

泰山产天目琼花枝叶化学成分研究

朱 焰¹, 周俊飞², 张 颖³, 庞现红^{1*}, 姚广民^{2*}

1. 泰山医学院化学与制药工程学院, 山东 泰安 271016

2. 华中科技大学同济医学院药学院, 湖北 武汉 430030

3. 泰山医学院动脉粥样硬化研究所, 山东 泰安 271016

摘要: 目的 研究泰山产天目琼花 *Viburnum sargentii* 枝叶的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱, 中压反相硅胶柱色谱以及高效液相色谱等各种现代色谱方法进行分离纯化; 通过 ESI-MS、1D-NMR、2D-NMR 等现代波谱技术, 并与文献数据对照鉴定化合物的结构。结果 从天目琼花枝叶 95%乙醇提取物中分离鉴定了 13 个化合物, 包括 7 个三萜类化合物: α -香树脂醇 (1)、熊果醇 (2)、3 α -乌苏酸 (3)、11,12-去氢熊果酸内酯 (4)、3-乙酰基齐墩果醛 (5)、齐墩果酸 (6)、白桦脂酸 (7); 5 个木脂素类化合物: 木兰脂素 (8)、(+)-桉脂素 (9)、(-)-表桉叶明 (10)、vibsanol (11)、3,4'-dimethoxylvibsanol (12); 1 个苯丙素类化合物: α -细辛醚 (13)。结论 化合物 12 是 1 个新的天然产物, 化合物 1~11 和 13 均为首次从天目琼花植物中分离得到。

关键词: 天目琼花; α -香树脂醇; 熊果醇; 3 α -乌苏酸; 11,12-去氢熊果酸内酯; 木兰脂素; α -细辛醚

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)11-2177-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.11.004

Chemical constituents from branches and leaves of *Viburnum sargentii*

ZHU Yan¹, ZHOU Jun-fei², ZHANG Ying³, PANG Xian-hong¹, YAO Guang-min²

1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Taishan Medical University, Taian 271016, China

2. School of Pharmacy, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China

3. Institute of Arteriosclerosis, Taishan Medical University, Taian 271016, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the branches and leaves of *Viburnum sargentii* collected at Mountain Tai. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by chromatographic methods, including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 columns, and RP HPLC. The structures of the isolated compounds were identified by ESI-MS, 1D-NMR, and 2D-NMR data analyses, and compared with the literature data. **Results** Thirteen compounds were obtained from the 95% ethanol extract of branches and the leaves of *V. sargentii*, and determined as α -amyrin (1), uvaol (2), 3 α -ursolic acid (3), 11,12-dehydrousolic acid lactone (4), 3-O-acetyloleanolic aldehyde (5), oleanolic acid (6), betulinic acid (7), magnolin (8), (+)-eudesmin (9), (-)-epieudesmin (10), vibsanol (11), 3,4'-dimethoxylvibsanol (12), and α -asarone (13), respectively. **Conclusion** Compound 12 (3,4'-dimethoxylvibsanol) is a new natural product, and compounds 1—11 and 13 are isolated from *V. sargentii* for the first time.

Key words: *Viburnum sargentii* Koehne; α -amyrin; uvaol; 3 α -ursolic acid; 11,12-dehydrousolic acid lactone; magnolin; α -asarone

忍冬科 (Caprifoliaceae) 荚蒾属 *Viburnum* Linn. 植物全世界约有 200 种, 分布于温带和亚热带地区, 亚洲和南美洲种类较多^[1], 我国有 74 种, 广泛分布于全国各省区, 以西南部种类最多, 天然资源极其丰富^[1]。该属多种植物民间用于治疗多种疾病, 如

咳嗽、痢疾、风湿性和类风湿性关节炎以及肿胀^[2]。天目琼花 *Viburnum sargentii* Koehne 又称鸡树条荚蒾, 是忍冬科荚蒾属植物。天目琼花天目琼花的嫩枝、叶和果实供药用, 有消肿、止痛止咳的功效^[3]。现代药理研究表明天目琼花的果实能够治疗慢性支

收稿日期: 2017-01-02

基金项目: 山东省高等学校科技计划项目 (J13LM02); 泰安市科技引导计划项目 (2015NS2150, 2015NS2135); 山东省科技发展计划项目 (2015GSF119008)

作者简介: 朱 焰 (1976—), 男, 副教授, 研究方向为天然药物活性成分研究。Tel: 13173388490 E-mail: 2004zy428@163.com

*通信作者 姚广民, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为天然药物化学。Tel: 15171484550 E-mail: gyap@mail.hust.edu.cn

庞现红, 女, 实验师, 研究方向为天然药物化学。E-mail: xhpang@tsmc.edu.cn

气管炎、咳嗽痰喘等症,且疗效较好^[4];有关资料报道天目琼花的枝叶具有收缩子宫、增强子宫紧张度和治疗子宫出血的作用,果实的酊剂有利尿作用^[5]。迄今为止,日本、意大利、丹麦、瑞士等多国科学家曾对茛苳属植物的化学成分和生物活性进行研究,经文献调研可知,其化学成分类型较多,有二萜、三萜、环烯醚萜苷、黄酮类、木脂素及酚苷等。黄酮类和环烯醚萜苷以及 vibane 型二萜是本属植物特征化合物^[6]。但是对于天目琼花化学成分研究较少,迄今为止仅发现一些黄酮、多糖、酚性物质、氨基酸、有机酸、挥发油以及一些微量元素^[7]。本实验首次对采自泰山地区的天目琼花枝叶的化学成分进行系统研究,以期为进一步开发利用茛苳属药用植物提供依据。利用现代分离技术,从泰山产天

目琼花枝叶的 95%乙醇提取物中分离得到了 13 个化合物,包括 7 个三萜类化合物: α -香树脂醇(α -amyrin, **1**)、熊果醇(uvaol, **2**)、3 α -乌苏酸(ursolic acid, **3**)、11,12-去氢熊果酸内酯(11,12-dehydrousolic acid lactone, **4**)、3-乙酰基齐墩果醛(3-O-acetyloleanolic aldehyde, **5**)、齐墩果酸(oleanolic acid, **6**)、白桦脂酸(betulinic acid, **7**); 5 个木脂素类化合物:木兰脂素(magnolin, **8**)、(+)-桉脂素[(+)-eudesmin, **9**]、(-)-表桉叶明[(-)-epieudesmin, **10**]、vibsanol(**11**)、3,4'-dimethoxylvibsanol(**12**); 1 个苯丙素类化合物: α -细辛醚(α -asarone, **13**)。化合物 **12** 是 1 个新的天然产物,化合物 **1**~**11** 和 **13** 均为首次从天目琼花中分离得到。所有化合物的结构见图 1。

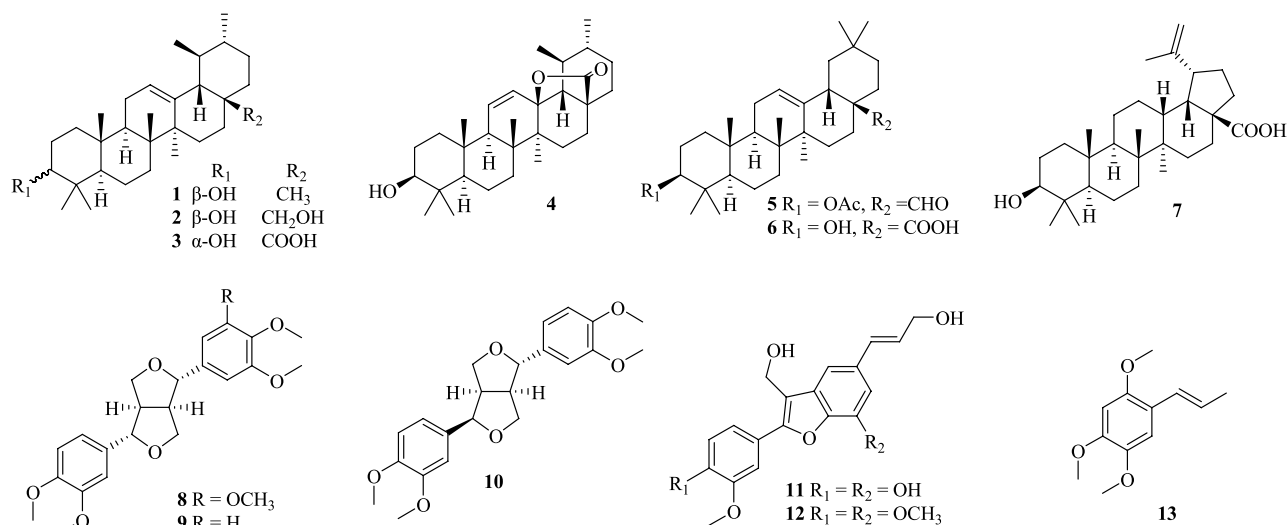


图 1 化合物 1~13 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—13

1 仪器与材料

德国 Bruker AM-400 核磁共振仪; Agilent 1200 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); HT7200A 中压制备液相色谱仪(苏州汇通色谱分离有限公司); 薄层色谱(烟台江友硅胶开发有限公司); 柱色谱用硅胶(国药集团化学试剂有限公司); 凝胶 Sephadex LH-20 为 GE Healthcare 产品、PR-C₁₈(50 μ m) 为日本 YMC 公司产品; MCI (175~150 μ m, 日本三菱公司); 药材提取试剂为化学纯, 柱色谱试剂均为分析纯, 制备液相试剂为色谱纯。

天目琼花枝叶于 2012 年 6 月采自山东泰山地区, 由泰山医学院李福荣教授鉴定为忍冬科茛苳属植物天目琼花 *Viburnum sargentii* Koehne, 标本(20120613)存放于泰山医学院化学与制药工程学院

化学实验室。

2 提取与分离

将 20 kg 干燥的天目琼花枝叶粉碎后用 95%乙醇 50 L 室温冷浸渗漉提取 4 次, 每次 72 h, 乙醇提取液减压浓缩至无醇味, 得总浸膏 2 kg。使用恒温超声仪温水混悬浸膏, 分别使用 1~1.5 倍的石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇依次萃取, 减压浓缩, 分别得到 4 个部位不同极性组分的浸膏。

取氯仿部位先用 MCI 柱色谱除去叶绿素; 然后用硅胶柱色谱分离, 氯仿-丙酮(100:1→5:1)洗脱, 经薄层检测合并流分, 共得到 15 个流分, 上述流分根据薄层板指示, 经反复正、反相硅胶柱色谱, 再结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及高效制备液相色谱等方法, 洗脱剂主要用到石油醚、丙酮、甲

醇、氯仿、二氯甲烷、水等,共分离得到13个化合物:**1** (150 mg)、**2** (283 mg)、**3** (20 mg)、**4** (5 mg)、**5** (15 mg)、**6** (30 mg)、**7** (25 mg)、**8** (16 mg)、**9** (4 mg)、**10** (7 mg)、**11** (5 mg)、**12** (3 mg) 和 **13** (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可推断分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.10 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 3.20 (1H, dd, $J = 11.0, 4.6$ Hz, H-3), 1.05 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, H-30), 0.78 (6H, s, H-24, 28), 0.77 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.8 (C-13), 124.6 (C-12), 79.2 (C-3), 59.3 (C-18), 55.4 (C-5), 47.9 (C-9), 42.3 (C-14), 41.7 (C-22), 40.2 (C-8), 39.9 (C-19), 39.8 (C-20), 39.0 (C-1, 4), 37.1 (C-10), 34.0 (C-17), 33.1 (C-7), 31.5 (C-21), 29.0 (C-28), 28.3 (C-16, 23), 28.3 (C-2), 27.5 (C-15), 26.8 (C-11), 23.6 (C-27), 23.5 (C-30), 18.6 (C-6), 17.7 (C-29), 17.1 (C-26), 15.9 (C-24, 25)。以上数据与文献报道数据基本一致^[8], 故鉴定化合物**1**为 α -香树脂醇。

化合物**2**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 443 $[M+H]^+$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可推断分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.12 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 3.50 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28a), 3.20 (1H, dd, $J = 11.3, 4.7$ Hz, H-3), 3.17 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28b), 1.08 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-25), 0.93 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-29), 0.92 (3H, s, H-23), 0.91 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-30), 0.77 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.9 (C-13), 125.3 (C-12), 79.2 (C-3), 70.1 (C-28), 55.4 (C-5), 54.2 (C-18), 47.9 (C-9), 42.3 (C-14), 40.2 (C-8), 39.6 (C-19), 39.6 (C-20), 39.5 (C-1), 39.0 (C-4), 38.2 (C-17), 37.1 (C-10), 35.4 (C-22), 33.0 (C-7), 30.8 (C-21), 28.3 (C-23), 27.5 (C-2), 26.2 (C-15), 23.6 (C-11), 23.5 (C-27), 23.3 (C-16), 21.5 (C-30), 18.5 (C-6), 17.6 (C-26), 17.0 (C-29), 15.9 (C-25), 15.8 (C-24)。以上数据与文献报道数据基本一致^[9], 故鉴定化合物**2**为熊果醇。

化合物**3**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 455 $[M-H]^-$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可推断分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.34 (1H, t,

$J = 3.7$ Hz, H-12), 3.38 (1H, t, $J = 1.5$ Hz, H-3), 1.27 (3H, s, H-27), 1.07 (3H, s, H-23), 1.05 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-30), 0.90 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.80 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 182.6 (C-28), 138.9 (C-13), 126.1 (C-12), 76.4 (C-3), 52.8 (C-5), 49.2 (C-18), 48.1 (C-17), 47.5 (C-9), 42.2 (C-14), 41.9 (C-8), 39.9 (C-19), 39.7 (C-20), 39.2 (C-1), 39.0 (C-4), 37.5 (C-10), 37.4 (C-22), 33.0 (C-7), 30.8 (C-21), 29.8 (C-15), 28.5 (C-23), 28.1 (C-2), 25.4 (C-16), 24.3 (C-11), 24.0 (C-27), 22.5 (C-30), 21.4 (C-6), 18.4 (C-29), 17.3 (C-26), 17.2 (C-24), 15.5 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物**3**为 3α -乌苏酸。

化合物**4**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 455 $[M+H]^+$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可推断分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.94 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-12), 5.51 (1H, dd, $J = 10.3, 3.1$ Hz, H-11), 3.20 (1H, dd, $J = 11.3, 4.9$ Hz, H-3), 1.14 (3H, s, H-27), 1.03 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-30), 0.96 (3H, s, H-25), 0.90 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.88 (3H, s, H-23), 0.76 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 180.1 (C-28), 133.7 (C-12), 129.0 (C-11), 89.9 (C-13), 79.0 (C-3), 54.9 (C-5), 53.2 (C-18), 45.3 (C-9), 42.1 (C-17), 40.5 (C-8), 39.1 (C-1), 38.5 (C-14), 38.3 (C-4, 10), 31.5 (C-21), 31.4 (C-7, 29), 31.2 (C-20), 31.0 (C-15, 19), 28.0 (C-23), 27.2 (C-2), 25.7 (C-22, 30), 23.0 (C-16), 17.9 (C-6), 19.1 (C-27), 17.9 (C-26), 16.3 (C-24), 15.1 (C-25)。以上数据与文献报道数据基本一致^[11], 故鉴定化合物**4**为11,12-去氢熊果酸内酯。

化合物**5**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 483 $[M+H]^+$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可推断化合物**5**分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 9.59 (1H, s, H-28), 5.38 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-12), 4.70 (1H, dd, $J = 11.4, 4.9$ Hz, H-3 α), 2.09 (3H, s, H-32), 1.21 (3H, s, H-27), 0.94 (6H, s, H-23, 25), 0.92 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-29), 0.91 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-30), 0.87 (3H, s, H-24), 0.81 (3H, s, H-26); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 207.6 (C-28), 171.0 (C-31), 143.8 (C-13), 123.8 (C-12), 81.1 (C-3), 55.9 (C-5), 49.6 (C-18), 48.2 (C-17), 46.2 (C-9), 42.3 (C-14, 19), 41.1 (C-20), 40.3 (C-8), 38.6 (C-4), 38.3 (C-1), 37.5

(C-10), 33.7 (C-7, 22), 31.1 (C-21), 28.6 (C-23), 28.5 (C-15), 27.4 (C-2), 24.1 (C-16, 27), 23.8 (C-11), 22.7 (C-30), 21.6 (C-32), 18.8 (C-6), 17.7 (C-26), 17.4 (C-25), 16.7 (C-29), 15.8 (C-24)。以上数据与文献报道数据基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 3-乙酰氧基齐墩果醛。

化合物 **6**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 455 $[M-H]^-$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱可推断分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.25 (1H, t, $J = 1.3$ Hz, H-12), 3.19 (1H, dd, $J = 11.0, 4.4$ Hz, H-3), 1.11 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-23), 0.90 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, s, H-29), 0.75 (3H, s, H-24), 0.72 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 183.6 (C-28), 143.8 (C-13), 122.8 (C-12), 79.2 (C-3), 55.4 (C-5), 47.8 (C-9), 46.7 (C-17), 46.1 (C-19), 41.8 (C-14), 41.2 (C-18), 39.5 (C-8), 39.0 (C-4), 38.6 (C-1), 37.3 (C-10), 34.0 (C-21), 32.8 (C-7), 32.6 (C-22, 29), 30.9 (C-20), 28.3 (C-23), 27.9 (C-15), 27.4 (C-2), 26.2 (C-27), 23.8 (C-30), 23.6 (C-16), 23.1 (C-11), 18.5 (C-6), 17.3 (C-26), 15.8 (C-24), 15.5 (C-25)。以上数据与文献报道数据基本一致^[13-14], 故鉴定化合物 **6** 为齐墩果酸。

化合物 **7**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 455 $[M-H]^-$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱可推断分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 4.68 (1H, brs, H-29 α), 4.58 (1H, brs, H-29 β), 4.57 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-3), 1.65 (3H, brs, H-30), 0.93 (3H, s, H-27), 0.89 (3H, s, H-26), 0.88 (3H, s, H-23), 0.75 (3H, s, H-25), 0.65 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 177.2 (C-28), 150.3 (C-20), 109.7 (C-29), 76.8 (C-3), 55.4 (C-17), 54.9 (C-5), 49.9 (C-9), 48.6 (C-19), 46.6 (C-18), 42.0 (C-14), 40.3 (C-8), 38.5 (C-1, 4), 38.3 (C-13), 36.7 (C-10), 36.3 (C-22), 33.9 (C-7), 31.7 (C-16), 30.1 (C-15), 28.1 (C-21), 27.2 (C-23), 27.2 (C-2), 25.1 (C-12), 20.5 (C-11, 30), 18.0 (C-6), 15.7 (C-24, 25, 26), 14.4 (C-27)。以上数据与文献报道数据一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为白桦脂酸。

化合物 **8**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 417 $[M+H]^+$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱可推断分子式为 $C_{23}H_{28}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.81~6.90 (5H, m, H-2', 6', 2'', 5'', 6''), 4.74 (2H, m, H-1, 4), 4.27 (2H, m, H-3 α , 6 α), 3.92 (2H, m, H-3 β , 6 β), 3.88 (3H,

s, 4''-OCH₃), 3.86 (9H, s, 3', 5', 3''-OCH₃), 3.82 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.10 (2H, m, H-3 α , 6 α); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 153.7 (C-3'', 5''), 149.4 (C-4'), 148.9 (C-3'), 137.7 (C-4''), 137.0 (C-1''), 133.6 (C-1'), 118.5 (C-6'), 111.2 (C-5'), 109.4 (C-2'), 103.0 (C-2'', 6''), 86.3 (C-1), 85.9 (C-4), 72.2 (C-3), 72.0 (C-6), 61.2 (4', 4''-OCH₃), 56.4 (3', 5'-OCH₃), 56.1 (3''-OCH₃), 54.6 (C-6 α), 54.3 (C-3 α)。以上数据与文献报道数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为木兰脂素。

化合物 **9**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 387 $[M+H]^+$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱可推断分子式为 $C_{22}H_{26}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.90~6.80 (6H, m, H-2', 5', 6', 2'', 5'', 6''), 4.74 (2H, d, $J = 4.1$ Hz, H-1, 4), 4.25 (2H, dd, $J = 8.9, 6.9$ Hz, H-3 α , 6 α), 3.95 (2H, dd, $J = 8.9, 6.9$ Hz, H-3 β , 6 β), 3.88 (6H, s, 3', 3''-OCH₃), 3.86 (6H, s, 4', 4''-OCH₃), 3.10 (2H, m, H-3 α , 6 α); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.7 (C-4', 4''), 149.5 (C-3', 3''), 134.6 (C-1', 1''), 119.3 (C-6', 6''), 112.3 (C-5', 5''), 110.9 (C-2', 2''), 86.0 (C-1, 4), 71.9 (C-3, 6), 56.2 (4', 4''-OCH₃), 56.1 (3', 3''-OCH₃), 54.4 (C-3 α , 6 α)。以上数据与文献报道数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为 (+)-桉脂素。

化合物 **10**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 387 $[M+H]^+$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱可推断分子式为 $C_{22}H_{26}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.93~6.80 (6H, m, H-2', 5', 6', 2'', 5'', 6''), 4.86 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-4), 4.43 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1), 4.12 (1H, m, H-6 β), 3.87 (2H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3 α , 6 α), 3.89~3.87 (12H, s, 3', 4', 3'', 4''-OCH₃), 3.35 (1H, m, H-3 α), 3.33 (1H, m, H-3 β), 2.90 (1H, m, H-6 α); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.5 (C-3'), 149.1 (C-3''), 149.0 (C-4'), 148.3 (C-4''), 133.9 (C-1'), 131.2 (C-1''), 118.7 (C-6'), 117.9 (C-6''), 111.2 (C-5', 5''), 109.4 (C-2'), 109.2 (C-2''), 87.9 (C-1), 82.3 (C-4), 71.2 (C-6), 70.0 (C-3), 56.2 (4', 4''-OCH₃), 56.1 (3', 3''-OCH₃), 54.7 (C-6 α), 50.4 (C-3 α)。以上数据与文献报道数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为 (-)-表桉叶明。

化合物 **11**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 343 $[M+H]^+$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱可推断分子式为 $C_{19}H_{18}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.51 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.36 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 7.20 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-6), 6.93 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.87 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-2), 6.60 (1H, d, $J =$

15.8 Hz, H-7), 6.30 (1H, dt, $J = 15.8, 5.8$ Hz, H-8), 4.80 (1H, s, H-9'), 4.20 (2H, d, $J = 5.8$ Hz, H-9), 3.90 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 155.9 (C-7'), 149.4 (C-3'), 148.9 (C-4'), 143.7 (C-4), 143.4 (C-3), 134.7 (C-1), 133.2 (C-5), 132.7 (C-7), 128.5 (C-8), 123.6 (C-1'), 122.0 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.2 (C-8'), 112.1 (C-2'), 110.4 (C-6), 109.6 (C-2), 64.0 (C-9), 56.4 (OCH₃), 55.6 (C-9')。以上数据与文献报道数据基本一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为 *vibsanol*。

化合物 **12**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 357 [M+H]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱可推断分子式为 C₂₀H₂₀O₆。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.44 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 7.35 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.14 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-6), 6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.87 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-2), 6.64 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.32 (1H, dt, $J = 15.8, 5.8$ Hz, H-8), 4.83 (1H, s, H-9'), 4.30 (2H, d, $J = 5.8$ Hz, H-9), 4.03 (3H, s, 3-OCH₃), 4.00 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.95 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 157.0 (C-7'), 149.9 (C-4'), 149.4 (C-3'), 145.3 (C-4), 144.0 (C-3), 133.0 (C-1), 132.1 (C-5), 131.5 (C-7), 127.6 (C-8), 123.5 (C-1', 6'), 118.4 (C-5'), 112.7 (C-8'), 112.0 (C-2'), 111.5 (C-6), 108.4 (C-2), 64.1 (C-9), 57.0 (C-9'), 56.5 (4'-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃), 56.2 (3-OCH₃)。比较化合物 **12** 和 **11** 的 NMR 数据可以看出, 化合物 **12** 比 **11** 多了 2 个连在芳环上的甲氧基信号。因此, 化合物 **12** 应该是 **11** 的二甲基化产物, 命名为 3,4'-dimethoxylvibsanol。检索 SciFinder 数据库发现仅有一篇文献报道该化合物^[20], 但是, 文献中所报道的化合物是人工合成的衍生物中间体, 而非天然产物。因此, 化合物 **12** 是一个新的天然产物。

化合物 **13**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 209 [M+H]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱可推断化合物 **13** 分子式为 C₁₂H₁₆O₃。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.82 (1H, s, H-6), 6.51 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, dd, $J = 11.7, 1.8$ Hz, H-7), 5.75 (1H, dq, $J = 11.7, 7.1$ Hz, H-8), 3.88 (3H, s, 5-OCH₃), 3.82 (3H, s, 2-OCH₃), 3.79 (3H, s, 4-OCH₃), 1.82 (3H, dd, $J = 7.1, 1.8$ Hz, H-9); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 150.2 (C-2), 148.2 (C-4), 143.1 (C-5), 125.1 (C-7), 124.3 (C-8), 119.2 (C-1), 109.4 (C-6), 98.1 (C-3), 56.8 (5-OCH₃), 56.6 (4-OCH₃), 56.2 (2-OCH₃), 18.9 (C-9)。

以上数据与文献报道数据基本一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为 α -细辛醚。

参考文献

- [1] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1994.
- [2] 周以良. 黑龙江树木志 [M]. 哈尔滨: 黑龙江科学出版社, 1986.
- [3] 陈汉斌, 郑亦津, 李法曾. 山东植物志 (下卷) [M]. 青岛: 青岛出版社, 1997.
- [4] 北京医学院, 北京中医学院. 中草药成分化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1980.
- [5] 朱有昌. 东北药用植物 [M]. 哈尔滨: 黑龙江科技出版社, 1989.
- [6] 庞晓飞, 陈晓凤, 郭守东, 等. 天目琼花化学成分与药理作用研究进展 [J]. 泰山医学院学报, 2015, 36(3): 358-360.
- [7] Wang X Y, Shi H M, Li X B. Chemical constituents of plants from the genus *Viburnum* [J]. *Chem Biodivers*, 2010, 7(3): 567-593.
- [8] 祁翠翠, 陈光英, 陈文豪, 等. 大果椴根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3127-3130.
- [9] 赵明, 陈丽杰, 裴世春, 等. 细叶杜香化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2014, 45(11): 1532-1535.
- [10] 高亮, 张琳, 刘江云, 等. 黄花败酱的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1477-1480.
- [11] Wang H C, Fujimoto Y. Triterpene esters from *Eucalyptus Tereticornis* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 33(1): 151-153.
- [12] 南海函, 吴军, 尹浩, 等. 许树中的萜类化合物 [J]. 中草药, 2006, 37(44): 508-509.
- [13] 梁娟, 李胜华, 陈超群. 川东獐牙菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(7): 919-923.
- [14] Wu Y, Xie S S, Hu Z X, et al. Triterpenoids from whole plants of *Phyllanthus urinaria* [J]. *Chin Herb Med*, 2017, 9(2): 193-196.
- [15] 李小军, 黄玮超, 李芝, 等. 吴茱萸五加叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2748-2751.
- [16] 郭群, 方红, 苏玮. 望春花中的木脂素类化学成分研究 [J]. 中草药, 2004, 35(8): 850-852.
- [17] 张瑜, 崔炯漠, 朴虎日, 等. 苦瓜中新化合物的化学研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 509-512.
- [18] Ahmed A A, Ahmed A M, Eptchal T A, et al. Two highly oxygenated eudesmanes and 10 lignans from *Achillea holosericea* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(8): 851-856.
- [19] Sakai A, Aoyama T, Shioiri T. An expeditious synthesis of vibsanol, a benzofuran-type lignan from *Viburnum awabuki* [J]. *Heterocycles*, 2000, 52(2): 643-659.
- [20] 汪秋安, 丁敏, 景明. 2-取代芳基苯并呋喃类化合物的合成 [J]. 合成化学, 2006, 14(2): 162-165.
- [21] 李云志, 黄静. 豆瓣绿非酰胺类化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(9): 1699-1701.