

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2013.06.030

何瑞杰, 陆泰良, 李晨, 等. 陕西莢蒾叶化学成分的研究[J]. 广西植物, 2013, 33(6):883—886

He RJ, Lu TL, Li C, et al. Constituents of the leaves of *Viburnum schensianum*[J]. Guihaia, 2013, 33(6):883—886

陕西莢蒾叶化学成分的研究

何瑞杰^{1,2}, 陆泰良², 李晨², 李俊^{1,2*}

(1. 广西植物功能物质研究与利用重点实验室(广西植物研究所), 广西 桂林 541006; 2. 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西师范大学 环境与资源学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用色谱技术对陕西莢蒾叶的化学成分进行研究, 并通过 NMR、IR、MS 等波谱法鉴定化合物的结构。结果从中分离得到 8 个单体化合物, 经鉴定为: 对羟基桂皮酸(1)、7-羟基-6-甲氧基香豆素(2)、 β -香树脂酮(3)、7-羟基香豆素(4)、香草酸(5)、 β -胡萝卜苷(6)、 $3\beta,20$ -二羟基-5 β -孕甾烷(7)和 β -谷甾醇(8)。以上所有化合物均为首次从陕西莢蒾中分离得到。

关键词: 陕西莢蒾; 化学成分; 分离**中图分类号:** Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2013)06-0883-04

Constituents of the leaves of *Viburnum schensianum*

HE Rui-Jie^{1,2}, LU Tai-Liang², LI Chen², LI Jun^{1,2*}(1. *Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006, China*; 2. *Key Laboratory for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources (Ministry of Education of China), College of Environment and Resource, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China*)

Abstract: The constituents of the leaves of *Viburnum schensianum* were isolated by column chromatography and their structures were elucidated by NMR, IR and MS spectroscopic evidence. Eight compounds, *p*-hydroxy-cinnamic acid (1), 7-scopoletin (2), β -amyrone (3), umbelliferone (4), vanillic acid (5), β -daucosterol (6), $3\beta,20$ -dihydroxyl-5 β -pregnanes (7) and β -sitosterol (8) were isolated from the leave of *V. schensianum Maxim.* All compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Viburnum schensianum*; constituents; isolation

莢蒾属(*Viburnum*)为忍冬科(*Caprifoliaceae*)中的一属, 有 200 多种, 主要分布于北半球温带和亚热带地区, 亚洲和南美洲种类较多, 在我国广泛分布于全国各省区, 以西南部种类最多(中国植物志编辑委员会, 1988)。该属部分植物在民间用于治疗咳嗽、痢疾、风湿性、类风湿性关节炎以及肿胀等疾病(Zhu et al., 2005)。国内外学者从该属植物中分离出大量二萜类、三萜类、环烯醚萜类及黄酮类化合物, 其中的 Vibsanin 型的二萜类化合物是罕见的天

然产物, 仅从该属 3 种植物中发现过。药理研究表明其中的部分化合物具有显著的抗肿瘤(El-Gamal et al., 2004), 抗氧化(Altun et al., 2008), 降血糖(Iwai et al., 2006)等的生物活性。近年来, 更多的药理活性及其独特的化学成分从该属植物中被发现, 从而引起更多科研工作者的密切关注。

陕西莢蒾(*Viburnum schensianum*)为落叶灌木, 高达 3 m, 幼枝、叶下面、叶柄及花序均披黄白色簇状毛, 芽常披锈褐色簇状毛, 叶子接近圆形, 边缘

收稿日期: 2013-06-28 **修回日期:** 2013-08-12**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(FPRU2011-3); 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室(CMEMR2012-A21)**作者简介:** 何瑞杰(1979-), 男, 广西钦州浦北人, 硕士, 助理研究员, 从事天然产物化学研究, (E-mail)heruijie927@163.com。*** 通讯作者:** 李俊, 博士, 教授, 从事天然产物化学研究, (E-mail)lijun9593@163.com。

有较密的小尖齿,花期5~7月,果期8~9月。该植物在我国广泛分布于陕西、甘肃、四川等省,生长于海拔700~2200 m地区,见于松林下、山谷混交林以及山坡灌丛中(中国植物志编辑委员会,1988)。在黄土高原地区普遍生长良好,其果实药用具有清热解毒、祛风消淤之功效,全株入药有下气、消食、活血之功效(王根旺,2006)。

迄今为止,未见关于陕西莢蒾的化学成分和药理研究的报道,为了了解陕西莢蒾的化学成分,从中寻找具有独特的化学成分和高度生物活性的化合物,本研究对陕西莢蒾叶75%乙醇提取的氯仿和乙酸乙酯萃取部分进行分离,从中得到8个单体化合物,经核磁共振、质谱等数据的分析及与文献的对比,确定这些化合物分别为对羟基桂皮酸(**1**)、7-羟基-6-甲氧基香豆素(**2**)、 β -香树脂酮(**3**)、7-羟基香豆素(**4**)、香草酸(**5**)、 β -胡萝卜苷(**6**)、 $3\beta,20$ -二羟基- 5β -孕甾烷(**7**)和 β -谷甾醇(**8**),所有这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

Brucker Avance 500型核磁共振波谱仪(瑞典Bruker公司);VG Auto Spec 3000型有机磁质谱仪(英国VG公司);傅立叶变换红外分析仪(美国Nicolet公司);Alltech 426型高效液相色谱仪(美国奥泰科技有限公司);U-1901双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);X-4型显微熔点测定仪(温度计未校正)(北京泰克仪器有限公司);BS210S、BL610电子天平(北京Sartorius Balances,Ltd);高效硅胶薄层板、柱层析硅胶(青岛海阳化工分厂);葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20(上海安玛西亚生物技术有限公司);试剂:甲醇(MO)、石油醚(PE)、正丁醇、乙酸乙酯(EA)、三氯甲烷均为分析纯(AR,广州化学试剂二厂)。

陕西莢蒾叶采集于2010年7月广西钦州市,经广西师范大学生命科学学院谢强副教授鉴定为陕西莢蒾(*Viburnum schensianum*),隶属于忍冬科莢蒾属植物,标本保存在广西师范大学环境与资源学院天然产物研究与开发实验室。

1.2 提取与分离

取干燥的陕西莢蒾叶子10 kg,粉碎,用75%乙醇回流提取3次,每次3 h,减压浓缩提取液,得褐色

浸膏864 g。将褐色浸膏悬浮于水中,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁酯萃取,回收溶剂后,得到石油醚部分163.2 g、氯仿部分147.8 g、乙酸乙酯部分162.4 g、正丁醇部分186.6 g。

称氯仿萃取部分(100.0 g),用乙酸乙酯溶解后,以250 g硅胶(100~200目)进行拌样,放烘箱烘干,然后进行硅胶(100~200目,250 g)柱层析,依次用PE:EA(100:0~0:100)和EA:MO(100:0~0:100)洗脱剂进行梯度洗脱,经薄层色谱TLC检测合并相同的流分,得到8个组分:Fr.A-1(1.4 g)、Fr.A-2(2.2 g)、Fr.A-3(20 g)、Fr.A-4(11.6 g)、Fr.A-5(4.3 g)、Fr.A-6(26.7 g)、Fr.A-7(3.8 g)、Fr.A-8(2.5 g)。

将Fr.A-1(1.4 g)进行硅胶柱层析(300~400目,65 g),用PE:EA(100:0~80:20)进行梯度洗脱,经TLC检测合并得到3个组分:Fr.A-1.1(650 mg)、Fr.A-1.2(75 mg)、Fr.A-1.3(100 mg)。组分Fr.A-1.2(75 mg)进行葡聚糖Sephadex LH-20柱层析,用CHCl₃:MeOH(50:50)进行洗脱,即得到化合物**1**(23 mg)。Fr.A-1.3(100 mg)用PE:EA(50:50)作为溶剂,进行反复重结晶,得到化合物**4**(8.5 mg)。将Fr.A-3(20 g)进行硅胶柱层析(300~400目,95 g),用PE:EA(100:0~0:100)进行梯度洗脱,经TLC检测、合并得到五个组分。将Fr.A-3.1(220 mg)溶解,用PE:EA(8:2)做展开剂,经PTLC得到化合物**2**(24 mg)。

将乙酸乙酯萃取物(76.0 g)进行硅胶(200~300目,400 g)柱色谱层析,用PE:EA(100:0~0:100)和EA:MO(100:0~0:100)进行梯度洗脱,经TLC检测、合并得到5个组分:Fr.B-1(3.2 g)、Fr.B-2(9.1 g)、Fr.B-3(15 g)、Fr.B-4(25.8 g)、Fr.B-5(8.9 g)。组分Fr.B-2(9.1 g)进行硅胶柱(200~300目,100 g)层析,用PE:EA(100:0~50:50)梯度洗脱得组分Fr.B-2-1(5.3 g)、Fr.B-2-2(3.2 g)。将组分Fr.B-2-2(3.2 g)进行硅胶柱层析,用PE:CHCl₃:EA(100:0:0~50:50:5)进行梯度洗脱,得到组分Fr.B-2-2-1、Fr.B-2-2-2、Fr.B-2-2-3、Fr.B-2-2-4;组分Fr.B-2-2-4(245 mg)经Sephadex LH-20柱层析纯化后得化合物**3**(50 mg),组分Fr.B-3(15 g)进行硅胶柱层析(300~400目,150 g),用PE:EA(100:0~90:10)梯度洗脱,得到组分Fr.B-3-1、Fr.B-3-2、Fr.B-3-3。组分Fr.B-3-3(152 mg)反复进行硅胶柱色谱层析,得到化合物**8**(11 mg)和

5(9 mg)。Fr.B-4(25.8 g)进行硅胶柱层析,依次用 CHCl₃ : MeOH(100 : 0~40 : 50)进行梯度洗脱,得到5个组分:Fr.B-4-1(2.8 g)、Fr.B-4-2(3.4 g)、Fr.B-4-3(4.7 g)、Fr.B-4-4(3.6 g)、Fr.B-4-5(5.5 g)。Fr.B-4-1(2.8 g)经 Sephadex LH-20 纯化后,析出固体,用氯仿-甲醇体系反复重结晶,得化合物**7**(18 mg)。将 Fr.B-4-5(5.5 g)进行硅胶柱层析,依次用 CHCl₃ : MeOH(100 : 0~40 : 50)进行梯度洗脱,得到3个组分:Fr.B-4-5-1~Fr.B-4-5-3。取 Fr.B-4-5-3(4.5 g)再进行硅胶柱层析,用 CHCl₃ : MeOH(100 : 0~70 : 30)进行梯度洗脱,有白色固体析出,用甲醇-氯仿体系重结晶,得化合物**6**(22 mg)。

1.3 化合物**1-8** 结构鉴定

运用¹H NMR、¹³C NMR、IR、MS 等方法对8个单体化合物进行结构鉴定。

2 结构鉴定

化合物1 淡黄色粉末(乙酸乙酯),m.p. 219.2~220.4 °C。易溶于丙酮、乙酸乙酯,不溶于石油醚。ESI-MS *m/z*: 165 [M+H]⁺; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.62(1H, *d*, *J* = 15.9 Hz, H-3), 7.46(2H, *d*, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.83(2H, *d*, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.30(1H, *d*, *J* = 15.9 Hz, H-2); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 169.7(C-1), 159.7(C-4'), 145.3(C-3), 129.7(C-2', 6'), 125.8(C-1'), 115.4(C-2), 114.2(C-3', 5')。以上数据与孙敬勇等(2012)和吴海峰等(2011)报道的一致,故化合物**1**鉴定为对羟基桂皮酸。

化合物2 无色针状结晶(甲醇),m.p. 203.1~204.6 °C。TLC 在紫外灯下呈现亮蓝色的荧光,FeCl₃的反应现象呈现为红色。ESI-MS *m/z*: 193 [M+H]⁺; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.24(1H, *d*, *J* = 9.4 Hz, H-3), 7.89(1H, *d*, *J* = 9.5 Hz, H-4), 7.15(1H, *s*, H-5), 6.81(1H, *s*, H-8), 3.94(3H, *s*, 7-OCH₃)。从氢谱来看,此化合物明显具有香豆素类的结构片断的典型特征,经与许旭东等(2008)对照,此化合物的氢谱数据和理化性质与文献报道的基本一致,因此鉴定化合物**2**是7-羟基-6-甲氧基香豆素。

化合物3 白色针状结晶(丙酮);m.p. 160.2~161.1 °C; ESI-MS *m/z*: 423.2 [M-H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.21(1H, *t*, *J* = 3.1 Hz, H-

12), 1.1-2.6(23 *X* H, *m*), 1.15(3H, *s*, H-23), 1.03(3H, *s*, H-24), 0.83(3H, *s*, H-25), 1.02(3H, *s*, H-26), 0.96(3H, *s*, H-27), 0.90(3H, *s*, H-28), 1.12(3H, *s*, H-29), 1.09(3H, *s*, H-30); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.7(C-1), 34.4(C-2), 215.1(C-3), 50.3(C-4), 50.4(C-5), 21.8(C-6), 32.2(C-7), 39.2(C-8), 47.5(C-9), 37.6(C-10), 23.3(C-11), 121.6(C-12), 142.8(C-13), 30.1(C-14), 26.0(C-15), 32.2(C-16), 43.4(C-17), 38.5(C-18), 47.2(C-19), 30.4(C-20), 34.6(C-21), 33.2(C-22), 28.0(C-23), 20.8(C-24), 16.7(C-25), 19.3(C-26), 25.4(C-27), 29.5(C-28), 32.1(C-29), 24.2(C-30)。以上数据与黄纪国等(2012)报道的**β**-香树脂酮一致,确定化合物**3**为**β**-香树脂酮。

化合物4 无色针状结晶(乙酸乙酯),m.p. 217.1~218.6 °C。在 254 nm 紫外灯下,薄层 TLC 色谱呈现出亮蓝色的荧光,FeCl₃ 的反应现象为红色。ESI-MS *m/z*: 161.1 [M-H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.87(1H, *d*, *J* = 9.5 Hz, H-4), 7.48(1H, *d*, *J* = 8.5 Hz, H-5), 6.82(1H, *dd*, *J* = 8.5, 2.3 Hz, H-6), 6.74(1H, *d*, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.21(1H, *d*, *J* = 9.4 Hz, H-3); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 162.5(C-2), 162.0(C-7), 156.0(C-9), 144.8(C-4), 129.5(C-5), 113.3(C-3), 112.0(C-10), 111.1(C-6), 102.2(C-8)。以上数据与徐蔚等(2010)报道的7-羟基香豆素基本一致,因此鉴定化合物**4**为7-羟基香豆素。

化合物5 白色针状结晶(乙酸乙酯);m.p. 171.6~173.2 °C;三氯化铁反应显阳性,提示化合物含有酚羟基; IR ν_{max} cm⁻¹: 3485, 1685, 1599, 1523。IR光谱显示化合物分别含有羟基,羰基,苯环骨架结构;ESI-MS *m/z*: 167.1 [M-H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, acetone-d₆) δ : 6.92(1H, *d*, *J* = 2.6 Hz, H-2), 7.58(1H, *d*, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.53(1H, *dd*, *J* = 8.0, 2.6 Hz, H-6)可以得出化合物存在含有1,3,4-三取代的苯环结构单元,除去苯环上6个碳信号,化合物还存在一个甲氧基和羰基的存在。该化合物的数据与李俊等(2006)报道的香草酸的数据一致,故化合物**5**鉴定为香草酸。

化合物6 白色片状晶体(氯仿-甲醇),m.p. 298.2~299.1 °C; Liebermann Bruchard 反应阳性,提示存在甾体母核; ESI-MS *m/z*: 575.5 [M-H]⁻;

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃/CD₃OD)δ: 5.35(1H, d, J=5.3 Hz, H-6), 3.70(1H, m, H-3), 2.20(2H, m), 0.81-2.53(多个 H, m), 1.04(1H, s, H-18), 0.69(1H, s, H-19), 4.42(1H, d, J=7.8 Hz, H-1'), 3.21~4.22(6H, m, H-2', 3', 4', 5', 6'); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃/CD₃OD)δ: 37.4(C-1), 30.3(C-2), 79.6(C-3), 46.7(C-4), 141.0(C-5), 122.0(C-6), 32.1(C-7), 34.2(C-8), 50.9(C-9), 37.7(C-10), 21.6(C-11), 40.7(C-12), 42.9(C-13), 57.9(C-14), 26.1(C-15), 30.2(C-16), 56.3(C-17), 12.4(C-18), 19.5(C-19), 36.2(C-20), 19.4(C-21), 36.1(C-22), 24.3(C-23), 45.0(C-24), 19.2(C-25), 12.1(C-26), 23.4(C-27), 21.2(C-28), 19.1(C-29), 101.9(C-1'), 74.4(C-2'), 76.2(C-3'), 70.3(C-4'), 77.2(C-5'), 62.5(C-6')。以上数据陈自占等(2011)报道的β-胡萝卜苷碳氢数据基本一致,故化合物6鉴定其为β-胡萝卜苷。

化合物7 无色针状晶体(氯仿-甲醇),m.p. 234.3~234.8 °C; ESI-MS *m/z*: 344.1[M-H]⁻; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃)δ: 3.66(1H, m, H-20), 3.61(1H, m, H-3), 1.22-2.00(多 H, m), 1.25(3H, d, J=6.5 Hz, H-21), 0.95(3H, s, H-19), 0.65(3H, s, H-18); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃)δ: 30.9(C-1), 25.4(C-2), 70.7(C-3), 34.1(C-4), 36.2(C-5), 29.3(C-6), 27.5(C-7), 35.7(C-8), 39.6(C-9), 35.9(C-10), 20.2(C-11), 40.3(C-12), 42.4(C-13), 56.1(C-14), 24.3(C-15), 26.5(C-16), 58.8(C-17), 126.1(C-18), 23.0(C-19), 71.3(C-20), 24.2(C-21)。以上数据与陈自占等(2011)报道的3β,20-二羟基-5β-孕甾烷数据基本一致,故鉴定其为3β,20-二羟基-5β-孕甾烷。

化合物8 白色针晶(乙酸乙酯);m.p. 155.6~156.3 °C; Liberman-Burchard 反应呈阳性,提示存在甾体母核; IR ν_{max} KBr cm⁻¹: 3403, 2952, 2860, 1656, 1642, 1374, 1051, 1023, 950, 799; ESI-MS *m/z*: 413.5[M-H]⁻; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃)δ: 5.34(1H, d, J=2.1 Hz, H-6), 3.50(1H, m, H-3), 2.18(2H, m), 0.8-2.5(多个 H, m), 1.04(1H, s, H-18), 0.71(1H, s, H-19); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃)δ: 140.6(C-5), 121.8(C-6), 71.6(C-3), 56.8(C-14), 55.9(C-17), 50.2(C-9), 45.6(C-4), 42.5(C-13), 9.5(C-12), 37.2(C-1), 36.4(C-10), 36.1(C-20), 33.7(C-7), 31.7(C-8), 31.6(C-22), 31.5(C-2),

29.7(C-24), 29.0(C-25), 28.1(C-16), 25.8(C-28), 24.3(C-15), 23.2(C-27), 21.0(C-11), 19.3(C-26), 19.5(C-19), 18.9(C-27), 18.7(C-21), 11.8(C-29), 11.6(C-18)。以上数据与黄纪国等(2012)报道的β-谷甾醇基本一致,鉴定该化合物为β-谷甾醇。

3 结论

采用多种分离技术和波谱学方法从陕西莢蒾叶中分离和鉴定了8个化合物,分别为对羟基桂皮酸、7-羟基-6-甲氧基香豆素、β-香树脂酮、7-羟基香豆素、香草酸、β-胡萝卜苷、3β,20-二羟基-5β-孕甾烷和β-谷甾醇,所有这些化合物均为首次从该植物中分离得到。截至目前还没有发现该属植物特有的Vibsanin型二萜类化合物,在该植物中是否存在,有待进一步的研究。

参考文献:

- 中国植物志编辑委员会. 1988. 中国植物志: 第72卷 [M]. 北京: 科学技术出版社: 12-13
- Altun ML, Citoglu GS, Yilmaz BS, et al. 2008. Antioxidant properties of *viburnum opulus* and *viburnum lantana* growing in Turkey [J]. *Int J Food Sci Nutr.*, **59**(3): 175-180
- Chen ZZ(陈自占), Li J(李俊), Wu Q(吴强), et al. 2011. Chemical constituents and antiphlogistic activity of the bark of *Streblus asper* (鹊肾树树皮中的抗炎成分和抗炎作用研究) [J]. *Guizhou Botany*, **31**(6): 849-852
- El-Gamal AAH, Wang SK, Duh CY. 2004. New diterpenoids from *viburnum alvabuki* [J]. *J Nat Prod.*, **67**(3): 333-336
- Huang JG(黄纪国), Li J(李俊), Wu Q(吴强), et al. 2012. Constituents from heartwood of *Streblus asper* and their antibacterial activity(鹊肾树心材的化学成分及体外抗菌活性研究) [J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), **24**(6): 780-783
- Iwai K, Kim MY, Onodera K, et al. 2006. α-Glucosidase inhibitory and antihyperglycemic effects of polyphenols in the fruit of *Viburnum dilatatum* Thunb [J]. *J Agric Food Chem.*, **54**(13): 4588-4592
- Li J(李俊), Li F(李甫), Lu YY(陆园园), et al. 2006. Studies on the chemical constituents in seed of *Schisandra propinquua* (满山香种子中化学成分研究) [J]. *Guizhou Botany*, **26**(5): 690-691
- Sun JY(孙敬勇), Sun J(孙洁), Wu HY(武海艳), et al. 2012. Studies on the chemical constituents of *Turpiniae Folium*(山香圆叶化学成分研究) [J]. *Food Drug* (食品与药品), **14**(5): 162-165
- Wang GW(王根旺). 2006. Resource of medicinal plants of caprifoliaceae and its utilization in Ziwuling Forest District of Gansu Province(甘肃子午岭林区忍冬科药用植物资源及其综合利用) [J]. *Lishizhen Med Mat Med Res*(时珍国医国药), **17**(9): 1848-1850
- (下转第845页 Continue on page 845)