College, Kunming 650031, China)

**Abstract:** **Object** To develop and utilize a folk-medicine of Yunnan Province, *Lethariella cladonioides* (Nyl.) Krog. **Methods** The constituents were extracted with 80% ethanol and isolated with silica gel column chromatography. The structures were identified by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Two unknown constituents were elucidated from the extract as 3-aldehyde-6-methyl-2, 4-dihydroxy-ethylbenzoate ( ), and 4-methyl-2, 6-dihydroxy-benzaldehyde ( ). **Conclusion** They are both new constituents obtained firstly.

**Key words:** *Lethariella cladonioides* (Nyl.) Krog; 3-aldehyde-6-methyl-2, 4-dihydroxy-ethylbenzoate; 4-methyl-2, 6-dihydroxy-benzaldehyde