

• 化学成分 •

雪松松针黄酮类化学成分的研究

刘东彦^{1,2}, 石晓峰^{1*}, 李冲², 王东东^{1,2}, 张军民^{1,2}

1. 甘肃省医学科学研究院, 甘肃 兰州 730050

2. 兰州大学药学院, 甘肃 兰州 730030

摘要: 目的 研究雪松 *Cedrus deodara* 松针中黄酮类化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱方法对其醋酸乙酯萃取部位中黄酮类化学成分进行分离和纯化, 并根据其理化性质及波谱数据鉴定结构。结果 从雪松松针中分离得到 5 个黄酮类化合物, 分别鉴定为 3',5'-二甲氧基杨梅素-3-O-(6"-O-乙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖苷 [3',5'-dimethoxymyricetin-3-O-(6"-O-acetyl)- α -D-glucopyranoside, **1**]、杨梅素 (myricetin, **2**)、2R,3R-二氢杨梅素 (2R,3R-dihydromyricetin, **3**)、槲皮素 (quercetin, **4**)、2R,3R-二氢槲皮素 (2R,3R-dihydroquercetin, **5**)。结论 化合物 **1** 为新化合物, 命名为雪松酮 A (cedrusone A), 化合物 **2**~**5** 均为首次从该属植物针叶中分离得到。

关键词: 雪松松针; 黄酮类; 雪松酮 A; 杨梅素; 槲皮素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)04-0631-03

Chemical constituents of flavonoids in pine needles of *Cedrus deodara*LIU Dong-yan^{1,2}, SHI Xiao-feng¹, LI Chong², WANG Dong-dong^{1,2}, ZHANG Jun-min^{1,2}

1. Gansu Academy of Medical Science, Lanzhou 730050, China

2. School of Pharmaceutical, Lanzhou University, Lanzhou 730030, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of flavonoids in the pine needles of *Cedrus deodara*. **Methods** Flavonoids were isolated and purified from ethyl acetate extract of the pine needles by chromatography on silica gel and Sephadex LH-20. Their structures were identified on the basis of spectroscopic analysis and chemical evidence. **Results** Five flavonoids were isolated and identified as 3',5'-dimethoxymyricetin-3-O-(6"-O-acetyl)- α -D-glucopyranoside (**1**), myricetin (**2**), 2R,3R-dihydromyricetin (**3**), quercetin (**4**), and 2R,3R-dihydroquercetin (**5**). **Conclusion** Compound **1** is a new compound named as cedrusone A. Compounds **2**—**5** are isolated from the pine needles in the plants of *Cedrus* Trew for the first time.

Key words: pine needles of *Cedrus deodara* (Roxb.) Loud.; flavonoids; cedrusone A; myricetin; quercetin

雪松 *Cedrus deodara* (Roxb.) Loud. 是松科植物雪松属 *Cedrus* Trew 树种的泛称, 又称喜马拉雅雪松、喜马拉雅杉、香柏。该属共有 4 种, 包括雪松 *C. deodara*、黎巴嫩雪松 *C. libani*、短叶雪松 *C. brevifolia* 和北非雪松 *C. atlantica*, 间断地分布于喜马拉雅山、亚洲西部 (黎巴嫩、叙利亚和土耳其)、塞浦路斯及北非 (摩洛哥和阿尔及利亚), 具有解痉、镇痛、抗炎、抗癌、抗菌、抗病毒等多种药理活性^[1]。为开发利用雪松针叶, 本课题组曾从雪松松针石油醚和正丁醇萃取部位分离得到 3 β -羟基-齐墩果酸甲酯、 β -谷甾

醇、莽草酸、甲基松柏萜、阿魏酸- β -D-吡喃葡萄糖苷等 16 个化合物^[2-3]。国内外相关文献未见对其针叶黄酮类化学成分的研究报道, 本实验针对雪松松针醋酸乙酯部位进行化学成分研究, 初步分离鉴定出 5 个黄酮类化合物, 分别鉴定为 3',5'-二甲氧基杨梅素-3-O-(6"-O-乙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖苷 [3',5'-dimethoxymyricetin-3-O-(6"-O-acetyl)- α -D-glucopyranoside, **1**]、杨梅素 (myricetin, **2**)、2R,3R-二氢杨梅素 (2R,3R-dihydromyricetin, **3**)、槲皮素 (quercetin, **4**)、2R,3R-二氢槲皮素 (2R,3R-dihydroquercetin, **5**)。

收稿日期: 2010-11-02

基金项目: 甘肃省技术研究与专项计划项目 (0709TCYA022); 甘肃省卫生厅科研计划项目 (WST07-02)

作者简介: 刘东彦 (1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物分离分析。Tel: 13919191634 E-mail: liudongy04@lzu.cn

*通讯作者 石晓峰 Tel: (0931)2614521-6039 E-mail: shixiaofeng2005@sina.com

其中化合物 **1** 为新化合物, 曾已以快报形式发表^[4]。化合物 **2**~**5** 均为首次从该属植物针叶中分离得到。化合物 **1**~**5** 的结构式见图 1。

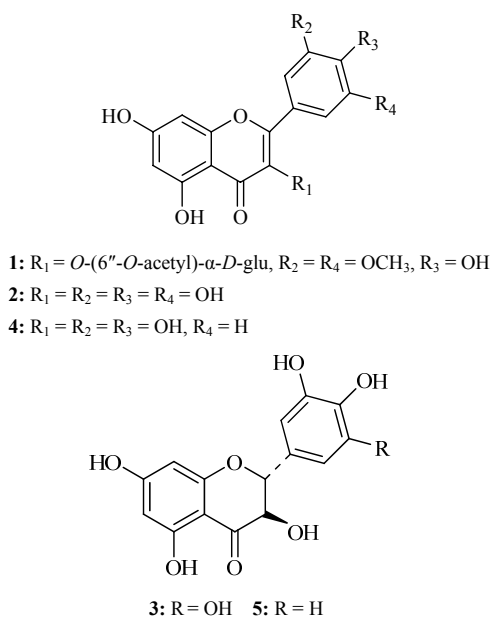


图 1 化合物 **1**~**5** 的结构

Fig. 1 Structures of compounds **1**—**5**

1 仪器与材料

Varian INOVA—400MHz 核磁共振仪 (TMS 内标, 美国瓦里安公司), Bruker Daltonics APEX II 质谱仪 (美国 Varian 公司), ZF—20D 暗箱式紫外分析仪 (巩义市予华仪器有限责任公司), BSZ—40 自动部分收集仪 (上海沪西分析仪器厂)。葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司), 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄、柱色谱用硅胶 (100~200 目、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂出品。所用试剂均为分析纯。

雪松松针 2008 年 6 月采自兰州市市区, 经甘肃省医学科学院何福江研究员鉴定为雪松属植物雪松 *C. deodara* (Roxb.) Loud. 的针叶。

2 提取和分离

取干燥的雪松松针 5.5 kg, 用 14 倍量 95% 乙醇回流提取 3 次 (2、2、1 h), 合并提取液并减压浓缩, 得到浸膏 700 g。将浸膏超声分散于水中, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 得到各自的萃取物。醋酸乙酯萃取物 (105 g) 经硅胶柱色谱分离, 用二氯甲烷-甲醇 (36:1→0:100) 梯度洗脱, 得到 23 个流份。流份 8 经硅胶及 Sephadex LH-20 柱色谱进一步分离、纯化得到化合物 **4** (25.9 mg)、**5** (16.9 mg)。流份 12 经硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱分离、纯化得到化合物 **1** (9.8 mg)、**2** (105

mg)、**3** (50.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示化合物含有酚羟基; 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 提示为黄酮苷类化合物。HR-ESI-MS⁺ m/z : 551.140 9 [M+H]⁺, 573.121 0 [M+Na]⁺, 1 123.283 7 [2M+Na]⁺, 相对分子质量 550.140 9, 相应的分子式为 C₂₅H₂₆O₁₄, 不饱和度为 13。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) 谱 δ 179.3, 158.8, 135.5 表明该化合物为黄酮醇 3-*O*-糖苷类化合物, 当黄酮醇类化合物 3 位连糖时, 2 位碳信号向低场位移 δ 9.2^[5], 结合 DEPT (CD₃OD, 100 MHz) 谱说明 δ 99.9, 94.8 为 5,7-二羟基黄酮 6、8 位碳信号, δ 104.1, 77.9, 75.9, 75.6, 71.3, 64.1 为葡萄糖的信号。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) 谱 δ 5.23 (1H, d, J = 4.0 Hz) 为葡萄糖 1 位质子信号, 表明葡萄糖为 α -D 构型; δ 6.40 (1H, br s), 6.18 (1H, br s) 为黄酮 6、8 位质子信号; δ 7.43 (2H, s) 为黄酮 2'、6' 位质子信号, 表明此化合物 B 环为 3',4',5'-三氧取代黄酮; 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT 谱 δ 3.90 (6H, s)、1.79 (3H, s) 和 δ 172.5, 57.1, 20.4, 说明此化合物中有 2 分子甲氧基和一分子乙酰基取代。在 HMBC 谱中, δ 5.24 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-1'') 与 δ 135.5 (C-3) 有相关峰, 说明葡萄糖分子连在化合物的 3 位; δ 3.90 (6H, s, -CH₃) 与 δ 148.7 (C-3', 5') 有相关峰, 说明甲氧基连在化合物的 3'、5' 位; δ 4.10 (2H, m, H-6'') 与 δ 172.5 有相关峰, 说明乙酰基连在化合物的 6'' 位; 由此进一步证实了此化合物的结构, 确定化合物 **1** 为新化合物, 即 3',5'-二甲氧基杨梅素-3-*O*-(6''-*O*-乙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖苷 [3',5'-dimethoxymyricetin-3-*O*-(6''-*O*-acetyl)- α -D-glucopyranoside], 命名为雪松酮 A (cedrusone A)。化合物 **1** 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 1。

化合物 **2**: 淡黄色粉末, mp 256~258 °C; 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示化合物含有酚羟基; 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阴性, 提示为黄酮类化合物。¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ : 12.16 (1H, s, 5-OH), 7.43 (2H, s, H-2', 6'), 6.51 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.26 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)。¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ : 176.7 (C-4), 165.2 (C-7), 162.4 (C-5), 157.9 (C-9), 147.1 (C-2), 146.5 (C-3', 5'), 137.0 (C-3), 136.5 (C-4'), 122.9 (C-1'), 108.4 (C-2', 6'), 103.5 (C-10), 99.3 (C-6), 94.6 (C-8)。

表1 化合物1的¹H-NMR和¹³C-NMR数据(CD₃OD)
Tabel 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound 1 (in CD₃OD)

位置	δ _H (mult, J, Hz)	δ _C	位置	δ _H (mult, J, Hz)	δ _C	位置	δ _H (mult, J, Hz)	δ _C
2		158.4	10		106.3	1''	5.23 (d, 4.0)	104.1
3		135.5	1'		121.8	2''	3.42 (m)	75.9
4		179.3	2'	7.48 (s)	108.3	3''	3.42 (m)	77.9
5		163.0	3'		148.7	4''	3.31 (m)	71.3
6	6.40 (br s)	99.9	4'		140.1	5''	3.36 (m)	75.6
7		166.1	5'		148.7	6''	4.10 (m)	64.1
8	6.18 (br s)	94.8	6'	7.48 (s)	108.3	-OCH ₃	3.90 (s)	57.1
9		158.8	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$		172.5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	1.79 (s)	20.4

以上波谱数据与文献对照基本一致^[6], 故鉴定化合物**2**为杨梅素(myricetin)。

化合物**3**: 黄色晶体(甲醇), mp 239~241 °C; 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示化合物含有酚羟基; 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阴性, 提示为黄酮类化合物。¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 11.96 (1H, s, 7-OH), 11.72 (1H, s, 5-OH), 6.63 (2H, s, H-2', 6'), 5.96 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.00 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 4.94 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-2), 4.57 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-3)。¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 198.2 (C-4), 168.0 (C-7), 164.3 (C-5), 161.8 (C-9), 146.4 (C-3', 5'), 134.3 (C-4'), 129.3 (C-1'), 107.8 (C-2', 6'), 101.5 (C-10), 99.3 (C-6), 94.6 (C-8), 84.8 (C-2), 73.4 (C-3)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[7], 故鉴定化合物**3**为2R,3R-二氢杨梅素(2R,3R-dihydromyricetin)。

化合物**4**: 淡黄色粉末, mp 308~310 °C; 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示化合物含有酚羟基; 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阴性, 提示为黄酮类化合物。¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 12.17 (1H, s, 5-OH), 7.84 (1H, s, H-2'), 7.71 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 7.01 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.54 (1H, br s, H-8), 6.28 (1H, br s, H-6)。¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 175.6 (C-4), 164.1 (C-7), 160.4 (C-5), 156.9 (C-9), 147.4 (C-4'), 146.0 (C-2), 144.9 (C-3'), 135.8 (C-3), 122.9 (C-1'), 120.6 (C-6'), 115.3 (C-2'), 114.9 (C-5'), 102.5 (C-10), 98.3 (C-6), 93.6 (C-8)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定化合物**4**为槲皮素(quercetin)。

化合物**5**: 淡黄色粉末, mp 224~225 °C; 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示化合物含有酚羟

基; 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, 提示为黄酮类化合物。¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 11.95 (1H, s, 7-OH), 11.71 (1H, s, 5-OH), 7.08 (1H, s, H-2'), 6.93 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.00 (1H, br s, H-8), 5.96 (1H, br s, H-6), 5.02 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-2), 4.60 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-3)。¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 197.3 (C-4), 166.9 (C-7), 164.1 (C-5), 163.3 (C-9), 145.7 (C-4'), 144.8 (C-3'), 128.9 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.0 (C-2'), 114.9 (C-5'), 100.7 (C-10), 96.2 (C-6), 95.2 (C-8), 83.6 (C-2), 72.3 (C-3)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[9], 故鉴定化合物**5**为2R,3R-二氢槲皮素(2R,3R-dihydroquercetin)。

参考文献

- [1] 张军民, 石晓峰, 范彬. 雪松的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中成药, 2009, 31(6): 928-933.
- [2] 张军民, 石晓峰, 李冲, 等. 雪松松针中化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(2): 215-218.
- [3] 张军民, 石晓峰, 马趣环, 等. 雪松松针中化学成分研究 (II) [J]. 中药材, 2010, 33(7): 1084-1086.
- [4] Liu D Y, Shi X F, Wang D D, et al. A new flavonoid in pine needles of *Cedrus deodara* [J]. *Chin Herb Med*, 2011, 3(1): 5-6.
- [5] 姚新生. 天然药物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [6] Zhang Y S, Zhang Q Y, Wang B, et al. Chemical constituents from *Ampelopsis grossedentata* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2006, 15(4): 211-214.
- [7] Zhang Y S, Sheng Q, Yang X W, et al. Isolation and identification of metabolites from dihydromyricetin [J]. *Magn Reson Chem*, 2007, 45(11): 909-916.
- [8] 王学贵, 沈丽淘, 曾芸芸, 等. 珍珠莲中的黄酮类化合物 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 526-529.
- [9] 倪刚, 张庆建, 郑重飞, 等. 华桑茎皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 191-195.