

茶茱萸化学成分研究

卢汝梅*, 廖彭莹, 陆桂枝, 丘一仙, 韦松基
(广西中医学院, 南宁 530001)

[摘要] 目的: 研究茶茱萸 *Viburnum setigerum* Hance 的化学成分。方法: 利用硅胶色谱、聚酰胺色谱和 Sephadex LH-20 色谱进行分离纯化, 通过理化性质和波谱分析方法进行结构鉴定。结果: 从茶茱萸中共分离鉴定了 9 个化合物, 分别为蒲公英赛醇棕榈酸酯(I)、 β -谷甾醇棕榈酸酯(II)、 β -白檀酮(III)、棕榈酸(IV)、槲皮素(V)、齐墩果酸(VI)、 β -谷甾醇(VII)、蒲公英赛醇(VIII)、 β -胡萝卜素(IX)。结论: 9 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 茶茱萸; 茱萸属; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)18-0104-03

Chemical Constituents of *Viburnum setigerum*

LU Ru-mei*, LIAO Peng-ying, LU Gui-zhi, QIU Yi-xian, WEI Song-ji
(Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Viburnum setigerum*. **Method:** The constituents were isolated and purified by silica gel, polyamide and Sephadex LH-20 chromatography, and their structures were identified by physicochemical properties and spectral methods. **Result:** Nine compounds were isolated and identified as taraxerol palmitate(I), β -sitosterol palmitate(II), β -amyrone(III), palmitic acid(IV), quercetin(V), oleanolic acid(VI), β -sitosterol(VII), taraxerol(VIII) and β -daucosterol(IX). **Conclusion:** All the compounds were isolated from *V. setigerum* for the first time.

[Key words] *Viburnum setigerum*; *Viburnum*; chemical constituents

茶茱萸根又称为饭汤子、水茶子、霜降子、虎柴子为忍冬科茱萸属植物茶茱萸 *Viburnum setigerum* Hance 的根, 味微苦, 性平, 有清热利湿、活血止血之功效, 主治小便白浊、肺痈、吐血、热瘀经闭^[1-2]。广西壮医常用其治疗乙型肝炎, 疗效确切, 是复方“依肝达颗粒”的君药。韦松基等的研究表明饭汤子提取物对 CCl_4 和 D-半乳糖胺所致的小鼠急性肝损伤血清谷丙转氨酶(ALT), 谷草转氨酶(AST) 升高均有明显降低作用, 并进行了相关的生药学研究^[3-4], 但茶茱萸的化学成分尚未见文献报道。我们对其化

学成分进行了研究, 从中共分离鉴定了 9 个化合物, 分别为蒲公英赛醇棕榈酸酯(I)、 β -谷甾醇棕榈酸酯(II)、 β -白檀酮(III)、棕榈酸(IV)、槲皮素(V)、齐墩果酸(VI)、 β -谷甾醇(VII)、蒲公英赛醇(VIII)、 β -胡萝卜素(IX)。这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

Finnigan Trace DSQ 型四极杆质谱仪, VG AutoSpec 3000 型有机磁质谱仪, Bruker DRX-500 MHz 型核磁共振光谱仪(TMS 内标, 瑞士 Bruker 公司), XT4-100A 型显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂), BP211D 型电子分析天平(德国赛多利斯), RE-52AA 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂), Sephadex LH-20(Pharmacia 公司), 柱色谱用硅胶 H、薄层硅胶 G 和薄层硅胶 H(青岛海洋化工厂), 其余试剂均为分析纯。

[收稿日期] 20110331(010)

[基金项目] 国家“十一五”科技支撑计划项目
[2006BAI06A17-03]

[通讯作者] * 卢汝梅, 教授, 博士, 从事中药、民族药化学成分和质量标准研究, Tel: 13507714262, E-mail: lrm1969@163.com

茶茛菪根采于南宁市高峰林场,经广西中医药大学壮医药学院韦松基教授鉴定为忍冬科茛菪属植物茶茛菪 *V. setigerum* 的根。

2 提取与分离

茶茛菪根粗粉 10 kg,用 95% 乙醇浸泡提取 3 次,每次 3 d,提取液减压浓缩。浸膏加水悬浮,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,回收溶剂,得到相应部位萃取物。

石油醚部位用硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯和乙酸乙酯-甲醇梯度洗脱,石油醚-乙酸乙酯(10:1)流分经重结晶得到亮白色簇状结晶 I (12.6 mg);石油醚-乙酸乙酯(5:1)和(1:1)流分,经反复硅胶柱色谱分离分别得到白色片状结晶 II (6.6 mg)和白色簇状结晶 III (23.0 mg);乙酸乙酯-甲醇(2:1)流分经反复硅胶柱色谱纯化得到白色颗粒 IV (16.2 mg)。氯仿部位用硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得 3 个粉末状粗晶 A,B,C。A 经硅胶柱色谱和聚酰胺色谱分离得棕黄色粉末 V (9.1 mg);C 经硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱分离,得到白色结晶 VI (6.6 mg)和无色针状结晶 VII (200 mg);B 经反复硅胶柱色谱纯化得白色鳞片状结晶 VIII (6.5 mg)。乙酸乙酯部位经聚酰胺柱色谱和硅胶薄层制备色谱分离,得到白色颗粒 IX (8.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I 亮白色簇状结晶。EI-MS (m/z): 453 [$M - C_{15}H_{31}$]⁺, 425 (蒲公英赛醇 [$M - 1$]⁺), 397, 369, 302, 287, 257 (棕榈酸 [$M + 1$]⁺), 204, 129, 97, 71; ¹H-NMR (500 MHz, C₃D₅N) δ_H : 1.12, 1.06, 1.00, 0.99, 0.98, 0.95, 0.89, 0.85 (各 3H, 8 × CH₃), 3.43 (1H, m, H-3), 5.61 (1H, m, H-15)。¹³C-NMR (C₃D₅N, 125 MHz) δ_C : 37.8 (C-1), 25.7 (C-2), 78.2 (C-3), 38.3 (C-4), 49.2 (C-5), 19.2 (C-6), 34.1 (C-7), 39.4 (C-8), 49.6 (C-9), 38.3 (C-10), 17.9 (C-11), 35.4 (C-12), 36.1 (C-13), 158.5 (C-14), 117.1 (C-15), 36.9 (C-16), 36.1 (C-17), 49.2 (C-18), 41.7 (C-19), 29.0 (C-20), 33.5 (C-21), 32.2 (C-22), 28.7 (C-23), 21.6 (C-24), 15.7 (C-25), 28.7 (C-26), 26.2 (C-27), 28.7 (C-28), 33.5 (C-29), 21.6 (C-30), 176.0 (-CO), 35.0 (C-2'), 32.2 (C-3'), 30.0 (C-4'), 29.9 ~ 29.7 (C-5' ~ C-13'), 25.7 (C-14'), 23.0 (C-15'), 14.3 (C-16')。以上数据分别与蒲公英赛醇数据和棕榈酸数据基本一

致^[5-6],故鉴定为蒲公英赛醇棕榈酸酯 (taraxerol palmitate)。

化合物 II 白色片状结晶。EI-MS (m/z): 655 ([$M + 1$]⁺), 398 (谷甾醇 [M]⁺), 397, 369, 255 (棕榈酸 [$M - 1$]⁺), 213, 145, 95。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H : 0.67 ~ 1.01 (7 × CH₃), 5.38 (1H, m, H-6); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ_C : 137.0 (C-1), 29.7 (C-2), 73.7 (C-3), 38.2 (C-4), 139.8 (C-5), 122.6 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 24.3 (C-16), 56.1 (C-17), 11.9 (C-18), 19.3 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 45.9 (C-24), 29.1 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29), 173.3 (-CO), 34.7 (C-2'), 31.9 (C-3'), 29.7 (C-4'), 29.6 ~ 29.4 (C-5' ~ C-13'), 25.1 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据分别与 β -谷甾醇数据和棕榈酸数据基本一致^[7-8],故鉴定为 β -谷甾醇棕榈酸酯 (β -sitosterol palmitate)。

化合物 III 白色簇状结晶。EI-MS (m/z): 425 ([$M + 1$]⁺), 300, 219, 203, 分子式 C₃₀H₄₈O₂。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H : 0.83, 0.86, 0.91, 0.94, 1.01, 1.05, 1.09, 1.13 (各 3H, s, 8 × CH₃), 5.57 (1H, m, H-12); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ_C : 39.4 (C-1), 34.2 (C-2), 217.4 (C-3), 47.4 (C-4), 55.4 (C-5), 19.7 (C-6), 32.6 (C-7), 39.9 (C-8), 47.0 (C-9), 37.2 (C-10), 23.7 (C-11), 121.6 (C-12), 145.3 (C-13), 42.0 (C-14), 28.4 (C-15), 26.2 (C-16), 32.6 (C-17), 47.4 (C-18), 46.9 (C-19), 31.3 (C-20), 34.8 (C-21), 37.2 (C-22), 28.4 (C-23), 21.5 (C-24), 15.2 (C-25), 16.8 (C-26), 26.2 (C-27), 27.0 (C-28), 32.3 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与 β -白檀酮数据一致^[9],故鉴定为 β -白檀酮 (β -amyrone)。

化合物 IV 白色颗粒。mp 63 ~ 64 °C, EI-MS (m/z): 256 [M^+], 241, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 73, 57, 55。分子式为 C₁₆H₃₂O₂。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H : 0.88 (3H, t, CH₃), 1.62 (2H, m, CH₂), 2.35 (2H, t, CH₂)。与棕榈酸对照品共薄层色谱 Rf 值相同,且二者混合熔点不下降,故鉴定为棕榈酸 (palmitic acid)。

化合物 V 棕黄色粉末, 盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性。与槲皮素对照品共薄层 Rf 值相同, 故鉴定为槲皮素(quercetin)。

化合物 VI 白色结晶。EI-MS (m/z): 456 [M^+], 248, 233, 203, 189, 133。分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ_H : 1.04, 1.02, 1.00, 0.95, 0.94, 0.88, 0.84 (各 3H, s, $7 \times CH_3$), 5.49 (1H, m, H-12); ^{13}C -NMR (C_5D_5N , 125 MHz) δ_C : 39.4 (C-1), 28.4 (C-2), 78.1 (C-3), 42.5 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 33.3 (C-7), 39.8 (C-8), 48.2 (C-9), 37.4 (C-10), 23.8 (C-11), 122.5 (C-12), 144.9 (C-13), 42.2 (C-14), 28.1 (C-15), 23.9 (C-16), 46.6 (C-17), 42.1 (C-18), 46.7 (C-19), 30.9 (C-20), 34.3 (C-21), 33.3 (C-22), 28.8 (C-23), 16.6 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5 (C-26), 26.2 (C-27), 180.4 (C-28), 33.3 (C-29), 23.9 (C-30)。以上数据与齐墩果酸数据一致^[10]。故鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 VII 白色针状结晶, mp 128 ~ 129 °C, Lieberman-burchard 反应呈阳性, 与 β -谷甾醇对照品共薄层 Rf 值相同, 故鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 VIII 白色鳞片状结晶, mp 279 ~ 281 °C, EI-MS (m/z): 426 [M^+], 411, 302, 287, 204, 203, 189。分子式 $C_{30}H_{50}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 1.05, 0.94, 0.91, 0.89, 0.88, 0.87, 0.78, 0.76 (各 3H, s, $8 \times CH_3$), 5.50 (1H, m, H-15); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ_C : 37.7 (C-1), 26.9 (C-2), 78.9 (C-3), 38.9 (C-4), 55.5 (C-5), 18.7 (C-6), 35.1 (C-7), 38.7 (C-8), 50.3 (C-9), 37.5 (C-10), 17.4 (C-11), 36.6 (C-12), 35.7 (C-13), 158.1 (C-14), 116.8 (C-15), 37.6 (C-16), 37.9 (C-17), 49.3 (C-18), 41.3 (C-19), 28.7 (C-20), 33.6 (C-21), 33.0 (C-22), 27.9 (C-23), 15.4 (C-24), 15.3 (C-25), 29.7

(C-26), 25.8 (C-27), 29.8 (C-28), 33.3 (C-29), 21.2 (C-30)。以上数据与蒲公英赛醇数据一致^[11], 故鉴定为蒲公英赛醇(taraxerol)。

化合物 IX 白色颗粒状, mp 289 ~ 291 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。Molish 反应阳性, 与 β -胡萝卜素对照品共薄层 Rf 值相同, 且二者混合熔点不下降, 故鉴定为 β -胡萝卜素(β -daucoesterol)。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草. 第 7 册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 561.
- [2] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编. 下册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1983: 813.
- [3] 韦松基, 郑作文, 庞宇舟, 等. 饭汤子对小鼠急性肝损伤的保护作用[J]. 广西中医药, 2005, 28(3): 50.
- [4] 韦松基, 秦涛, 蒙万香. 壮药饭汤子的生药学研究[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(8): 1903.
- [5] 姜春勇, 穆淑珍, 邓彬, 等. 水黄花化学成分研究[J]. 中药材, 2009, 32(9): 1390.
- [6] 刘桂艳, 马双成, 郑健, 等. 深绿山龙眼种子化学成分研究(I)[J]. 中草药, 2005, 36(6): 814.
- [7] Nguyen A T, Malonne H, Duez R P, et al. Cytotoxic constituents from *Plumbago zeylanica* [J]. Fitoterapia, 2004, 75: 500.
- [8] 孙红祥, 叶益萍, 杨可. 落新妇化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(10): 751.
- [9] 罗晓东, 吴少华, 马云保, 等. 云南崖摩的化学成分研究[J]. 植物学报, 2001, 43(4): 426.
- [10] 李延芳, 李明慧, 楼凤昌, 等. 黄花败酱的化学成分研究[J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(2): 101.
- [11] 周玉波, 杜秀英, 王金辉, 等. 绿花鹿蹄草化学成分分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(1): 19.

[责任编辑 邹晓翠]