

短尾越橘化学成分研究

魏 健, 杨小生*, 朱海燕, 郝小江

(贵州省、中科院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 短尾越橘酒精提取物用乙酸乙酯萃取后依次经氯仿、丙酮、甲醇回流提取, 用薄层层析, 反复硅胶柱层析, 从中分离并鉴定了八个化合物, 并用波谱学方法进行了结构鉴定。它们分别为正二十七烷(*n*-heptacosane, I), 木栓酮(*friedelin*, II), 木栓醇(*friedelinol*, III), 羽扇豆醇(*lupenol*, IV), β -谷甾醇(β -sitosterol, V), 胡萝卜苷(*dauosterol*, VI), 反式对羟基桂皮酸(*trans-p-hydroxy cinamic acid*, VII), 莽草酸甲酯(*methyl shikimate*, VIII)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物 I, IV, VIII 为首次从该属植物中得到。

关键词: 短尾越橘; 化学成分; 反式对羟基桂皮酸; 莽草酸甲酯

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2008)04-0558-03

Chemical constituents of *Vaccinium carlesii*

WEI Jian, YANG Xiao-Sheng*, ZHU Hai-Yan, HAO Xiao-Jiang

(Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province
and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The extractive of *Vaccinium carlesii* with alcohol was extracted by acetic ether and then abstracted by chloroform, acetone and methanol by turns. The chemical constituents were isolated by using repeated silical gel column chromatography. 8 compounds were isolated and identified. Their structures were determined by spectral means. They were *n*-heptacosane (I), *friedelin* (II), *friedelinol* (III), *lupenol* (IV), β -sitosterol (V), *dauosterol* (VI), *trans-p-hydroxy cinamic acid* (VII) and *methyl shikimate* (VIII). All the compounds were obtained from this plant for the first time. Compounds I, IV, VIII are newly isolated from the plant of *Vaccinium*.

Key words: *Vaccinium carlesii*; chemical constituents; *trans-p-hydroxy cinamic acid*; *methyl shikimate*

短尾越橘(*Vaccinium carlesii*)为杜鹃花科越橘属(*Vaccinium*)植物短尾越橘的干燥枝叶。越橘属植物约有300种, 中国约有89种(李永康等, 1990)。在贵州产于印江、黎平等地, 分布于浙江、福建、江西、湖南、广东、广西(李永康等, 1990)。该属植物中, 对乌饭树(*V. bracteatum*)的研究较多, 其主要药理作用有: 抗疲劳及延缓衰老、改善和预防眼疾、抗贫血及增强机体免疫力(房玉玲等, 2003)。已报道的乌饭树的化学成分主要有三十一烷、木栓酮、表木

栓醇、 β -谷甾醇、熊果酸和花色苷类化合物(房玉玲等, 2003)。在贵州苗族山区, 该植物与同属植物乌饭树有相似的用途, 如其嫩叶用作染米饭。经文献调研, 该植物的化学成分研究未见报道, 为了阐明该植物中的主要化学成分, 探讨比较已在国外大量用作食品添加剂的乌饭树提取物中化学成分的异同, 为该植物的资源利用提供依据, 对该植物中的主要化学成分进行研究, 具有重要的意义。本文报道从乙酸乙酯溶解部分分离并鉴定的8个, 它们是: 正二

收稿日期: 2007-12-12 修回日期: 2008-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(30460150); "973"前期重大基础研究专项(2004CCA03800); 中药现代化项目([2006]5041)[Supported by the National Natural Science Foundation of China(30460150); Special Fund for Previous Key Basic Research of the National "973" Program(2004CCA03800); Modernization of Traditional Chinese Medicine([2006]5041)]

作者简介: 魏健(1983-), 男, 山东博兴人, 助理工程师, 从事药物化学方面研究工作, E-mail: weijian708@yahoo.com.cn

* 通讯作者(Author for correspondence, E-mail: gzcnp@yahoo.com.cn)

十七烷(n-heptacosane, 1), 木栓酮(friedelin, 2), 木栓醇(friedelinol, 3), 羽扇豆醇(lupenol, 4), β -谷甾醇(β -sitosterol, 5), 胡萝卜苷(dauosterol, 6), 反式对羟基桂皮酸(trans-p-hydroxy cinamic acid, 7), 莽草酸甲酯(methyl shikimate, 8), 其中 1, 4, 8 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振波谱仪: INOVO 400 MHz(美国 Varian 公司), 以 TMS 为内标; 熔点测定仪: XT-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); 质谱仪: HP-MS5973(美国 HP 公司); 薄层层析硅胶、柱层析硅胶、硅胶 H 均为中国青岛海洋化工集团公司生产。所用试剂石油醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇均为工业试剂经重蒸处理, 其余试剂为分析纯。

植物原料采自贵州黔东南, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为短尾越橘(*Vaccinium carlesii*), 标本保存于贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室。

2 提取与分离

短尾越橘干燥枝叶粉碎后 13.7 kg, 用 75% 乙醇回流提取 3 次, 减压浓缩至无乙醇味, 加入适量水分散, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 回收溶剂后得 670 g 浸膏, 其余部分用大孔树脂另行处理。取乙酸乙酯部分硅胶拌样后依次用氯仿、丙酮、甲醇回流提取, 本文报道从氯仿和丙酮提取部分得到的化合物。氯仿提取部分用石油醚: 乙酸乙酯(20: 1~0: 100) 梯度洗脱, 洗脱部分再经反复柱层析分离得到 7 个化合物并鉴定了其中 5 个(1~5); 丙酮提取部分用氯仿: 甲醇(40: 1~0: 1) 梯度洗脱, 运用多种层析手段分离并鉴定了 3 个(6~8)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色油状物, mp 70~72 °C。EI-MS: 380 (M^+), 365, 351, 337, 323, 309, 295, 281, 267, 211, 197, 183, 169, 85, 71, 57, 43, 15, 除 365 和 15 外其余各峰均相差 14 ($-CH_2-$)。故推断化合物 1 为正二十七烷。

化合物 2 白色针状结晶, mp 263~265 °C, Liebermann-Burchard 反应为阳性。EI-MS: 426 (M^+), 411, 341, 302, 273, 246, 231, 205, 179, 163, 137, 123, 109, 95, 69。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.96(1H, m), 1.20~1.80(23H, m), 1.18(3H, s, H-28), 1.05(3H, s, H-27), 1.00(6H, s, CH_3 -29, H-26), 0.95(3H, d, $J=10$ Hz, H-23), 0.88(3H, s, H-30), 0.87(3H, s, H-25), 0.72(3H, s, H-24)。 ^{13}C -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 22.2(d, C-1), 41.5(d, C-2), 213.4(q, C-3), 58.2(t, C-4), 42.1(d, C-5), 41.2(d, C-6), 18.6(t, C-7), 53.0(q, C-8), 37.4(t, C-9), 59.4(q, C-10), 35.3(d, C-11), 28.1(d, C-12), 39.2(q, C-13), 38.2(q, C-14), 30.4(d, C-15), 35.9(d, C-16), 32.4(q, C-17), 42.7(t, C-18), 35.6(d, C-19), 30.0(q, C-20), 32.7(d, C-21), 39.6(d, C-22), 14.6(s, C-23), 6.8(s, C-24), 18.2(s, C-25), 17.9(s, C-26), 20.2(s, C-27), 31.7(s, C-28), 35.0(s, C-29), 32.0(s, C-30)。以上数据与文献(阮金兰等, 1997; 林连波等, 2006)报道木栓酮图谱数据一致, 确定化合物 2 为木栓酮。

化合物 3 白色粉末, mp 295-296 °C, Liebermann-Burchard 反应为阳性。EI-MS: 428 (M^+), 413, 395, 275, 231, 206, 179, 165, 125, 109, 95, 69, 55。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.74(1H, s, H-3), 1.60(3H, s, H-28), 1.17(3H, s, H-27), 0.99(3H, s, H-29), 0.96(3H, s, H-26), 0.94(3H, s, H-30), 0.93(3H, s, H-24), 0.91(3H, d, $J=6.4$ Hz, H-23), 0.86(3H, s, H-25)。 ^{13}C -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 18.6(d, C-1), 36.0(d, C-2), 72.7(t, C-3), 49.1(t, C-4), 37.8(d, C-5), 41.7(d, C-6), 16.4(t, C-7), 53.1(q, C-8), 37.0(t, C-9), 61.3(q, C-10), 35.3(d, C-11), 30.6(d, C-12), 38.3(q, C-13), 39.6(q, C-14), 32.3(d, C-15), 35.5(d, C-16), 30.0(q, C-17), 42.8(t, C-18), 35.1(d, C-19), 28.1(q, C-20), 32.7(d, C-21), 39.2(d, C-22), 11.6(s, C-23), 17.7(s, C-24), 17.5(s, C-25), 18.2(s, C-26), 20.1(s, C-27), 31.8(s, C-28), 35.0(s, C-29), 32.1(s, C-30)。以上数据与文献(林连波等, 2006)报道木栓醇图谱数据一致, 确定化合物 3 为木栓醇。

化合物 4 白色针状结晶, mp 217~219 °C, EI-MS: 426 (M^+), 411, 393, 218, 207, 189, 175, 135, 95, 69, 55。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.70(1H, s, Ha-30), 4.57(1H, s, Hb-30), 3.18(1H, dd, $J=$

10.4, 4.4 Hz, H-3), 2.20-2.50 (1H, m), 1.68 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24)。¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 38.7 (d, C-1), 27.4 (d, C-2), 79.0 (t, C-3), 38.8 (q, C-4), 55.2 (t, C-5), 18.3 (d, C-6), 34.2 (d, C-7), 40.8 (d, C-8), 50.4 (t, C-9), 37.1 (t, C-10), 20.9 (d, C-11), 25.1 (d, C-12), 38.0 (t, C-13), 42.8 (q, C-14), 28.0 (s, C-15), 35.5 (d, C-16), 42.8 (q, C-17), 48.3 (t, C-18), 48.0 (t, C-19), 151.0 (q, C-20), 29.8 (d, C-21), 40.0 (d, C-22), 28.0 (s, C-23), 15.3 (s, C-24), 16.1 (s, C-25), 15.9 (s, C-26), 14.5 (s, C-27), 18.0 (s, C-28), 109.3 (d, C-29), 19.3 (s, C-30)。以上数据与文献(邹济高等, 2000)报道羽扇豆醇图谱数据一致, 故确定化合物 4 为羽扇豆醇。

化合物 5 白色片状结晶, mp 140~141 °C, Liebermann-Burchard 反应为阳性。EI-MS、¹H-NMR 数据与文献(张前军等, 2006)数据一致, 且用 5% 硫酸显色为紫红色, 与 β-谷甾醇对照品共薄层层析, R_f 值和显色情况与对照品均一致, 故确定化合物 5 为 β-谷甾醇。

化合物 6 白色粉末, mp 295~297 °C。EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献(孙红祥等, 2002)报道胡萝卜苷数据基本一致, 故确定化合物 6 为胡萝卜苷。

化合物 7 淡黄色粉末, mp 193~195 °C。EI-MS: 164 (M⁺), 147, 119, 91, 65, 39。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ: 6.33 (1H, d, J = 16 Hz, H-8), 6.88 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 7.54 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 7.60 (1H, d, J = 16 Hz, H-7)。¹³C-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ: 127.0 (q, C-1), 130.9 (t, C-2, 6), 116.6 (t, C-3, 5), 160.5 (q, C-4), 145.6 (t, C-7), 115.6 (t, C-8), 168.4 (q, C-9)。以上数据与文献(姜宏梁等, 2003)报道反式对羟基桂皮酸数据基本一致, 确定化合物 7 为反式对羟基桂皮酸。

化合物 8 白色针状结晶, mp 113~114 °C。EI-MS: 188 (M⁺), 170, 156, 129, 97, 69, 53, 41, 29, 15。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.78 (1H, t, J = 1.2 Hz, H-2), 4.36 (1H, s, H-3), 3.99 (1H, q, J = 5.2, 12.4 Hz, H-4), 3.67 (3H, q, J = 4.4, 7.2 Hz, H-8), 3.34 (1H, s, H-5)。¹³C-NMR (CD₃OD) δ: 130.1 (q, C-1), 139.1 (t, C-2), 68.4 (t, C-3), 72.5 (t,

C-4), 67.2 (t, C-5), 31.4 (d, C-6), 168.7 (q, -CO-), 52.4 (s, -OCH₃)。以上数据与文献(张海龙等, 2001)报道莽草酸甲酯波谱数据基本一致, 故确定化合物 8 为莽草酸甲酯。

4 结论

该研究结果显示, 短尾越橘中的脂溶性成分与乌饭树植物相近。对米饭有染色作用的成分应是花色苷类化合物, 现阶段的试验未发现此类成分, 因此, 有必要对该植物的醇溶性成分或水溶性成分进行深入研究。该工作正在进行中。

致谢 核磁共振波谱数据和质谱数据由贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室仪器组提供。

参考文献:

- 李永康, 黄威廉, 王兴国, 等. 1990. 贵州植物志(第3卷)[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 3: 269
- Fang YL(房玉玲), Qin MZ(秦明珠). 2003. The investigative progression of *Vaccinium bracteatum* (乌饭树的研究进展)[J]. *Shanghai J Trad Chin Med* (上海中医药杂志), 37(5): 59-60
- Jiang HL(姜宏梁), Yang XD(杨学东), Zhang D(张达), et al. 2003. Chemical constituents of *Siphonostegia chinensis* (中药北刘寄奴的化学成分研究)[J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 38(2): 99
- Lin LB(林连波), Fu XW(符小文), Ai ZH(艾朝晖), et al. 2006. Studies on chemical constituents in leaves of *Mallotus furetiarum* (海南山苦茶叶的化学成分研究)[J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 31(6): 478-479
- Ruan JL(阮金兰), Fu CH(付长汉). 1997. Studies on chemical constituents of *Clerodendron bungei* (臭牡丹的化学成分研究)[J]. *Chin Trad Herb Drugs* (中草药), 28(7): 396
- Sun HX(孙红祥), Ye YP(叶益萍), Yang K(杨可). 2002. Studies on the chemical constituents in radix *Astilbes chinensis* (落新妇化学成分研究)[J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 27(10): 753
- Zhang HL(张海龙), Chen K(陈凯), Pei YH(裴月湖). 2001. Research on the chemical constituents of *Terminalia chebula* Retz (诃子化学成分的研究)[J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 18(6): 417
- Zhang QJ(张前军), Yang XS(杨小生). 2006. Chemical constituents of *Glechoma longituba* (连钱草化学成分研究)[J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 18: 56
- Zou JG(邹济高), Jin RL(金蓉鸾), He HX(何宏贤). 2000. Chemical constituents of *Ampelopsis japonica* (白藜化学成分研究)[J]. *Chin Med Mat* (中药材), 23(2): 92