

## 杉科树脂成分的研究

### I. 米德杉木树脂的倍半萜及二萜物质

丁靖坤 (中国科学院昆明植物研究所)

刘和林 (四川省林科所)

濮全龙 (广西医药研究所)

米德杉木 (*Cunninghamia unicanaliculata* var. *pyramidalis* D. Y. Wang et H. L. Liu) 为四川林科所发现的杉木属新种德昌杉木的一新变种, 本文报道其化学成分, 为探讨种间的演变与化学成分的关系提供依据。

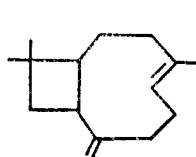
本实验所用树脂采于四川省德昌县, 从树干上割皮收集 (树脂若不即时处理, 各成分含量发生显著变化)。新鲜树脂为乳白色粘稠状液体, 以丙酮溶解, 除去大量不溶物, 减压回收丙酮, 得油水混合液体, 冷却后用乙醚抽提, 抽提液用无水硫酸钠干燥, 回收乙醚后的残留物再以石油醚处理, 得可溶于石油醚的胶状物。

脂溶性抽提物, 经气相色谱分析, 除显示  $\alpha$ -蒎烯、柠檬烯等单萜成分外, 尚有八个主要色谱峰。我们用硅胶、氧化铝 (上海市五四农场化学试剂厂出品)、及含 7.5% 硝酸银的硅胶、氧化铝柱反复层析, 洗脱剂均先用石油醚 (60—90°C, 重蒸) 继用石油醚-乙醚 (95:5, 90:10, 80:20), 将八个化合物逐一分离, 经鉴定为:  $\alpha$ -丁香烯 ( $\alpha$ -caryophyllene) (I),  $\beta$ -芹子烯 ( $\beta$ -selinene) (II), 海松-8, 15-二烯 (pimara-8, 15-dinene) (III), 反式-泪柏烯 (trans-biformene) (IV), 海松醛 (pimaradinal) (V), 海松醇 (pimaranol) (VI), 反式-刺柏醇 (trans-communol) (VII) 及反式-刺柏酸 (trans-communic acid) (VIII)。

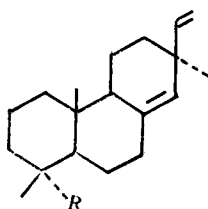
刺柏酸前人<sup>[8,9,10]</sup>是通过制备成盐或甲酯来鉴定, 测定熔点的纯品也是先制成钠盐分离, 再经酸化后得到<sup>[7]</sup>。我们是直接从树脂分离获得。

海松-8, 15-二烯、海松醛及海松醇文献记载<sup>[3,4]</sup>为人工合成, 尚未查到天然存在。

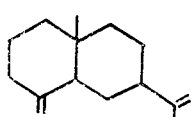
各化合物首先用层析方法进行分离, 以气相色谱检查分离纯度。纯品通过测定红外、紫外、核磁共振及其他物理常数来确定其结构, 最后又做色谱/质谱测定肯定他们的化学组成。



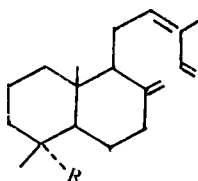
(I)

(II) R=CH<sub>3</sub>

(V) R=CHO

(VI) R=CH<sub>2</sub>OH

(III)

(IV) R=CH<sub>3</sub>(VII) R=CH<sub>2</sub>OH

(VIII) R=COOH

$\alpha$ -丁香烯 (I): 从石油醚洗脱部分得到。无色油状液体。 $[\alpha]_D^{25} + 1.9^\circ$  (氯仿, C, 4.22)。IR  $\nu_{\max}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$ : 3080, 1775, 1635, 885 ( $>C=CH_2$ ) 1380, 1365

( $>C<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ )。 $^1H$  NMR  $\delta$ : 0.95, 0.95 (共6H, s,  $=C<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ ), 1.60 (3H, s,  $\geq C-CH_3$ ), 4.84, 4.95 (2H, bs,  $=CH_2$ ), 5.31 (1H, m)。MS m/e: 204 ( $M^+$ ), 189, 161, 133, 107, 93 (基峰), 81, 69, 55。以上数据与 $\alpha$ -丁香烯一致<sup>[1]</sup>。

$\beta$ -芹子烯 (II): 从石油醚洗脱部分分得。无色油状液体。 $[\alpha]_D^{25} + 18.2^\circ$  (氯仿, C, 0.33)。IR  $\nu_{\max}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$ : 3080, 1775, 1650, 890。 $^1H$  NMR  $\delta$ : 0.80 (3H, s,  $-CH_3$ ), 1.70 (3H, s,  $C=C-CH_3$ ), 5.29, 4.70 (共4H,  $2 \times =CH_2$ )。MS m/e: 204 ( $M^+$ ), 189, 175, 161, 147, 133, 121, 107, 105, 93, 81, 67, 55。其IR, MS及 $^1HNMR$ 与 $\beta$ -芹子烯一致<sup>[2]</sup>。

海松-8, 15-二烯 (III): 石油醚洗出物, 冰箱放置结晶, 后石油醚重结晶, mp 38—40°C。 $[\alpha]_D^{25} + 82.4^\circ$  (氯仿, C, 1.28)。UV  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ : 207nm。IR  $\nu_{\max}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$ : 3080, 1639, 995, 910, ( $-CH=CH_2$ ), 1660, 839 (三取代双键), 1380, 1365 ( $>C<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ )。  $^1H$  NMR  $\delta$ : 0.84, 0.88, 0.97 (共12H, s,  $4 \times -CH_3$ ), 5.19 ( $W_{\frac{1}{2}} = 9$  cps,  $>C=CH$ ) 5.75, 4.88, 4.84 (各1H,  $J_{AB}=10\text{Hz}$ ,  $J_{AC}=17\text{Hz}$ ,  $J_{BC}=2$  Hz,  $H_A > C = C < \begin{smallmatrix} H_B \\ H_C \end{smallmatrix}$ ), 2.21 (1H,  $C_9-H$ )。MS m/e: 272 ( $M^+$ ), 257 (强峰), 230, 187, 176, 161, 137, 119, 105, 95, 69。从IR及 $^1H$  NMR数据, 特别由 $H > C = C < \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ 及 $C_{14}-H$ 的峰形结构、耦合情况和化学位移来判断<sup>[3, 4, 5]</sup>该化合物为海松-8, 15-二烯。

海松醛 (V): 自乙醚-石油醚 (5:95) 洗脱部分再经 G. R. T 试剂 (Girard's Reagent T) 处理纯化得到。油状液体。 $[\alpha]_D^{25} + 85.1^\circ$  (氯仿, C, 0.094)。IR  $\nu_{\max}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$ : 3078, 1640, 910 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1665, 838, ( $>\text{C}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{H}$ ), 2680, 1728 ( $-\text{CHO}$ )。 $^1\text{H NMR } \delta$ : 0.97, 1.01, 1.08, (各 3H, s,  $3 \times -\text{CH}_3$ ) 5.19 ( $W_{\frac{1}{2}} = 9 \text{ cps}$ ,  $-\text{CH}=\text{C}<$ ) 5.75, 4.88, 4.84 (各 1 H,  $J_{\text{AB}}=10\text{Hz}$ ,  $J_{\text{AC}}=17\text{Hz}$ ,  $J_{\text{BC}}=2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_\text{A} > \text{C} = \text{C} < \overset{\text{H}_\text{C}}{\text{H}_\text{B}}$ ) 9.24 (1H, s,  $-\text{CHO}$ )。MS  $m/e$ : 286 ( $\text{M}^+$ ), 271, 257, 243, 215, 187, 161, 133, 105, 95, 81。化合物 V 与 III 比较, 多一醛基, 少一甲基, 推断为海松醛。

海松醇 (VI): 室温为油状液体, 置冰箱中可以结晶。 $[\alpha]_D^{25} + 98.9^\circ$  (氯仿, C, 1.25)。MS  $m/e$ : 288 ( $\text{M}^+$ ), 273, 257, 230, 187, 161, 135, 119, 105, 81。化合物 VI 与 V 比较, 区别在于其 IR  $\nu_{\max}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$ : 3350, 1040;  $^1\text{H NMR } \delta$ : 3.15, 3.42 (2H, AB系统,  $J=11\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) 显示有伯醇存在, 醛基信号消失, 三个甲基  $\delta$  值为 0.79, 0.97, 0.99, 4 位上角甲基的  $\delta$  值由 1.08 (V) 移向高场至 0.79, 显然是由于  $-\text{CH}_2\text{OH}$  取代了  $-\text{CHO}$  所致。因此, VI 应为海松醇<sup>[5]</sup>。

反式-刺柏酸 (VII): 石油醚-乙醚洗脱部分, 石油醚重结晶, mp 120—122°C。可溶于 2N NaOH 溶液。 $[\alpha]_D^{25} + 40.9^\circ$  (氯仿, C, 0.78)。元素分析:  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  计算值 (%) C, 79.47, H, 9.93。实验值 (%) C, 79.57, H, 9.96。UV  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ : 232 nm ( $\epsilon$  28000)。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ : 3430, 1687, 1405, 1278, 945 ( $-\text{COOH}$ ) 1605 ( $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$ ), 1790, 1640, 890, 990, 905 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ )。 $^1\text{H NMR } \delta$ : 10.30 (1H,  $-\text{COOH}$ ), 6.33 ( $J=17, 10\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 5.41 (1H,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ) 5.03, 4.08 (2H,  $J=10\text{Hz}$ ,  $J=17\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.82, 4.48 (2H,  $=\text{CH}_2$ ) 1.75, 1.17, 0.76 ( $3\text{H} \times 3$ ,  $3 \times -\text{CH}_3$ )。MS  $m/e$ : 302 ( $\text{M}^+$ ), 287, 246, 231, 175, 147, 135, 121, 105, 81。以上数据显示化合物 VII 为反式-刺柏酸<sup>[6, 7, 8, 9, 10]</sup>。

反式-刺柏醇 (VIII): 自石油醚-乙醚 (80:20) 洗脱部分得到, 室温为粘稠状液体, 置冰箱中可结晶。 $[\alpha]_D^{25} + 36.2^\circ$  (氯仿, C, 0.88)。MS  $m/e$ : 288 ( $\text{M}^+$ ), 273, 257, 207, 175, 147, 135, 95, 81。化合物 VIII 测定了 IR、UV 及  $^1\text{H NMR}$  谱, 与刺柏酸比较, 在 IR 谱中, 有 3250, 1035  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰 (伯醇), 而  $-\text{COOH}$  吸收峰消失。在  $^1\text{H NMR}$  谱中, 出现了  $\delta$  3.10, 3.34 (2H, AB系统,  $J=11\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) 峰, 而  $\delta$  10.30 峰消失,  $\text{C}_4$  角甲基, 由  $\delta$  1.17 (VII) 向高移场到  $\delta$  0.99, 这显然是与之相连的  $-\text{COOH}$  换成了  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , 减弱了去屏蔽作用的结果。由此可知, 化合物 VIII 应是反式-刺柏醇<sup>[9]</sup>。

反式-泪柏烯 (IV): 自石油冲洗部分得到, 油状液体。 $[\alpha]_D^{25} + 42.6^\circ$  (氯仿, C, 0.33)。MS  $m/e$ : 272 ( $\text{M}^+$ ), 257, 216, 191, 135, 95, 81。其 UV,  $^1\text{H NMR}$  谱

与刺柏酸、刺柏醇基本一致，在 $^1\text{H}$  NMR谱中，多了一个 $\delta$  0.81 (3H, s,  $-\text{CH}_3$ )峰，而 $-\text{COOH}$ ， $-\text{CH}_2\text{OH}$ 峰消失。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1606 ( $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ ), 3079, 1780, 1642, 888 (环外双键) 990 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ) 1388, 1366 ( $>\text{C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ )。以上数据显示化合物IV应为反式-泪柏烯<sup>[6]</sup>。

本研究采用IR-450型红外分光光度计测定红外光谱；UV-210A型分光光度计测定紫外光谱；WH-90波谱仪测定核磁共振，以 $\text{CDCl}_3$ 为溶剂，TMS为内标；色谱/质谱联用为MAT-311仪测定，5%SE-30柱，180—230°C，8°C/min程序升温，进样度240°C，氦气流量18ml/min。

致谢：本研究工作在周俊同志指导下进行，杨仁洲同志参加定稿，易元芬、秦润保、雷泽摸同志参加提取分离工作，在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Japan Perfumery and Flavouring Association, 1973: Spectrol Atlas of Terpenes and the Related Compounds, 38—39.
- [2] ibid, 202—203.
- [3] E. Wenkert etc, 1965: The Proton Magnetic Resonance Spectral Characteristics of Tricyclic Substances, J. O. C. 30: 713—722.
- [4] R. E. Iceland etc, 1963: Experiments Directed toward the Synthesis of Terpenes, IV. The Synthesis of ( $\pm$ )-Sandaracopimaradinene and ( $\pm$ )-pimaradiene. J. O. C. 28: 6—16.
- [5] E. Wenkert etc, 1961: The stereochemistry of Rimuene, J. A. C. S. 83: 998—1000.
- [6] R. M. Carman etc, 1961: J. C. S. ? :2187.
- [7] N. Narasimhachari etc, 1961. The Chemical Composition of the Wood and Bark extractives of *Juniperus horizontalis* Moench Canada. J. Chem. 39: 2572—2581.
- [8] V. P. Auya etc, 1961: Chemistry of the Natural order Cupressales-41. the structure and stereochemistry of Communic acid, Tetrahedron, 16: 255—263.
- [9] B. R. Thomas, 1966: The Chemistry of the Order Araucariales Part 4. The Bled Resins of *Agathis australis*, Acta. Chem. Scand, 20: 1074—1081.
- [10] T. Norin, 1965: The Configuration of Communic Acid, Acta. Chem. Scand. 19: 1020—1021.

## STUDIES ON THE RESIN CONSTITUENTS OF TAXODIACEAE

### I. SESQUITERPENE AND DITERPENE COMPONENTS OF THE RESIN FROM CUNNINGHAMIA UNICANALICULATA VAR. PYRAMIDALIS

Ding Tingkai (*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

Liu Helin (*Sichuan Institute of Forestry*)

Pu Quanlong (*Institute of Medical and Pharmaceutical Science of Guangxi, Nanning*)

This paper reports the chemical constituents of the resin from *Cunninghamia unicanaliculata* var. *pyramidalis*.

On the basis of the observation made on GC and TLC, we found the resin contains more than ten components, two of them are monoterpenes ( $\alpha$ -pinene and limonene). The other eight components were isolated from petroleum ether extract of resin. By spectroscopic data (UV, IR, NMR and GC/MS) the eight compounds were identified as  $\alpha$ -caryophyllene (I),  $\beta$ -selinene (II), pimara-8, 15-dinene (III), trans-biformene (IV), pimaradienol (V), pimaranol (VI), trans-communol (VII), and trans-communic acid (VIII), respectively.