

青龙衣化学成分研究

邱继莹^{1,2}, 王伟明^{2*}, 李 军¹, 赵 明¹, 王金兰¹, 张树军^{1*}

1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 黑龙江省中医药科学院中药研究所, 黑龙江 哈尔滨 150036

摘要: 目的 研究青龙衣的化学成分。方法 采用溶剂萃取、硅胶柱色谱、高效液相色谱等方法进行分离纯化, 通过核磁共振波谱、质谱等谱学数据分析鉴定结构。结果 从青龙衣 75%乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为表二氢莱豆酸(1)、4-丁氧基-5,8-二羟基-3,4-二氢-萘酮(2)、4-乙氧基-5,8-二羟基-3,4-二氢-萘酮(3)、茸毛香杨梅苷元(4)、多节孢酮(5)、4*S*-甲氧基-5,8-二羟基-二氢-萘酮(6)、4-甲氧基-5-羟基- α -四氢-萘酮(7)、胡桃种萘醌(8)、4,5,8-三羟基-1,2,3,4-四氢-萘-1-酮(9)、苹果酸-1-单乙酯(10)、苹果酸-1-单丁酯(11)、丁二酸(12)、葡萄糖乙苷(13)、1 α ,2 α ,4 β -三羟基-1,2,3,4-四氢萘(14)、*L*-2-*O*-甲基-手性肌醇(15)。结论 化合物 5、10~14 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1、4、15 为首次从青龙衣中分离得到。

关键词: 青龙衣; 萘酮; 表二氢莱豆酸; 多节孢酮; 苹果酸-1-单乙酯; *L*-2-*O*-甲基-手性肌醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)12-2385-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.12.005

Chemical constituents in green walnut husks of *Juglans regia*

QIU Ji-ying^{1,2}, WANG Wei-ming², LI Jun¹, ZHAO Ming¹, WANG Jin-lan¹, ZHANG Shu-jun¹

1. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. Institute of Chinese Materia Medica, Heilongjiang Academy of Chinese Medicine Sciences, Harbin 150036, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in green walnut husks of *Juglans regia*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel column chromatography and HPLC. Their structures were determined on the basis of spectroscopic analyses. **Results** Fifteen compounds were isolated and the structures were identified as *epi*-dihydrophaseic acid (1), 4-butoxy-5,8-dihydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1-one (2), 4-ethoxy-5,8-dihydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1-one (3), myricatomentogenin (4), nodulisporone (5), 5,8-dihydroxy-4*S*-methoxy- β -tethalone (6), 5-hydroxy-4-methoxy- α -naphthalen-1-one (7), isosclerone (8), 4,5,8-trihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1-one (9), 1-ethyl malate (10), 1-buthyl malate (11), succinic acid (12), ethyl-*O*- β -*D*-glucopyranoside (13), 1 α ,2 α ,4 β -trihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (14), and *L*-2-*O*-methyl-chiroinosicol (15). **Conclusion** Compounds 5 and 10—14 are isolated from the green walnut husks of *J. regia* for the first time, and compounds 1, 4, and 15 are isolated from this plant for the first time.

Key words: green walnut husks of *Juglans regia*; naphthalenone; *epi*-dihydrophaseic acid; nodulisporone; 1-ethyl malate; *L*-2-*O*-methyl-chiroinosicol

青龙衣为胡桃科植物胡桃 *Juglans regia* L. 和胡桃楸 *J. mandshurica* Maxim. 的未成熟果皮, 味辛、苦, 性涩、平, 具有清热解毒、祛风疗癣、止痛止痢等功效, 作为中草药应用已有千年的历史^[1]。现代药理研究表明青龙衣具有较强的镇痛和抗肿瘤

作用^[2], 其乙醇粗提物、水提取物均具有较好的肿瘤细胞毒活性^[3]。关于其中的化学成分, 已报道的主要有二芳基庚烷、萘醌、黄酮及苯丙素类等^[4]。为进一步研究青龙衣的药效物质基础, 本实验对青龙衣 75%乙醇提取物的化学成分进行了研究, 分离

收稿日期: 2016-12-07

基金项目: 黑龙江省自然科学基金面上项目(B201209); 黑龙江省教育厅青年学术骨干项目(1253G064); 齐齐哈尔大学研究生创新科研项目(YJSCX2015-ZD12)

作者简介: 邱继莹(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: qiujiying77@126.com

*通信作者 张树军(1964—), 男, 硕士生导师, 教授, 研究方向为天然产物化学。E-mail: shjzhang2005@126.com

王伟明(1966—), 女, 硕士生导师, 研究员, 研究方向为中药新产品研发。E-mail: zyyjy@163.com

得到15个化合物,分别鉴定为表二氢菜豆酸(*epi*-dihydrophaseic acid, **1**)、4-丁氧基-5,8-二羟基-3,4-二氢-萘酮(4-butoxy-5,8-dihydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1-one, **2**)、4-乙氧基-5,8-二羟基-3,4-二氢萘酮(4-ethoxy-5,8-dihydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1-one, **3**)、茸毛香杨梅苷元(myricatomentogenin, **4**)、多节孢酮(nodulisporone, **5**)、4*S*-甲氧基-5,8-二羟基-二氢萘酮(5,8-dihydroxy-4*S*-methoxytethalone, **6**)、4-甲氧基-5-羟基- α -四氢萘酮(4-methoxy-5-hydroxy- α -naphthalone, **7**)、胡桃种萘醌(isosclerone, **8**)、4,5,8-三羟基-1,2,3,4-四氢- α -萘酮(4,5,8-trihydroxy-1,2,3,4-naphthalene- α -one, **9**)、苹果酸-1-单乙酯(1-ethyl malate, **10**)、苹果酸-1-单丁酯(1-buthyl malate, **11**)、丁二酸(succinic acid, **12**)、葡萄糖乙苷(ethyl-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **13**)、1 α ,2 α ,4 β -三羟基-1,2,3,4-四氢萘(1 α ,2 α ,4 β -trihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, **14**)、*L*-2-*O*-甲基-手性肌醇(*L*-2-*O*-methyl-chiroinositol, **15**)。其中,化合物**5**、**10**~**14**为首次从该属植物中分离得到,化合物**1**、**4**、**15**为首次从青龙衣中分离得到。

1 仪器与材料

X-6 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-600 核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司); AUTOPOL V 型旋光仪(美国鲁道夫公司); Agilent 6490 型 ESI 质谱仪(美国安捷伦公司); Waters Xevo QTOF 质谱仪(美国沃特斯公司); 半制备高效液相色谱仪(日本日立公司); HITACHI L-7100 输液泵, HITACHI L-3350 示差折光检测器, GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-ODS 不锈钢色谱柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); Waters 制备液相色谱仪(美国沃特斯公司); 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品(200~300 目); 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产, 有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其他试剂为分析纯。

青龙衣药材由黑龙江中医药科学院提供, 由王伟明研究员鉴定为胡桃 *Juglans regia* L. 未成熟果皮的干品, 标本(2014-JM001)保存于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥青龙衣 10.0 kg, 用 75%乙醇-水(120.0 L)渗漉提取, 减压浓缩至约 6.0 L, 加水 5.0 L 混悬, 依次用正己烷(18.0 L)、醋酸乙酯(21.0 L)和正丁醇(21.0 L)各萃取 3 次, 分别将正己烷、醋酸

乙酯、正丁醇萃取液减压浓缩至恒定质量, 分别得到各萃取物 530.1、160.9 和 110.1 g。

取正丁醇萃取物 40.0 g, 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(1:1)、醋酸乙酯和醋酸乙酯-甲醇(7:3)洗脱并经 TLC 检测合并后得到化合物 **8** (454.1 mg)、**10** (370.3 mg) 及其他 12 个部分(F1~12)。F1 (236.3 mg) 用反相高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 85:15, 体积流量 4.0 mL/min)得到 4 个组分(F1-1~4), F1-2 (17.9 mg) 用反相高效液相色谱分离纯化(流动相为甲醇-水 75:25, 体积流量 4.0 mL/min)得到化合物 **2** (7.2 mg, t_R =7.94 min)、**3** (8.9 mg, t_R =9.69 min)。F2 (222.1 mg) 用反相高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 6:4, 体积流量 4.0 mL/min)得到化合物 **4** (12.6 mg, t_R =16.71 min) 和其他 5 个组分(F2-1~2-5), F2-1 (83.7 mg) 用反相高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 5:5, 体积流量 4.0 mL/min)得到化合物 **5** (2.6 mg, t_R =9.44 min)、**6** (10.3 mg, t_R =8.42 min)。F3 (130.5 mg) 用反相高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 6:4, 体积流量 4.0 mL/min)得到化合物 **7** (5.4 mg, t_R =11.93 min)。F6 (245.4 mg) 用反相高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 5:5, 体积流量 4.0 mL/min)得到 6 个组分(F6-1~6), F6-1 (24.3 mg) 用反相高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 4:6, 体积流量 4.0 mL/min)得到化合物 **9** (2.3 mg, t_R =11.93 min)。F11 (1.3 g) 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(4:6 和 0:1)洗脱并经 TLC 检测合并后得化合物 **11** (35.6 mg) 和其余 2 个部分(F11-1 和 F11-2), F11-1 (476.2 mg) 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(3:7 和 0:1)洗脱并经 TLC 检测合并后得到 5 个部分(F11-1-1~5), F11-1-2 (125.1 mg) 用反相高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 2:8, 体积流量 4.0 mL/min)得到化合物 **12** (2.3 mg, t_R =8.34 min), F11-2 (247.1 mg) 用硅胶柱色谱分离, 依次用醋酸乙酯-甲醇(1:0 和 4:1)洗脱, 经 TLC 检测合并后得到 3 个部分(F11-2-1~3)。F11-2-1 (120.1 mg) 用反相高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 8:2, 体积流量 4.0 mL/min)得到化合物 **13** (5.0 mg, t_R =17.03 min) 及其他 2 个组分(F11-2-1-1、F11-2-1-2), F11-2-1-1 (101.3 mg) 用反相高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 6:4, 体积流量 4.0 mL/min), 得到化合物 **1** (2.3 mg, t_R =6.78 min)、

14 (13.1 mg, t_R = 17.71 min)、**15** (3.4 mg, t_R = 15.69 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色蜡状物, $[\alpha]_D^{25}$ -21.2° (c 0.003 3, MeOH); HR-ESI-MS m/z : 282.146 7 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.86 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.40 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 5.66 (1H, brs, H-10), 3.89 (1H, m, H-3), 3.61 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-12), 3.53 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-12), 1.99 (3H, s, H-15) 1.86 (1H, m, H-2), 1.70 (1H, m, H-4), 1.61 (1H, m, H-2), 1.54 (1H, m, H-4), 1.05 (3H, s, H-14), 0.89 (3H, s, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.5 (C-11), 149.6 (C-9), 135.5 (C-7), 129.9 (C-8), 118.7 (C-10), 86.2 (C-5), 82.0 (C-6), 75.8 (C-12), 64.3 (C-3), 48.5 (C-1), 46.0 (C-4), 44.4 (C-2), 21.3 (C-15), 20.0 (C-14), 16.6 (C-13)。综合以上数据及参考文献报道^[5-6], 鉴定化合物 **1** 为表二氢菜豆酮。

化合物 **2**: 淡黄色无定形粉末 (三氯甲烷), mp 210~215 °C, $[\alpha]_D^{25}$ +1.1° (c 0.018, MeOH); ESI-MS m/z : 250 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃) δ : 12.10 (1H, s, 8-OH), 8.20 (1H, s, 5-OH), 7.08 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 6.87 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 5.01 (1H, dd, J = 10.2, 4.4 Hz, H-4), 3.84 (1H, m, H-11), 3.64 (1H, m, H-11), 2.86 (1H, m, H-3), 2.62 (1H, s, H-2), 2.53 (1H, m, H-2), 2.19 (1H, m, H-3), 1.71 (2H, m, H-12), 1.47 (2H, m, H-13), 0.98 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl₃) δ : 203.0 (C-1), 156.8 (C-8), 147.7 (C-5), 127.0 (C-10), 124.3 (C-6), 118.7 (C-7), 114.9 (C-9), 76.8 (C-4), 68.1 (C-11), 35.6 (C-2), 31.9 (C-12), 27.2 (C-3), 19.3 (C-13), 13.8 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 鉴定化合物 **2** 为 4-丁氧基-5,8-二羟基-3,4-二氢-萘酮。

化合物 **3**: 淡黄色无定形粉末 (三氯甲烷), mp 224~245 °C, $[\alpha]_D^{25}$ +1.27° (c 0.055, MeOH); ESI-MS m/z : 222 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃) δ : 12.08 (1H, s, 8-OH), 8.21 (1H, s, 5-OH), 7.07 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 6.85 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 5.01 (1H, dd, J = 10.2, 4.4 Hz, H-4), 3.89 (1H, m, H-11), 3.67 (1H, m, H-11), 2.82 (1H, m, H-2), 2.59 (1H, m, H-2), 2.51 (1H, m, H-3), 2.49 (1H, m, H-3), 1.36 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl₃) δ : 203.0 (C-1), 156.8 (C-8), 147.7 (C-5), 127.0 (C-10), 124.3 (C-6), 118.7 (C-7), 115.0 (C-9), 76.6 (C-4), 63.8

(C-11), 35.7 (C-2), 27.3 (C-3), 15.4 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 鉴定化合物 **3** 为 4-乙氧基-5,8-二羟基-3,4-二氢-萘酮。

化合物 **4**: 白色无定形粉末 (醋酸乙酯), mp 147~148 °C, $[\alpha]_D^{25}$ -11.3° (c 0.004, MeOH); ESI-MS m/z : 342 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.91 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-19), 6.84 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-3), 6.64 (1H, dd, J = 8.0, 4.0 Hz, H-4), 6.53 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-18), 5.50 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.92 (1H, s, -OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl₃) δ : 210.3 (C-9), 148.1 (C-5), 147.1 (C-4), 145.3 (C-3), 142.8 (C-17), 140.0 (C-16), 133.8 (C-15), 126.3 (C-14), 125.4 (C-1), 122.4 (C-2), 115.6 (C-6), 115.2 (C-18), 112.4 (C-19), 61.8 (C-8), 46.3 (C-10), 41.1 (C-13), 29.4 (C-16), 27.2 (C-12), 24.7 (C-17), 19.0 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 鉴定化合物 **4** 为茸毛香杨梅苷元。

化合物 **5**: 淡黄色油状物, $[\alpha]_D^{25}$ +1.76° (c 0.034, MeOH); ESI-MS m/z : 215 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.61 (1H, s, -OH), 7.60 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 7.31 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5), 7.10 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 5.01 (1H, dd, J = 10.2, 4.4 Hz, H-4), 3.89 (3H, m, -OMe), 2.94 (1H, m, H-2), 2.63 (1H, m, H-2), 2.28 (1H, m, H-3a), 2.17 (1H, m, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl₃) δ : 196.5 (C-1), 160.0 (C-8), 147.8 (C-10), 134.3 (C-6), 120.5 (C-9), 118.8 (C-7), 118.7 (C-5), 68.4 (C-4), 56.1 (C-11), 36.3 (C-2), 31.3 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 鉴定化合物 **5** 为多节抱酮。

化合物 **6**: 淡黄色油状物, $[\alpha]_D^{25}$ -11.6° (c 0.072, MeOH); ESI-MS m/z : 208 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃) δ : 12.08 (1H, s, 8-OH), 7.26 (1H, s, 5-OH), 7.10 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 7.08 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 6.87 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 4.93 (1H, dd, J = 9.6, 4.2 Hz, H-4), 3.56 (1H, s, -OMe), 2.87 (1H, dt, J = 17.4, 4.9 Hz, H-2), 2.57 (1H, ddd, J = 17.4, 12.8, 4.9 Hz, H-2), 2.49 (1H, ddt, J = 12.8, 4.7, 4.6 Hz, H-3), 2.20 (1H, ddd, J = 12.8, 9.6, 4.1 Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl₃) δ : 203.1 (C-1), 156.8 (C-8), 147.6 (C-5), 127.0 (C-6), 124.1 (C-10), 118.8 (C-7), 115.0 (C-9), 77.3 (C-4), 55.4 (-OCH₃), 35.4 (C-2), 26.5 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 鉴定化合物 **6** 为 4(*S*)-甲氧基-5,8-二羟基-二氢-萘酮。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末 (醋酸乙酯), mp 110~112 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +40^{\circ}$ (c 0.02, MeOH); ESI-MS m/z : 192 $[\text{M}]^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 12.08 (1H, s, 8-OH), 7.60 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, H-8), 7.31 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7), 7.26 (1H, s, 5-OH), 7.10 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, H-6), 5.01 (1H, dd, $J = 10.2, 4.3$ Hz, H-4), 3.56 (3H, m, 4-OCH₃), 2.84 (1H, ddd, $J = 16.4, 6.6, 4.1$ Hz, H-2), 2.57 (1H, m, H-2), 2.50 (1H, m, H-3), 2.17 (1H, ddd, $J = 13.6, 10.4, 4.1$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 196.3 (C-1), 147.6 (C-5), 132.7 (C-9), 129.3 (C-7), 127.0 (C-6), 126.6 (C-10), 119.2 (C-8), 77.3 (C-4), 55.3 (-OCH₃), 35.8 (C-2), 27.0 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 鉴定化合物 **7** 为 4-甲氧基-5-羟基- α -四氢-萘酮。

化合物 **8**: 淡黄色无定形粉末 (醋酸乙酯), mp 74~76 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +15^{\circ}$ (c 0.18, MeOH); ESI-MS m/z : 178 $[\text{M}]^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 12.40 (1H, s, 8-OH), 7.51 (1H, d, $J = 8.6, 7.6$ Hz, H-6), 7.02 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.90 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-7), 4.90 (1H, dd, $J = 7.2, 3.6$ Hz, H-4), 3.01 (1H, dd, $J = 8.4, 4.8$ Hz, H-2a), 2.65 (1H, dd, $J = 8.4, 4.8$ Hz, H-2b), 2.36 (1H, m, H-3a), 2.23 (1H, m, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 204.3 (C-1), 162.7 (C-8), 145.9 (C-10), 137.0 (C-6), 122.8 (C-9), 117.8 (C-5), 117.4 (C-7), 67.7 (C-4), 34.6 (C-2), 31.2 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 鉴定化合物 **8** 为胡桃种萘醌。

化合物 **9**: 淡黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +3.8^{\circ}$ (c 0.06, MeOH); ESI-MS m/z : 194 $[\text{M}]^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 12.02 (1H, s, 8-OH), 9.25 (1H, brs, 5-OH), 7.10 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-7), (1H, dd, $J = 9.6, 4.8$ Hz, H-4), 2.88 (1H, m, H-2a), 2.67 (1H, m, H-2b), 2.42 (1H, m, H-3a), 2.22 (1H, m, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 203.0 (C-1), 156.7 (C-8), 147.4 (C-5), 127.0 (C-6), 126.9 (C-10), 118.7 (C-7), 114.8 (C-9), 67.2 (C-4), 35.5 (C-2), 31.4 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 鉴定化合物 **9** 为 4,5,8-三羟基-1,2,3,4-四氢萘-1-酮。

化合物 **10**: 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +10^{\circ}$ (c 0.004, MeOH); ESI-MS m/z : 162 $[\text{M}]^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.48 (1H, dd, $J = 6.1, 4.3$ Hz, H-3), 4.23 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 2.64 (2H, m, H-2), 1.23 (3H,

t, $J = 7.2$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 175.0 (C-4), 172.7 (C-1), 66.5 (C-1'), 61.8 (C-3), 37.9 (C-2), 13.6 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 **10** 为苹果酸-1-单乙酯。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), mp 161 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +13^{\circ}$ (c 0.009, MeOH); ESI-MS m/z : 176 $[\text{M}]^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.51 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, H-3), 4.26 (2H, t, $J = 5.6$ Hz, H-1'), 2.91 (2H, m, H-2), 2.68 (2H, m, H-2'), 1.28 (2H, m, H-3') 1.28 (3H, m, H-4'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 177.2 (C-4), 172.2 (C-1), 64.7 (C-1'), 30.6 (C-3), 28.9 (C-2), 19.7 (C-2'), 13.8 (C-4')。参照文献报道^[13], 鉴定化合物 **11** 为苹果酸-1-单丁酯。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (甲醇), mp 235 °C, ESI-MS m/z : 118 $[\text{M}]^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.50 (2H, m, H-2, 3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 173.6 (C-1), 29.2 (C-2, 3)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 鉴定化合物 **12** 为丁二酸。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇), mp 75~77 °C, ESI-MS m/z : 178 $[\text{M}]^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.95 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, 4-OH), 4.90 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, 3-OH), 4.86 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, 2-OH), 4.47 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, 6-OH), 4.10 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 3.79 (1H, m, H-7a), 3.62 (1H, m, H-6a), 3.45 (1H, m, H-6b), 3.41 (1H, m, H-7b), 3.09 (1H, m, H-5), 3.04 (2H, m, H-2, 4), 3.02 (1H, m, H-3), 1.12 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 103.1 (C-1), 77.3 (C-2), 77.2 (C-3), 73.9 (C-4), 70.6 (C-5), 64.3 (C-6), 61.6 (C-7), 15.6 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物 **13** 为葡萄糖乙苷。

化合物 **14**: 淡黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +22.5^{\circ}$ (c 0.125, MeOH); ESI-MS m/z : 203 $[\text{M}]^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.30 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-8), 7.28 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.18 (2H, m, H-6, 7), 4.98 (1H, t, $J = 4.3$ Hz, H-4), 4.10 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-1), 3.83 (1H, ddd, $J = 9.3, 6.4, 3.3$ Hz, H-2), 2.03 (1H, ddd, $J = 13.1, 4.3, 3.3$ Hz, H-3a), 1.76 (1H, ddd, $J = 13.1, 9.3, 4.3$ Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 139.7 (C-4a), 138.8 (C-8a), 128.2 (C-8), 128.1 (C-5), 127.3 (C-7), 127.0 (C-6), 73.2 (C-1), 68.9 (C-2), 65.7 (C-4), 37.7 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 鉴定

化合物 **14** 为 $1\alpha,2\alpha,4\beta$ -三羟基-1,2,3,4-四氢萘。

化合物 **15**: 白色粒状结晶 (MeOH), mp 179~186 °C, $[\alpha]_D^{25} +31.5^\circ$ (c 0.25, MeOH), ESI-MS m/z : 195 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.67 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, 6-OH), 4.65 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, 1-OH), 4.47 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, 5-OH), 4.45 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, 4-OH), 4.31 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 3-OH), 3.85 (1H, dd, $J = 6.6, 3.0$ Hz, H-2), 3.67 (1H, brd, $J = 3.0$ Hz, H-3), 3.43 (1H, m, H-4), 3.34 (1H, m, H-6), 3.31 (3H, s, -OCH₃), 3.28 (1H, m, H-5), 3.09 (1H, dd, $J = 9.6, 6.6$ Hz, H-1); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 81.6 (C-2), 73.8 (C-4), 72.7 (C-3), 72.5 (C-6), 71.0 (C-5), 68.5 (C-1), 57.5 (-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[17], 鉴定化合物 **15** 为 *L*-2-*O*-甲基-手性肌醇。

参考文献

- [1] 周媛媛. 抗肿瘤中药青龙衣化学成分的研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江中医药大学, 2008.
- [2] 周媛媛, 刘兆熙, 孟颖, 等. 青龙衣有效部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(16): 2303-2306.
- [3] 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.
- [4] 杨炳友, 蒋艳秋, 孟颖, 等. 青龙衣正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(4): 481-485.
- [5] Zhang Z, Zhang W, Ji Y P. Gynostemosides A-E, megastigmane glycosides from *Gynostemma pentaphyllum* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(5): 693-700.
- [6] Okazaki R, Oritani T, Hara Y, et al. Microbial hydroxylation of ($\pm$)- and ($-$)-(2*Z*,4*E*)-5-(1',2'-epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)-3-methyl-2,4-pentadienoic acid into ($\pm$)- and ($-$)-xanthoxin acid by *Cunninghamella echinulata* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2001, 65(4): 943-946.
- [7] 王伟明, 郭丽娜, 霍金海, 等. 抗肿瘤活性化合物及其制备方法和应用: 中国, CN104710297A [P]. 2015-06-17.
- [8] Quamar M, Christopher M. Chirality in diarylether heptanoids: synthesis of myricatomentogenin jugcathanin and congeners [J]. *Org Lett*, 2012, 14(15): 4026-4029.
- [9] Kamisuki S, Ishimaru C, Onoda K. Nodulisporol and nodulisporone, novel specific inhibitors of human DNA polymerase λ from a fungus, *Nodulisporium* sp. [J]. *Bioorg Med Chem*, 2007, 15(9): 3109-3114.
- [10] Machida K, Matsuoka E, Kasahara T, et al. Studies on the constituents of *Juglans* species. I. Structural determination of (4*S*)- and (4*R*)-4-hydroxy- α -tetralone derivatives from the fruit of *Juglans mandshurica* Maxim. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(8): 934-937.
- [11] Ayer W, Trifonov L, Hutch J. Metabolites from a wood-inhabiting cup fungus *urnulacraterzun* [J]. *Nat Prod Lett*, 2000, 14(6): 405-410.
- [12] Arima S, Yamada Y, Takeda K. et al. Synthesis of *cis*- and *trans*-5,8-dihydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthoquinone [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(10): 1340-1342.
- [13] Houston T, Wilkinson B, Blanchfield J. Boric acid catalyzed chemoselective esterification of *r*-hydroxycarboxylic acids [J]. *Org Lett*, 2004, 6(5): 679-681.
- [14] 康胜利, 刘明生, 张俊清, 等. 见血封喉树叶化学成分研究 [J]. 海南医学院学报, 2009, 15(10): 1191-1192.
- [15] Bisht K, Gross R, Cholli A. Enzymatic polymerization of poly (e-CL) containing an ethyl glucopyranoside head group: An NMR study [J]. *Appl Spectroscopy*, 1998, 52(11): 1472-1478.
- [16] Chen X M, Qian S H, Feng F. Two new tetrahydronaphthalenes from the stem of *Impatiens balsamina* [J]. *Chin Chem Lett*, 2010, 21(4): 440-442.
- [17] 彭军鹏, 乔艳秋, 张显志, 等. 西藏猫乳活性成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 1996, 6(2): 114-117.