

青龙衣有效部位化学成分研究

周媛媛, 刘兆熙, 孟颖, 蒋艳秋, 杨炳友

黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040

摘要: 目的 研究青龙衣(核桃楸 *Juglans mandshurica* 的未成熟外果皮)有效部位的化学成分。方法 采用正相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、高效液相制备色谱等方法进行分离纯化, 并通过 NMR 等波谱鉴定化合物结构。结果 从青龙衣 95% 乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为山柰酚(1)、齐墩果酸(2)、大黄酚(3)、乔松酮(4)、(2*S*)-5-羟基-6, 7-二甲氧基二氢黄酮(5)、胡桃宁 B(6)、左旋胡桃种萜酮(7)、绿原酸(8)、(4*S*)-4-羟基-1-四氢萜酮(9)、(4*S*, 5*S*, 7*R*, 8*R*, 14*R*)-8, 11-二羟基-2, 4-环桉叶烷(10)、5-羟基-3, 7, 3', 4'-四甲氧基黄酮(11)、(2*S*)-5, 7, 4'-三羟基二氢黄酮(12)、对羟基苯甲酸(13)、对甲氧基苯乙酸(14)、对苯二酚(15)。结论 化合物 8~15 为首次从青龙衣中分离得到, 其中化合物 11、12、14、15 为首次从胡桃属植物中分离得到。

关键词: 青龙衣; 绿原酸; (4*S*)-4-羟基-1-四氢萜酮; 5-羟基-3, 7, 3', 4'-四甲氧基黄酮; (2*S*)-5, 7, 4'-三羟基二氢黄酮; 对甲氧基苯乙酸; 对苯二酚

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)16-2303-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.16.004

Chemical constituents from active fraction in pericarps of *Juglans mandshurica*

ZHOU Yuan-yuan, LIU Zhao-xi, MENG Ying, JIANG Yan-qiu, YANG Bing-you

College of Pharmacy, Heilongjiang University of Traditional Chinese Medicine, Harbin 150040, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the effective fraction in pericarps of *Juglans mandshurica*. **Methods** The compounds were isolated and purified by various chromatographic methods, including silica gel, Sephadex LH-20, and preparative high performance liquid chromatography. Their structures were elucidated by NMR and MS analyses. **Results** Fifteen compounds were obtained and identified as kaempferol (1), oleanolic acid (2), chrysophanol (3), pinostrobin (4), (2*S*)-onysilin (5), juglanin B (6), (*S*)-regiolone (7), chlorogenic acid (8), (4*S*)-4-hydroxy-1-tetralone (9), (4*S*, 5*S*, 7*R*, 8*R*, 14*R*)-8, 11-dihydroxy-2, 4-cyclo-eudesmane (10), 5-hydroxy-3, 7, 3', 4'-tetramethoxyflavone (11), (2*S*)-5, 7, 4'-trihydroxy-dihydroflavonol (12), *p*-hydroxybenzoic acid (13), *p*-methoxyphenylacetic acid (14), and 1, 4-dihydroxybenzene (15). **Conclusion** Compounds 8—15 are first isolated from the pericarps of *J. mandshurica* and compounds 11, 12, 14, and 15 are obtained from the plants of *Juglans* L. for the first time.

Key words: pericarps of *Juglans mandshurica* Maxim; chlorogenic acid; (4*S*)-4-hydroxy-1-tetralone; 5-hydroxy-3, 7, 3', 4'-tetramethoxyflavone; (2*S*)-5, 7, 4'-trihydroxy-dihydroflavonol; *p*-methoxyphenylacetic acid; 1, 4-dihydroxybenzene

青龙衣为胡桃科胡桃属植物核桃楸 *Juglans mandshurica* Maxim 的未成熟外果皮。古代多以其清热解毒、祛风疗癣、止痛止痢功效入药^[1], 现代药理学研究表明其具有抗肿瘤、消炎止痛、治疗浅表性胃炎及胃溃疡等作用^[2-3]。目前, 对青龙衣化学成分的研究报道较少。已有的资料表明青龙衣主要成分有醌类、萜类、黄酮类、多酚类、二芳基庚烷类等^[4]。为了进一步明确青龙衣的药效物质基础,

本实验对青龙衣 95%乙醇提取部位进行研究, 共分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为山柰酚(kaempferol, 1)、齐墩果酸(oleanolic acid, 2)、大黄酚(chrysophanol, 3)、乔松酮(pinostrobin, 4)、(2*S*)-5-羟基-6, 7-二甲氧基二氢黄酮 [(2*S*)-onysilin, 5]、胡桃宁 B(juglanin B, 6)、左旋胡桃种萜酮 [(*S*)-regiolone, 7]、绿原酸(chlorogenic acid, 8)、(4*S*)-4-羟基-1-四氢萜酮 [(4*S*)-4-hydroxy-1-tetralone,

收稿日期: 2014-04-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81202890); 中国博士后科学基金资助项目(一等)(2013M530164); 黑龙江省博士后资助项目(LBH-Z13195); 哈尔滨市青年科技创新人才项目(2013RFQXJ052); 黑龙江中医药大学博士创新基金项目(B201103)

作者简介: 周媛媛(1980—), 女, 副教授, 从事中药及复方药效物质基础研究, 目前在黑龙江中医药大学中医学博士后流动站工作。

Tel: 18724628165 E-mail: zhoyuanyuan1998@163.com

9]、(4*S*, 5*S*, 7*R*, 8*R*, 14*R*)-8, 11-二羟基-2, 4-环桉叶烷 [(4*S*, 5*S*, 7*R*, 8*R*, 14*R*)-8, 11-dihydroxy-2, 4-cyclo- eudesmane, **10**]、5-羟基-3, 7, 3', 4'-四甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3, 7, 3', 4'-tetramethoxyflavone, **11**)、(2*S*)-5, 7, 4'-三羟基二氢黄酮 [(2*S*)-5, 7, 4'- trihydroxy-dihydroflavonol, **12**]、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **13**)、对甲氧基苯乙酸 (*p*-methoxyphenylacetic acid, **14**)、对苯二酚 (1, 4-dihydroxybenzene, **15**)。化合物 **8**~**15** 为首次从青龙衣中分离得到, 化合物 **11**、**12**、**14**、**15** 为首次从胡桃属植物中分离得到。

1 仪器与材料

AVANCE—400 MHz 核磁共振光谱仪 (Bruker 公司); MS—2010 型质谱仪 (岛津公司); LCQ LC-MS 联用仪 (美国 Thermo Finnigan 公司); N—1100 型旋转蒸发器 (上海爱朗仪器有限公司); ZF—I 型紫外光谱仪 (上海顾村光电仪器厂); 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 色谱甲醇 (天津西华特种试剂厂); 其余试剂均为分析纯。

实验用青龙衣药材于 2012 年 8 月购自哈尔滨三棵树药材公司, 由黑龙江中医药大学中药鉴定教研室王振月教授鉴定为胡桃科胡桃属植物核桃楸 *Juglans mandshurica* Maxim 的未成熟外果皮。

2 提取与分离

将干燥青龙衣药材 10 kg 粉碎, 用 95%乙醇回流提取 3 次, 减压回收溶剂, 得浸膏 518 g。用适量蒸馏水分散, 依次用石油醚、醋酸乙酯、氯仿进行萃取, 回收溶剂得石油醚萃取物 98 g, 氯仿萃取物 85 g, 醋酸乙酯萃取物 62 g。氯仿萃取物和醋酸乙酯萃取物分别通过硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到的组分再经过反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、制备 HPLC 等手段, 从氯仿部位分离纯化得到化合物 **4** (30 mg)、**7** (18 mg)、**9** (22 mg)、**10** (28 mg), 从醋酸乙酯部位分离纯化得到化合物 **1** (20 mg)、**2** (10 mg)、**3** (15 mg)、**5** (14 mg)、**6** (24 mg)、**8** (22 mg)、**11** (19 mg)、**12** (24 mg)、**13** (32 mg)、**14** (24 mg)、**15** (23 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, HCl-Mg 粉反应阳性, Molish 反应呈阴性; EI-MS *m/z*: 286 [M]⁺, 相对分子质量为 286。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.43 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 8.02 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, *J* =

8.9 Hz, H-3', 5'), 12.48, 10.84, 10.12, 9.45 (各 1H, s, -OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 146.5 (C-2), 135.4 (C-3), 175.7 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 163.5 (C-7), 93.2 (C-8), 156.2 (C-9), 103.1 (C-10), 121.3 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 159.2 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为山柰酚。

化合物 **2**: 无色针状结晶 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应呈阴性; EI-MS *m/z*: 456 [M]⁺, 相对分子质量为 456。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 3.42 (1H, dd, *J* = 13.3, 4.0 Hz, H-3), 5.58 (1H, brs, H-12), 0.96, 1.02, 1.09, 1.10, 1.10, 1.32, 1.39 (各 3H, s, H-23~27, 29, 30); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 39.3 (C-1), 28.4 (C-2), 78.2 (C-3), 39.6 (C-4), 56.2 (C-5), 19.5 (C-6), 33.5 (C-7), 40.0 (C-8), 48.4 (C-9), 37.7 (C-10), 24.0 (C-11), 123.2 (C-12), 145.5 (C-13), 42.5 (C-14), 29.4 (C-15), 24.5 (C-16), 47.5 (C-17), 42.2 (C-18), 46.8 (C-19), 31.2 (C-20), 34.4 (C-21), 33.6 (C-22), 28.6 (C-23), 16.8 (C-24), 15.8 (C-25), 17.7 (C-26), 26.4 (C-27), 180.4 (C-28), 33.5 (C-29), 24.5 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为齐墩果酸。

化合物 **3**: 橙黄色针状结晶 (三氯甲烷), FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆] 试剂显蓝色; EI-MS *m/z*: 254 [M]⁺, 相对分子质量为 254。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.05 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-2), 7.60 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-4), 7.78 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, H-5), 7.63 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-6), 7.25 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, H-7), 12.01 (1H, s, 1-OH), 12.10 (1H, s, 8-OH), 2.45 (3H, s, 3-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 162.6 (C-1), 124.6 (C-2), 149.5 (C-3), 121.4 (C-4), 124.6 (C-5), 136.7 (C-6), 119.6 (C-7), 162.5 (C-8), 192.8 (C-9), 182.2 (C-10), 133.4 (C-11), 115.6 (C-12), 113.5 (C-13), 133.6 (C-14), 22.5 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为大黄酚。

化合物 **4**: 白色片状结晶 (二氯甲烷), HCl-Mg 粉反应阳性; EI-MS *m/z*: 270 [M]⁺, 相对分子质量为 270。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.84 (1H, dd, *J* = 17.2, 12.8 Hz, H-3), 3.08 (1H, dd, *J* = 17.2, 2.8 Hz, H-3), 3.82 (3H, s, 7-OCH₃), 5.45 (1H, dd, *J* = 12.8, 2.8 Hz, H-2), 6.06 (1H, s, H-6), 6.08 (1H, s, H-8), 7.42~7.46 (5H, m, Ar-H), 12.06 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 79.0 (C-2), 43.6 (C-3), 195.6 (C-4), 164.2 (C-5), 95.4 (C-6), 168.2

(C-7), 94.1 (C-8), 162.6 (C-9), 103.4 (C-10), 138.3 (C-1'), 126.4 (C-2', 6'), 128.6 (C-3', 4', 5')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为乔松酮。

化合物 **5**: 黄色针状结晶 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈红色, Molish 反应呈阳性; EI-MS m/z : 274 $[M]^+$, 相对分子质量为 274。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.60 (1H, dd, $J = 13.2, 3.2$ Hz, H-2), 3.37 (1H, dd, $J = 17.2, 13.2$ Hz, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 17.2, 3.2$ Hz, H-3), 6.14 (1H, s, H-8), 7.40~7.52 (5H, m, H-2'~6'), 11.92 (1H, s, 5-OH), 3.63 (3H, s, 6-OCH₃), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 79.0 (C-2), 42.6 (C-3), 197.8 (C-4), 154.2 (C-5), 130.2 (C-6), 159.8 (C-7), 92.7 (C-8), 158.5 (C-9), 102.8 (C-10), 138.8 (C-1'), 127.2 (C-2', 6'), 129.3 (C-3', 5'), 130.1 (C-4'), 60.5 (6-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 (2*S*)-5-羟基-6, 7-二甲氧基二氢黄酮。

化合物 **6**: 无色针状结晶 (二氯甲烷); EI-MS m/z : 328 $[M]^+$, 相对分子质量为 328。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 2.86 (1H, dd, $J = 2.0, 14.8$ Hz, H-7a), 2.45 (1H, dd, $J = 2.0, 14.8$ Hz, H-7b), 1.95 (1H, m, H-8a), 1.63 (1H, m, H-8b), 1.82 (1H, m, H-9a), 1.42 (1H, m, H-9b), 1.75 (1H, m, H-10a), 1.55 (1H, m, H-10b), 4.02 (1H, brt, $J = 9.8$ Hz, H-11), 2.23 (1H, dd, $J = 2.8, 13.8$ Hz, H-12a), 1.72 (1H, dd, $J = 2.8, 13.8$ Hz, H-12b), 2.90 (1H, dd, $J = 2.4, 17.7$ Hz, H-13a), 2.81 (1H, dd, $J = 2.4, 17.7$ Hz, H-13b), 7.05 (1H, dd, $J = 7.2, 2.4$ Hz, H-15), 6.84 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-16), 7.22 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-18), 6.75 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-19), 3.85 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 125.4 (C-1), 125.6 (C-2), 140.0 (C-3), 148.1 (C-4), 111.4 (C-5), 130.8 (C-6), 30.3 (C-7), 26.2 (C-8), 22.4 (C-9), 39.7 (C-10), 67.5 (C-11), 34.4 (C-12), 26.8 (C-13), 130.6 (C-14), 129.2 (C-15), 116.3 (C-16), 151.1 (C-17), 133.5 (C-18), 125.2 (C-19), 55.5 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为胡桃宁 B。

化合物 **7**: 白色粉末; EI-MS m/z : 177.2 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 178。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.74 (2H, m, H-2), 2.20 (1H, m, H-3a), 2.00 (1H, m, H-3b), 4.76 (1H, m, H-4), 7.06 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.53 (1H, t, $J = 8.0, 8.4$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 5.60 (1H, s, 4-OH),

12.42 (1H, s, 8-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 205.5 (C-1), 35.5 (C-2), 31.8 (C-3), 66.6 (C-4), 117.8 (C-5), 137.0 (C-6), 116.1 (C-7), 162.0 (C-8), 149.4 (C-4a), 115.3 (C-8a)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为左旋胡桃种萜醌。

化合物 **8**: 白色粉末, FeCl₃ 反应阳性; EI-MS m/z : 353 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 354。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 2.0~2.3 (4H, m, H-2, 6), 3.72 (1H, dd, $J = 2.8, 8.4$ Hz, H-4), 4.16 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, ddd, $J = 10.1, 8.4, 4.4$ Hz, H-5), 6.25 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.94 (1H, dd, $J = 1.2, 8.4$ Hz, H-6'), 7.04 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 75.8 (C-1), 38.2 (C-2), 72.3 (C-3), 71.0 (C-4), 67.5 (C-5), 37.8 (C-6), 175.6 (C-7), 127.8 (C-1'), 115.3 (C-2'), 147.0 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.3 (C-5'), 122.6 (C-6'), 146.8 (C-7'), 114.8 (C-8'), 168.2 (C-9')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为绿原酸。

化合物 **9**: 棕黄色油状物 (三氯甲烷); EI-MS m/z : 185 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 162。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.53 (1H, ddd, $J = 17.8, 9.6, 4.8$ Hz, H-2), 2.86 (1H, ddd, $J = 17.8, 7.5, 4.6$ Hz, H-2), 2.15 (1H, m, H-3), 2.37 (1H, m, H-3), 4.95 (1H, dd, $J = 8.1, 3.9$ Hz, H-4), 7.52 (1H, m, H-5, 6), 7.38 (1H, m, H-7), 7.98 (1H, brd, $J = 7.8$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 197.8 (C-1), 35.2 (C-2), 32.3 (C-3), 67.7 (C-4), 126.9 (C-5), 134.2 (C-6), 127.3 (C-7), 128.5 (C-8), 130.8 (C-9), 145.5 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 (4*S*)-4-羟基-1-四氢萜酮。

化合物 **10**: 无色无定形结晶 (甲醇); EI-MS m/z : 238 $[M+H]^+$, 相对分子质量为 237。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 1.72 (1H, m, H-1a), 0.80 (1H, m, H-1b), 1.14 (1H, m, H-2), 0.79 (1H, m, H-3a), 0.38 (1H, t, $J = 3.9$ Hz, H-3b), 0.96 (1H, dd, $J = 2.1, 13.4$ Hz, H-5), 1.72 (1H, m, H-6a), 1.08 (1H, m, H-6b), 1.37 (1H, td, $J = 4.0, 10.4$ Hz, H-7), 4.00 (1H, td, $J = 5.0, 10.4$ Hz, H-8), 1.85 (1H, dd, $J = 5.0, 11.4$ Hz, H-9a), 1.18 (1H, t, $J = 11.4$ Hz, H-9b), 1.23 (1H, s, H-12), 1.23 (1H, s, H-13), 0.92 (1H, s, H-14), 1.06 (1H, s, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 44.4 (C-1), 26.8 (C-2), 33.7 (C-3), 26.4 (C-4), 55.2 (C-5),

24.0 (C-6), 54.3 (C-7), 69.8 (C-8), 46.3 (C-9), 52.4 (C-10), 75.5 (C-11), 30.2 (C-12), 24.2 (C-13), 20.5 (C-14), 18.6 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 (4*S*, 5*S*, 7*R*, 8*R*, 14*R*)-8, 11-二羟基-2, 4-环桉叶烷。

化合物 **11**: 白色粉末; EI-MS m/z : 381 [M+Na], 表明其相对分子质量为 358。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.35 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.16 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 7.75 (1H, dd, $J = 9.0, 2.0$ Hz, H-6'), 3.82, 3.85, 3.85, 3.87 (各 3H, s, 4 \times -OCH₃), 12.63 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 155.3 (C-2), 138.5 (C-3), 178.2 (C-4), 156.5 (C-5), 97.6 (C-6), 165.1 (C-7), 92.2 (C-8), 160.8 (C-9), 105.5 (C-10), 120.4 (C-1'), 111.0 (C-2'), 148.2 (C-3'), 151.5 (C-4'), 111.4 (C-5'), 122.6 (C-6'), 55.3, 56.2, 56.3, 59.5 (3, 7, 3', 4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 5-羟基-3, 7, 3', 4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **12**: 淡黄色粉末; EI-MS m/z : 272 [M]⁺, 相对分子质量为 272。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.42 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-2), 3.16 (1H, m, H-3 α), 2.75 (1H, m, H-3 β), 5.96 (2H, brs, H-6, 8), 7.42 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.73 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 79.8 (C-2), 43.5 (C-3), 197.6 (C-4), 165.4 (C-5), 96.8 (C-6), 167.5 (C-7), 95.9 (C-8), 164.9 (C-9), 103.8 (C-10), 130.8 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 116.8 (C-3', 5'), 158.6 (C-4')。根据 CD 谱中的数据 [CD (nm, log ϵ , MeOH): 303 (-8.32)、335 (+4.97)], 可以确定此二氢黄酮 2 位的构型为 *S* 型。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 (2*S*)-5, 7, 4'-三羟基二氢黄酮。

化合物 **13**: 白色结晶 (甲醇); EI-MS m/z : 137.2 [M-H]⁻, 相对分子质量为 138。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.91 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6), 6.79 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 123.3 (C-1), 129.8 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 163.2 (C-4), 170.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **14**: 白色片状结晶 (甲醇); EI-MS m/z : 166 [M]⁺, 相对分子质量为 166。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.56 (2H, s, H-2), 7.12 (2H, dd, $J = 8.7, 1.8$ Hz, H-2', 6'), 6.75 (2H, dd, $J = 8.7, 1.8$ Hz, H-3', 5'), 3.68 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ :

173.3 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为对甲氧基苯乙酸。

化合物 **15**: 白色针状结晶 (三氯甲烷); EI-MS m/z : 110 [M]⁺, 相对分子质量为 110。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.65 (4H, s, H-2, 3, 5, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 115.5 (C-2, 3, 5, 6), 149.6 (C-1, 4)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为对苯二酚。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 何惠芳. 核桃楸青果皮研究现状 [J]. 中医与中西医结合, 2011, 14(12): 1834-1836.
- [3] Ji C F, Yue L, Ji Y B. Effect of qinglongyi polysaccharides on complex mobility of erythrocytes in S180 mice [J]. *Chin Herb Med*, 2013, 5(1): 58-61.
- [4] 李阳光, 徐巍. 青龙衣化学成分及抗肿瘤研究现状 [J]. 中医药信息, 2014, 31(2): 119-121.
- [5] 张鑫, 马养民, 王冬梅, 等. 水杨梅化学成分的研究 (I) [J]. 西北林学院学报, 2012, 27(6): 124-127.
- [6] 刘普, 卢宗元, 邓瑞雪, 等. 凤丹籽饼粕化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3105-3108.
- [7] 张凡, 赵明波, 李军, 等. 独蒜兰的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(12): 1529-1533.
- [8] 吴德玲, 陈仕云, 刘劲松, 等. 山核桃外薄壳化学成分及抗肿瘤活性研究 [J]. 中药材, 2011, 34(7): 1055-1057.
- [9] 李静, 徐康平, 邹辉, 等. 胡桃楸青果皮化学成分研究 [J]. 中南药学, 2013, 11(1): 1-3.
- [10] Liu J X, Di D L, Wei X M, et al. Cytotoxic diarylheptanoids from the pericarps of walnuts (*Juglans regia*) [J]. *Planta Med*, 2008, 74: 754-759.
- [11] 赵丹奇, 吴泽宏, 刘东, 等. 海绵共附生真菌 *Hansfordia* sp. 次级代谢产物的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2013, 30(5): 342-345.
- [12] 孔娜娜, 方圣涛, 刘莺, 等. 罗布麻叶中非黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3114-3118.
- [13] 高双, 叶开河, 张英, 等. 枫杨树皮化学成分的研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 803-807.
- [14] Yang H, Cho H J, Sim S H, et al. Cytotoxic terpenoids from *Juglans sinensis* leaves and twigs [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2012, 22(5): 2079-2083.
- [15] 张广文, 王发松. 广藿香中的黄酮类化合物 [J]. 中草药, 2001, 32(10): 871-874.
- [16] 沈丽, 马琳, 朱海燕, 等. 大果木姜子的化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(15): 108-109.
- [17] 邵泽艳, 赵娜夏, 夏广萍, 等. 芫花醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 278-281.
- [18] 白玉华, 于辉, 孙世芹, 等. 日本苦苣菜化学成分研究 [J]. 药学与临床研究, 2008, 16(6): 444-445.
- [19] 苏明智, 罗舟, 颜鸣, 等. 脱皮马勃化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(4): 664-666.