

# 密花荚蒾中两个新的环烯醚萜

杨 惠<sup>1,2</sup>, 丁林芬<sup>1</sup>, 涂文超<sup>1,2</sup>, 吴兴德<sup>2\*</sup>, 宋流东<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>昆明医科大学 药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 昆明 650500;

<sup>2</sup>中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650201

**摘要:** 利用现代色谱分离手段, 从荚蒾属植物密花荚蒾 (*Viburnum congestum*) 枝叶的 95% 乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 根据理化性质及现代波谱技术鉴定其结构为密花荚蒾甲素 (1)、密花荚蒾乙素 (2)、adoxoside (3)、2'-(*E*)-*p*-coumaroyldihydropentenemide (4)、3 $\beta$ , 23-二羟基-乌苏烷-12-烯-28-酸 (5)、ilelatifol A (6)、11-oxoerythrodiol (7)、花旗松素 (8)、儿茶素 (9)、表儿茶素 (10)、表儿茶素-[7, 8-bc]-4 $\beta$ -(4-羟基苯)-二氢-2(3*H*)-吡喃酮 (11)、东莨菪素 (12)、对羟基苯甲酸甲酯 (13)、(*E*)-对香豆酸乙酯 (14)、(*E*)-对香豆酸 (15)。其中, 化合物 1 和 2 为新化合物, 化合物 5、6、11、12 为首次从荚蒾属植物中分离得到。

**关键词:** 忍冬科; 荚蒾属; 密花荚蒾; 化学成分; 环烯醚萜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.4.001

## Two New Iridoids from *Viburnum congestum*

YANG-Hui<sup>1,2</sup>, DING Lin-fen<sup>1</sup>, TU Wen-chao<sup>1,2</sup>, WU Xing-de<sup>2\*</sup>, SONG Liu-dong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Pharmaceutical Science & Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural

Products, Kunming Medical University, Kunming 650500, China; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

**Abstract:** Fifteen compounds were isolated from the twigs and leaves of *Viburnum congestum* by various chromatographic methods. Their structures were identified as viburcongestin A (1), viburcongestin B (2), adoxoside (3), 2'-(*E*)-*p*-coumaroyldihydropentenemide (4), 3 $\beta$ , 23-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (5), ilelatifol A (6), 11-oxoerythrodiol (7), taxifolin (8), catechin (9), epicatechin (10), epicatechin-(7, 8-bc)-4 $\beta$ -(4-hydroxyphenyl)-dihydro-2(3*H*)-pyranone (11), scopoletin (12), methylparaben (13), (*E*)-*p*-coumarinic acid ethyl ester (14), (*E*)-*p*-coumarinic acid (15), respectively, based on spectroscopic methods, including ESI-MS, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, IR, and UV techniques. Among them, compounds 1 and 2 were new compounds and compounds 5, 6, 11, and 12 were isolated from *Viburnum* genus for the first time.

**Key words:** Caprifoliaceae; *Viburnum*; *Viburnum congestum*; chemical constituents; iridoids

忍冬科 (Caprifoliaceae) 荚蒾属 (*Viburnum*) 植物, 全球约 200 种, 分布于温带和热带地区, 我国有 74 种, 广泛分布于全国各省区, 以西南地区种类最多<sup>[1]</sup>。荚蒾属植物作为民间药用植物一直被应用, 始载于唐代《新修本草》, 以其根、茎、叶、枝或果实入药, 具有清热解毒、祛风除湿, 健脾消食, 驱虫, 镇咳祛痰等作用<sup>[2]</sup>。荚蒾属植物富含结构多样的化学成分, 包括萜类、黄酮、木脂素、酚类、香豆素等<sup>[3]</sup>。密花荚蒾 (*Viburnum congestum*), 又名山连

子、红果, 对节疤, 对节子, 产于甘肃、四川西南部、贵州东北部及云南西北部、北部和东南部, 生于山谷或山坡丛林中、林缘或灌丛中<sup>[4]</sup>。至今为止, 尚未有密花荚蒾化学成分的报道。因此, 本文对采于云南宣威产的密花荚蒾枝叶进行化学成分研究, 从中分离鉴定化合物 15 个。其中, 化合物 1 和 2 为新的环烯醚萜, 是一对混合的顺反异构体, 化合物 5、6、11、12 为首次从荚蒾属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

旋光由 Jasco P-1020 型全自动数字旋光仪测定; IR 用 Bruker Tensor-27 傅立叶变换中红外光谱仪测定, KBr 压片; UV 用 Shimadzu UV 2401 PC 紫外

收稿日期: 2016-12-27 接受日期: 2017-02-06

基金项目: 国家自然科学基金 (21662023, 21402212); 昆明医科大学研究生创新基金 (2016S65)

\* 通讯作者 E-mail: wuxingde@mail.kib.ac.cn; ynsld@126.com

可见分光光度仪测定;ESI-MS用Agilent 1290 UPLC/6540 Q-TOF型UPLC/Q-Tof液质联用质谱仪测定;高分辨质谱用Agilent G 6230飞行时间质谱仪测定;1D和2D NMR由Bruker DRX-500 MHz, Bruker Avance III 600 MHz和Bruker AV-800 MHz核磁共振波谱仪测定,TMS作为内标, $\delta$ 为ppm, $J$ 为Hz;HPLC分析仪器为Agilent 1260型高效液相色谱仪,色谱柱为Agilent公司的ZORBAX SB-C<sub>18</sub>反相柱(9.6 × 150 mm, 5  $\mu$ m);拌样硅胶为100~200目,柱层析用硅胶为200~300目,均为青岛海洋化工厂生产;薄层硅胶板G254为青岛海洋化工厂生产;MCI填充材料为MCI-gel CHP-20P;凝胶为Sephadex LH-20;显色剂为10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乙醇溶液,喷洒后适当加热。所用试剂如石油醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇等均为化学纯试剂,重蒸使用。实验药材采于云南省宣威市,由中国科学院昆明植物研究所植物园成晓副研究员鉴定。

## 2 提取与分离

干燥密花菜莲枝叶16 kg,粉碎后用95%乙醇(45 L × 3)在室温下冷浸提取,每次24 h,合并提取液,减压浓缩回收乙醇,得到粗提物1.5 kg。将粗提物分散于水中,用乙酸乙酯等体积萃取三次,得到乙酸乙酯萃取物770 g。乙酸乙酯部分(750 g),经硅胶柱层析用石油醚-丙酮(1:0;9:1;7:3;1:1;0:1)梯度洗脱,TLC检测合并相同流分得5个部分(Fr<sub>1</sub>~Fr<sub>5</sub>)。Fr<sub>3</sub>(104 g),经中压色谱柱(MCI)用甲醇-水(40%~100%)梯度洗脱,得8个流分Fr<sub>3-1</sub>~Fr<sub>3-8</sub>。Fr<sub>3-5</sub>(897 mg)经硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯(8:2~1:1)梯度洗脱得组分Fr<sub>3-5-1</sub>~Fr<sub>3-5-6</sub>。Fr<sub>3-5-3</sub>(395 mg)经反复正相硅胶柱层析纯化得化合物**13**(1.0 mg)、**5**(19.3 mg)和**6**(3.6 mg)。Fr<sub>3-8</sub>(11 g)经硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(100:1~50:1)梯度洗脱得组分Fr<sub>3-8-1</sub>~Fr<sub>3-8-5</sub>。Fr<sub>3-8-3</sub>(53 mg),经过半制备HPLC(50%乙腈-水,流速3 mL/min)分离得化合物**7**(2.3 mg,  $t_R$  = 23 min)。Fr<sub>3-8-4</sub>(35 mg),经过半制备HPLC(40%甲醇-水,流速3 mL/min)分离得化合物**14**(1.0 mg;  $t_R$  = 40 min)。Fr<sub>4</sub>(193 g),经中压色谱柱(MCI)甲醇-水(40%~100%)梯度洗脱,合并得5个流分Fr<sub>4-1</sub>~Fr<sub>4-5</sub>。Fr<sub>4-2</sub>(21 g)经硅胶柱层析,以石油醚-丙酮(8:2~1:1)梯度洗脱得组分Fr<sub>4-2-1</sub>~Fr<sub>4-2-4</sub>。Fr<sub>4-2-1</sub>(24 mg)析出无色结晶,通过甲醇重结晶得化合物**15**(2.1 mg)。Fr<sub>4-2-3</sub>(84 mg)经

过半制备HPLC(50%甲醇-水,流速3 mL/min)洗脱得化合物**9**(10.6 mg;  $t_R$  = 5 min)和**10**(26.2 mg;  $t_R$  = 12 min)。Fr<sub>4-3</sub>(16 g)经硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯(7:3~1:1)梯度洗脱得组分Fr<sub>4-3-1</sub>~Fr<sub>4-3-5</sub>。Fr<sub>4-3-3</sub>(105 mg)经过凝胶Sephadex LH-20柱层析(氯仿-甲醇1:1)洗脱得化合物**8**(3.2 mg)和**12**(17.8 mg)。Fr<sub>5</sub>(224 g)经中压色谱柱(MCI)甲醇-水(20%~100%)梯度洗脱,得4个流分Fr<sub>5-1</sub>~Fr<sub>5-4</sub>。Fr<sub>5-3</sub>(6 g)经硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯(1:2)洗脱得组分Fr<sub>5-3-1</sub>~Fr<sub>5-3-4</sub>。Fr<sub>5-3-2</sub>(1 g)经过凝胶Sephadex LH-20柱层析,100%甲醇洗脱得化合物**11**(26.2 mg)和**3**(8.4 mg)。Fr<sub>5-3-3</sub>(257 mg)经反复硅胶柱层析,及制备TLC分离得化合物**4**(3.2 mg)及化合物**1**和**2**的混合物(2.1 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物**1**和**2**,无色油状物,为一对互相转化的顺反异构体,比例约为2:1。由高分辨质谱(HR-ESI-MS)给出的准分子离子峰  $m/z$  469.1835 [M + Na]<sup>+</sup>(计算值为469.1838, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>Na),可推断其分子式为C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>,不饱和度为10。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25.3</sup>-28.9(c 0.12, MeOH);紫外吸收UV(MeOH)  $\lambda_{max}$ (log  $\epsilon$ ):313(4.20) nm。红外光谱IR(KBr压片法)  $\nu_{max}$  3404、1741、1709、1630、1604 cm<sup>-1</sup>, 1514 cm<sup>-1</sup>的强吸收,表明该分子中存在羟基、羰基、双键及芳环。

从<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR谱(见表1)可知,化合物**1**中有3个亚甲基[包括2个氧取代亚甲基,  $\delta_H$  3.75(1H, dd,  $J$  = 10.9, 7.8 Hz, H-10a), 3.66(dd,  $J$  = 10.9, 6.3 Hz, H-10b), 3.89(1H, d,  $J$  = 12.6 Hz, H-11a), 3.88(d,  $J$  = 12.6 Hz, H-11b)];  $\delta_C$  61.8(t, C-10), 62.2(t, C-11)], 6个次甲基[包括1个氧取代次甲基,  $\delta_H$  5.35(dt,  $J$  = 5.7, 3.7 Hz, H-7)];  $\delta_C$  76.3(d, C-7)、1个半缩醛次甲基,  $\delta_H$  5.99(d,  $J$  = 4.7 Hz, H-1);  $\delta_C$  93.2(d, C-1)和1个SP<sup>2</sup>杂化次甲基,  $\delta_H$  6.30(s, H-3);  $\delta_C$  138.9(d, C-3)], 1个SP<sup>2</sup>杂化季碳  $\delta_C$  119.1(s, C-4)。进一步分析<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR数据,该分子中存在一个异戊酰基结构单元 [ $\delta_H$  2.25(overlap, H-2'), 2.06(overlap, H-3'), 0.95(6H, d,  $J$  = 6.7 Hz, H-4', 5');  $\delta_C$  173.4(s, C-1'), 44.3(t, C-2'), 27.0(d, C-3'), 22.8(q, C-4', 5')]和1个对香豆酰氧基 [ $\delta_H$  7.44(d,  $J$  = 8.7 Hz, H-2'', 6''), 6.78(d,  $J$  = 8.7 Hz, H-3'', 5''), 7.59(d,  $J$  =

16.0 Hz, H-7''), 6.32 (d,  $J = 16.0$  Hz, H-8'');  $\delta_{\text{C}}$  127.3 (s, C-1''), 131.4 (d, C-2'', 6''), 117.0 (d, C-3'', 5''), 161.5 (s, C-4''), 146.8 (d, C-7''), 115.4 (d, C-8''), 169.0 (s, C-9'')]. 从上述数据推测化合物 **1** 为异戊酰基和对香豆酰氧基取代的环烯醚萜 (图 1)。比较化合物 **1** 与 patrinoside aglucone<sup>[5]</sup> 的 1D NMR 数据, 发现两个化合物非常相似, 主要不同之处在于化合物 **1** 的 C-7 位 OH 被对香豆酰氧基取代。在 HMBC 图谱中 (图 2)  $\delta_{\text{H}}$  5.35 (H-7) 与  $\delta_{\text{C}}$  33.4 (C-5), 43.8 (C-9), 169.0 (C-9'') 相关, 及  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY 中  $\delta_{\text{H}}$  2.17 (H-6a)/ $\delta_{\text{H}}$  1.99 (H-6b)/5.35 (H-7)/2.21 (H-8) 相关证实上述推论。在 ROESY 图谱中 (图 1),  $\delta_{\text{H}}$  2.99 (H-5) 与 2.21 (H-8), 3.66 (H-10b) 与 2.27 (H-9), 3.66 (H-10b) 与 5.99 (H-1) 相关, 表明 H-5 和 H-8 为  $\alpha$  取向, H-1 和 H-9 为  $\beta$  取向。ROESY 图谱中, 5.35 (H-7) 与 2.21 (H-8), 5.35 (H-7) 与 1.99 (H-6b) 存在相关, 5.35 (H-7) 与 2.27 (H-9) 不存在相关, 提示 H-8 为  $\alpha$  取向。此外, H-7'' 与 H-8'' 之间的耦合常数为 16.0 Hz, 表明对香豆酰基 C-7'' 与 C-8'' 双键为 *E* 构型。基于以上分析, 化合物 **1** 的结构鉴定为如图 1 所示结构, 命名为: 密花荚蒾甲素。

分析化合物 **2** 的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据 (见表 1),

表明化合物 **2** 与化合物 **1** 为一对顺反异构体, 除了 7'', 8'' 位的核磁数据有较大差异外, 其余位置数据基本一致。对香豆酰基结构单元中, 共轭双键碳上的氢原子 H-7'' 与 H-8'' 之间的耦合常数为 12.7 Hz, 说明对香豆酰基 C-7'' 与 C-8'' 双键为 *Z* 构型。因此, 化合物 **2** 的结构鉴定为图 1 所示结构, 命名为: 密花荚蒾乙素。

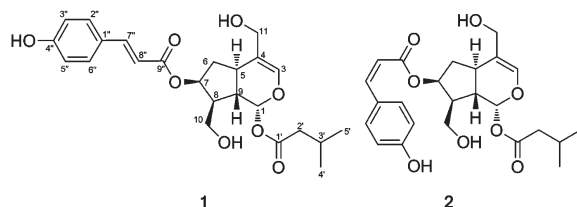


图 1 化合物 1~2 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-2

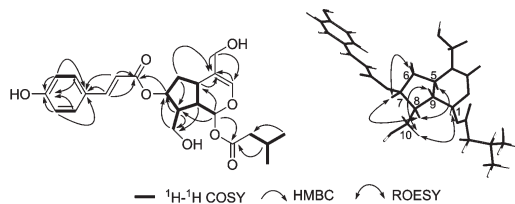


图 2 化合物 **1** 的  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY、HMBC 及 ROESY 的关键相关信号

Fig. 2 Key  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY, HMBC and ROESY correlations of **1**

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 及  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 数据

Table 1  $^1\text{H}$  (600 MHz) and  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz) data of **1** and **2** in  $\text{CD}_3\text{OD}$

Position	1		2	
	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	5.99 (d, 4.7)	93.2 d	5.95 (d, 4.5)	93.1 d
3	6.30 (s)	138.9 d	6.27 (s)	138.7 d
4		119.1 s		119.2 s
5	2.99 (m)	33.4 d	2.90 (m)	33.2 d
6a	2.17 (m)	38.3 t	2.14 (m)	38.1 t
6b	1.99 (m)		1.95 (m)	
7	5.35 (dt, 5.7, 3.7)	76.3 d	5.28 (dt, 5.6, 3.5)	76.2 d
8	2.21 (overlap)	48.0 d	2.15 (overlap)	47.9 d
9	2.27 (m)	43.8 d	2.08 (m)	43.8 d
10a	3.75 (dd, 10.9, 7.8)	61.8 t	3.61 (dd, 10.8, 7.8)	61.7 t
10b	3.66 (dd, 10.9, 6.3)		3.55 (dd, 10.8, 6.3)	
11a	3.89 (d, 12.6)	62.2 t	4.04 (d, 12.5)	62.3 t
11b	3.88 (d, 12.6)		4.03 (d, 12.5)	
1'		173.4 s		173.5 s

Position	1		2	
	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
2'	2.25 (overlap)	44.3 t	2.25 (overlap)	44.2 t
3'	2.06 (overlap)	27.0 d	2.06 (overlap)	26.9 d
4'/5'	0.95 (d, 6.7)	22.8 q	0.94 (d, 6.6)	22.8 q
1''		127.3 s		128.0 s
2''/6''	7.44 (d, 8.7)	131.4 d	7.55 (d, 8.7)	133.6 d
3''/5''	6.78 (d, 8.7)	117.0 d	6.73 (d, 8.7)	117.4 d
4''		161.5 s		160.2 s
7''	7.59 (d, 16.0)	146.8 d	6.88 (d, 12.7)	145.5 d
8''	6.32 (d, 16.0)	115.4 d	5.76 (d, 12.7)	117.4 d
9''		169.0 s		168.0 s

**化合物 3** 无色油状; ESI-MS  $m/z$  413 [M + Na]<sup>+</sup>, 429 [M + K]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.46 (1H, s, H-3), 5.19 (1H, d,  $J$  = 6.7 Hz, H-1), 4.66 (1H, d,  $J$  = 7.9 Hz, H-1'), 3.67 (3H, s, OMe), 3.56 (1H, m, H-10a), 3.54 (1H, m, H-10b); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 98.5 (d, C-1), 153.4 (d, C-3), 112.0 (s, C-4), 36.4 (d, C-5), 33.4 (t, C-6), 28.6 (t, C-7), 44.2 (d, C-8), 44.3 (d, C-9), 66.6 (t, C-10), 169.6 (s, C-11), 100.4 (d, C-1'), 74.7 (d, C-2'), 77.9 (d, C-3'), 71.5 (d, C-4'), 78.3 (d, C-5'), 62.7 (t, C-6'), 51.7 (q, OMe)。以上数据与文献<sup>[6]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为 adoxoside。

**化合物 4** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$  591 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.64 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz, H-7'''), 6.35 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz, H-8'''), 6.31 (1H, s, H-3), 5.89 (1H, d,  $J$  = 4.5 Hz, H-1), 4.54 (1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-1''), 4.21 (1H, d,  $J$  = 11.8 Hz, H-11a), 4.07 (1H, d,  $J$  = 11.8 Hz, H-11b), 3.42 (2H, m, H-10), 2.19 (2H, m, H-2'), 2.03 (1H, m, H-3'), 0.94 (6H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-4', 5'); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 93.0 (d, C-1), 140.6 (d, C-3), 115.3 (s, C-4), 36.7 (d, C-5), 30.8 (t, C-6), 28.1 (t, C-7), 43.7 (d, C-8), 44.9 (d, C-9), 66.4 (t, C-10), 69.8 (t, C-11), 173.5 (C-1'), 44.1 (t, C-2'), 26.8 (d, C-3'), 22.6 (q, C-4', 5'), 101.5 (d, C-1''), 75.2 (d, C-2''), 76.2 (d, C-3''), 71.8 (d, C-4''), 78.1 (d, C-5''), 62.7 (t, C-6''), 127.1 (s, C-1'''), 131.2 (d, C-2''', 6'''), 117.0 (d, C-3''', 5'''), 161.4 (s, C-4'''), 146.8 (d, C-7'''), 114.8 (d, C-8'''), 168.2 (s, C-9''')。以上数据与文

献<sup>[7]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为 2'-(*E*)-*p*-coumaroyldihydropenstemide。

**化合物 5** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$  471 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.45 (1H, m, H-12), 3.67 (1H,  $J$  = 12.5 Hz, H-23a), 3.62 (1H,  $J$  = 12.5 Hz, H-23b), 3.12 (1H, dd,  $J$  = 11.0, 5.0 Hz, H-3), 0.98 (3H, m, H-24), 0.93 (6H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-29, H-30), 0.91 (3H, m, H-25), 0.83 (3H, m, H-26), 0.76 (3H, m, H-27); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 39.2 (t, C-1), 27.8 (t, C-2), 78.6 (d, C-3), 41.0 (s, C-4), 48.9 (d, C-5), 18.6 (t, C-6), 34.6 (t, C-7), 37.6 (s, C-8), 48.0 (d, C-9), 37.6 (s, C-10), 23.2 (t, C-11), 130.4 (d, C-12), 135.8 (s, C-13), 42.6 (s, C-14), 28.7 (t, C-15), 25.3 (t, C-16), 48.8 (s, C-17), 56.0 (d, C-18), 39.5 (d, C-19), 39.5 (d, C-20), 31.1 (t, C-21), 37.5 (t, C-22), 64.5 (t, C-23), 13.2 (q, C-24), 16.4 (q, C-25), 17.8 (q, C-26), 24.3 (q, C-27), 178.8 (s, C-28), 17.8 (q, C-29), 21.5 (q, C-30)。以上数据与文献<sup>[8]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为 3 $\beta$ , 23-二羟基-乌苏烷-12-烯-28-酸 (3 $\beta$ , 23-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid)。

**化合物 6** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$  457 [M + H]<sup>+</sup>, 479 [M + Na]<sup>+</sup>, 495 [M + K]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.47 (1H, s, H-12), 3.39 (1H, d,  $J$  = 11.8 Hz, H-28a), 3.32 (1H, dd,  $J$  = 10.8, 5.2 Hz, H-3), 3.07 (1H, d,  $J$  = 11.8 Hz, H-28b), 1.34 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-23), 0.99 (3H, s, H-25), 0.93 (3H, d,  $J$  = 6.4 Hz, H-30), 0.83 (3H, d,  $J$  = 6.3 Hz, H-29), 0.76 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 40.4 (t, C-

1), 27.8(t, C-2), 79.3(d, C-3), 39.6(s, C-4), 55.4(d, C-5), 18.9(t, C-6), 33.8(t, C-7), 46.4(s, C-8), 62.8(d, C-9), 38.2(s, C-10), 202.0(s, C-11), 131.2(d, C-12), 167.1(s, C-13), 44.9(s, C-14), 27.6(t, C-15), 23.7(t, C-16), 40.1(s, C-17), 56.1(d, C-18), 40.6(d, C-19), 40.2(d, C-20), 31.5(t, C-21), 36.1(t, C-22), 28.6(q, C-23), 16.3(q, C-24), 17.0(q, C-25), 18.6(q, C-26), 20.9(q, C-27), 69.9(t, C-28), 17.8(q, C-29), 21.5(q, C-30)。以上数据与文献<sup>[9]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为 *ilelatifol* A。

**化合物 7** 白色粉末;ESI-MS  $m/z$  457 [M + H]<sup>+</sup>, 479 [M + Na]<sup>+</sup>, 495 [M + K]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR(800 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.50(1H, s, H-12), 3.39(1H, d,  $J$  = 11.7 Hz, H-28a), 3.18(1H, dd,  $J$  = 10.6, 5.1 Hz, H-3), 3.17(1H, d,  $J$  = 11.7 Hz, H-28b), 1.41(3H, s, H-27), 1.14(6H, s, H-23, 26), 0.99(3H, s, H-25), 0.91(6H, d, H-29, 30), 0.78(3H, s, H-24); <sup>13</sup>C NMR(200 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 40.8(t, C-1), 28.3(t, C-2), 79.9(d, C-3), 40.7(s, C-4), 56.7(d, C-5), 19.1(t, C-6), 35.4(t, C-7), 45.3(s, C-8), 63.6(d, C-9), 38.8(s, C-10), 203.1(s, C-11), 129.2(d, C-12), 173.7(s, C-13), 43.8(s, C-14), 27.4(t, C-15), 23.1(t, C-16), 38.1(s, C-17), 44.6(d, C-18), 46.7(t, C-19), 32.4(s, C-20), 34.2(t, C-21), 32.2(t, C-22), 16.8(q, C-23), 29.1(q, C-24), 17.4(q, C-25), 19.6(q, C-26), 24.3(q, C-27), 70.2(t, C-28), 33.9(q, C-29), 24.4(q, C-30)。以上数据与文献<sup>[10]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为 11-oxoerythrodiol。

**化合物 8** 黄色粉末;ESI-MS  $m/z$  303 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.96(1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'), 6.83(1H, dd,  $J$  = 8.1, 2.1 Hz, H-6'), 6.79(1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-5'), 5.89(1H, br sz, H-6), 5.07(1H, br s, H-8), 4.89(1H, d,  $J$  = 11.5 Hz, H-2), 4.49(1H, d,  $J$  = 11.5 Hz, H-3); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 85.1(d, C-2), 73.7(d, C-3), 198.4(s, C-4), 165.2(s, C-5), 96.3(d, C-6), 168.6(s, C-7), 97.3(d, C-8), 164.5(s, C-9), 101.8(s, C-10), 129.9(s, C-1'), 115.9(d, C-2'), 147.1(s, C-3'), 146.3(s, C-4'), 116.1(d, C-5'), 120.9(d, C-6')。以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为花旗松素(*taxifolin*)。

**化合物 9** 黄色粉末;ESI-MS  $m/z$  289 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.83(1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2'), 6.75(1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-5'), 6.71(1H, dd,  $J$  = 8.1, 1.9 Hz, H-6'), 5.92(1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-6), 5.84(1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-8), 4.54(1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-2), 3.96(1H, m, H-3), 2.84(1H, dd,  $J$  = 16.5, 5.5 Hz, H-4a), 2.50(1H, dd,  $J$  = 16.5, 8.0 Hz, H-4b); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 82.8(d, C-2), 68.8(d, C-3), 28.5(t, C-4), 157.8(s, C-5), 96.4(d, C-6), 157.6(s, C-7), 95.5(d, C-8), 157.9(s, C-9), 100.8(s, C-10), 131.2(s, C-1'), 115.3(d, C-2'), 146.2(s, C-3'), 146.9(s, C-4'), 116.1(d, C-5'), 120.1(d, C-6')。以上数据与文献<sup>[12]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为儿茶素(*catechin*)。

**化合物 10** 黄色粉末;ESI-MS  $m/z$  289 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.97(1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-2'), 6.79(1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.7 Hz, H-5'), 6.78(1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-6'), 5.93(1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-6), 5.91(1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-8), 4.80(1H, s, H-2), 4.17(1H, m, H-3), 2.87(1H, dd,  $J$  = 16.5, 4.5 Hz, H-4a), 2.72(1H, dd,  $J$  = 16.5, 2.5 Hz, H-4b); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 79.8(d, C-2), 67.5(d, C-3), 29.3(t, C-4), 158.0(s, C-5), 95.9(d, C-6), 157.6(s, C-7), 95.9(d, C-8), 157.4(s, C-9), 100.1(s, C-10), 132.3(s, C-1'), 115.3(d, C-2'), 146.2(s, C-3'), 146.7(s, C-4'), 115.9(d, C-5'), 119.4(d, C-6')。以上数据与文献<sup>[13]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为表儿茶素(*epicatechin*)。

**化合物 11** 黄色粉末;ESI-MS  $m/z$  435 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.98(1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2'), 6.89(2H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-2'', 6''), 6.79(1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.9 Hz, H-5'), 6.77(1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-6'), 6.60(1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-3'', 5''), 6.20(1H, s, H-2'), 4.81(1H, s, H-2), 4.59(1H, d,  $J$  = 5.7 Hz, H-9), 4.22(1H, s, H-3), 3.07(1H, m, H-10), 3.06(1H, dd,  $J$  = 16.0, 7.0 Hz, H-4a), 2.86(3H, m, H-4b, 10a, 10b); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 79.7(d, C-2), 66.6(d, C-3), 29.5(t, C-4), 105.2(s, C-4a), 153.4(s, C-5), 96.3(d, C-6), 152.0(s, C-7), 106.0(s, C-8), 157.2(s, C-8a), 35.2(d, C-9), 38.4(t, C-10), 170.8(s, C-

11), 131.9 (s, C-1'), 115.0 (d, C-2'), 145.7 (s, C-3'), 145.9 (s, C-4'), 116.0 (d, C-5'), 119.2 (d, C-6'), 134.6 (s, C-1''), 128.9 (d, C-2'', 6''), 157.4 (s, C-4''), 116.4 (d, C-3'', 5''). 以上数据与文献<sup>[14]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为表儿茶素-[7, 8-bc]-4 $\beta$ -(4-羟基苯)-二氢-2(3H)-吡喃酮[epicatechin-(7, 8-bc)-4 $\beta$ -(4-hydroxyphenyl)-dihydro-2(3H)-pyranone]。

**化合物 12** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$  191 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$ : 7.84 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-4), 7.19 (1H, s, H-8), 6.79 (1H, s, H-5), 6.17 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-3), 3.89 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$ : 161.2 (s, C-2), 113.3 (d, C-3), 144.6 (d, C-4), 109.9 (d, C-5), 145.8 (s, C-6), 151.1 (s, C-7), 103.6 (d, C-8), 151.6 (s, C-9), 112.0 (s, C-10), 56.6 (q, OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[15]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为东莨菪素(scopoletin)。

**化合物 13** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$  151 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.86 (2H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-3, 5), 3.84 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 122.2 (s, C-1), 132.7 (d, C-2, 6), 116.1 (d, C-3, 5), 163.5 (s, C-4), 168.7 (s, C-7), 52.2 (q, C-8)。以上数据与文献<sup>[16]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为对羟基苯甲酸甲酯(methylparaben)。

**化合物 14** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$  191 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.59 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7), 6.78 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.29 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-8), 4.20 (2H, q,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 1.29 (3H, t,  $J$  = 7.5 Hz, H-2'); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 127.1 (s, C-1), 131.1 (d, C-2, 6), 115.3 (d, C-3, 5), 161.2 (s, C-4), 146.3 (d, C-7), 116.8 (d, C-8), 169.3 (s, C-9), 61.4 (t, C-1'), 14.6 (q, C-2')。以上数据与文献<sup>[17]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为(E)-对香豆酸乙酯[(E)-*p*-coumarinic acid ethyl ester]。

**化合物 15** 无色结晶(甲醇); ESI-MS  $m/z$  163 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.58 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-7), 7.43 (2H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-2, 6), 6.79 (2H, d,  $J$  = 7.9 Hz, H-3, 5), 6.28 (H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-8); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ :

127.3 (s, C-1), 131.1 (d, C-2, 6), 116.8 (d, C-3, 5), 161.1 (s, C-4), 146.4 (d, C-7), 115.8 (d, C-8), 171.5 (s, C-9)。以上数据与文献<sup>[18]</sup>报道对照基本一致,故鉴定该化合物为(E)-对香豆酸[(E)-*p*-coumarinic acid]。

#### 参考文献

- 1 Editorial Committee of Flora of China (中国植物志编辑委员会). Flora of China (中国植物志). Beijing: Science Press, 1988. 72, 12.
- 2 Editorial Committee of Chinese Bencao (中华本草编辑委员会). Chinese Bencao (中华本草). Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999. 20, 550.
- 3 Wang XY, Shi HM, Li XB. Chemical constituents of plants from the genus *Viburnum*. *Chem Biodivers*, 2010, 7: 567-593.
- 4 Editorial Committee of Flora of China (中国植物志编辑委员会). Flora of China (中国植物志). Beijing: Science Press, 1988. 72, 30.
- 5 Gering B, Wichtl M. Phytochemical investigations on *Penstemon hirsutus*. *J Nat Prod*, 1987, 50: 1048-1054.
- 6 Damtoft SD, Jensen SR, Nielsen BJ. <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy as a tool in the configurational analysis of iridoid glucosides. *Phytochemistry*, 1981, 20: 2717-2732.
- 7 Tomassini L, Cometa MF, Foddai S. Iridoid glucosides from *Viburnum prunifolium*. *Planta Med*, 1999, 65: 195.
- 8 Sousa MP, Matos MEO, Machado MIL, et al. Triterpenoids from *Guettarda angelica*. *Phytochemistry*, 1984, 23: 2589-2592.
- 9 Nishimura K, Miyase T, Noguchi H, et al. Acyl-CoA:cholesterol acyltransferase (ACAT) inhibitors from *Ilex spp.* *Nat Med*, 2000, 54: 297-305.
- 10 Kagawa M, Minami H, Nakahara M, et al. Olenmane-type triterpenes from *Viburnum awabuki*. *Phytochemistry*, 1998, 47: 1337-1341.
- 11 Kiehlmann E, Li EPM. Isomerization of dihydroquercetin. *J Nat Prod*, 1995, 58: 450-455.
- 12 Nahrstedt A, Proksch P, Conn EE. Dhurrin, (-)-catechin, flavonol glycosides and flavones from *Chamaebatia foliolosa*. *Phytochemistry*, 1987, 26: 1546-1547.
- 13 Shi JY, Sun J, Wei XY, et al. Identification of (-)-epicatechin as the direct substrate for polyphenol oxidase from longan fruit pericarp. *LWT-Food Sci Technol*, 2008, 41: 1742-1747.
- 14 David JM, Yoshida M, Gottlieb OR. Phenylpropanoid-catechins from bark of *Ocotea porosa*. *Phytochemistry*, 1994, 35: 545-546.