

青钱柳叶子化学成分的研究

欧徐涵¹, 况 焱¹, 吴学谦¹, 杨胜祥^{1*}, 胡 玲^{2*}

1. 浙江农林大学 浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 浙江 杭州 311300

2. 宁波卫生职业技术学院, 浙江 宁波 315100

摘要: 目的 研究青钱柳 *Cyclocarya paliurus* 叶子的化学成分。方法 采用色谱分离技术进行分离和纯化, 并根据谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从青钱柳叶子的甲醇提取物中分离得到 14 个化合物, 包括 11 个黄酮类和 3 个酚酸类化合物, 分别鉴定为山柰酚 (1)、槲皮素 (2)、芹菜素 (3)、苜蓿素 (4)、异泽兰黄素 (5)、3,7,8,3'-tetrahydroxy-4'-methoxyflavone (6)、杨梅素 (7)、3,5-dihydroxy-7-methoxy-3',4'-methylenedioxyflavone (8)、异槲皮苷 (9)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸苷 (10)、杨梅素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸苷 (11)、咖啡酸 (12)、5-咖啡酰基奎宁酸 (13) 和 3-羟基苯甲酸-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (14)。结论 化合物 3~5 和 14 为首次从青钱柳中分离得到, 化合物 6 和 8 为首次从青钱柳属植物中分离得到。化合物 1~11 显示中等强度的细胞毒活性, 化合物 12~14 显示显著的细胞毒活性。

关键词: 青钱柳; 苜蓿素; 异泽兰黄素; 3-羟基苯甲酸-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; 细胞毒活性

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)23-4840-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.23.003

Chemical constituents from leaves of *Cyclocarya paliurus*

OU Xu-han¹, KUANG Yi¹, WU Xue-qian¹, YANG Sheng-xiang¹, HU Ling²

1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China

2. Ningbo College of Health Science, Ningbo 315100, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the leaves of *Cyclocarya paliurus*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatographic techniques and their structures were identified on the basis of spectral features. **Results** Fourteen known compounds, including 11 flavonoids and three phenolic acids, named kaempferol (1), quercetin (2), apigenin (3), tricetin (4), eupatilin (5), 3,7,8,3'-tetrahydroxy-4'-methoxyflavone (6), myricetin (7), 3,5-dihydroxy-7-methoxy-3',4'-methylenedioxyflavone (8), isoquercitrin (9), quercetin-3-O-β-D-glucuronide (10), myricetin-3-O-β-D-glucuronide (11), caffeic acid (12), 5-caffeoylquinic acid (13), and 3-hydroxybenzoic acid-4-O-β-D-glucopyranoside (14) were isolated from the leaves of *C. paliurus*. **Conclusion** Compounds 3, 4, 5, and 14 are firstly obtained from *C. paliurus*. Compounds 6 and 8 are isolated from the genus of *Cyclocarya* for the first time. Compounds 1—11 showed moderate active against the brine shrimp larvae, and compounds 12—14 indicated significant growth inhibitory activity against the brine shrimp (*Artemia salina*) larvae.

Key words: *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Ljinskaja; tricetin; eupatilin; 3-hydroxybenzoic acid-4-O-β-D-glucopyranoside; toxic activity

青钱柳 *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Ljinskaja 又名青钱李 (江西)、山麻柳 (四川)、甜茶树 (贵州)、一串钱 (湖北), 是胡桃科 (Juglandaceae) 青钱柳属 *Cyclocarya* Iljinsk. 植物, 是我国独有的单种属植

物, 是国家重点保护的濒危植物之一^[1]。据《中国中药资源志要》记载, 其树皮和叶具有清热消肿、止痛的功能, 可用于治疗顽癣。江西民间长期以来采其嫩叶制茶饮用, 该茶具有生津止渴、清热解暑、

收稿日期: 2017-08-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21702187); 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心开放基金项目 (2016KF0025, 2016KF0003, 2016KF0007); 浙江省重点科技创新团队项目 (2013TD17); 浙江省重点研发项目 (2017C02012); 浙江省自然科学基金项目 (LQ15C020001)

作者简介: 欧徐涵, 男, 主要从事天然产物化学研究。

***通信作者** 杨胜祥, 副教授, 主要从事天然产物化学生物学研究。Tel: (0571)63732775 E-mail: shengxiangyang2000@163.com

胡 玲, 博士, 主要从事天然药物化学研究。Tel: (0574)87491137 E-mail: hulyn@126.com

降血糖、降血压和延年益寿的作用；可有效地用于防治糖尿病、高血压、冠心病和神经衰弱等疾病^[2]。近年来国内外学者对青钱柳化学成分的研究表明，青钱柳中的主要化学成分有黄酮类、三萜类、皂苷、甾醇、有机酸、生物碱和多糖等^[3]。为了进一步探索青钱柳叶子的化学成分，为充分利用该植物资源提供物质基础指导，本实验对青钱柳叶子的化学成分进行了研究，从其甲醇提取物中分离得到14个化合物，分别鉴定为山柰酚(kaempferol, **1**)、槲皮素(quercetin, **2**)、芹菜素(apigenin, **3**)、苜蓿素(tricin, **4**)、异泽兰黄素(eupatilin, **5**)、3,7,8,3'-tetrahydroxy-4'-methoxyflavone(**6**)、杨梅素(myricetin, **7**)、3,5-dihydroxy-7-methoxy-3',4'-methylenedioxyflavone(**8**)、异槲皮苷(isoquercitrin, **9**)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷(quercetin-3-*O*- β -D-glucuronide, **10**)、杨梅素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷(myricetin-3-*O*- β -D-glucuronide, **11**)、咖啡酸(caffeic acid, **12**)、5-咖啡酰基奎宁酸(5-caffeoylquinic acid, **13**)和3-羟基苯甲酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(3-hydroxybenzoic acid-4-*O*- β -D-glucopyranoside, **14**)。其中，化合物**3**~**5**和**14**为首次从青钱柳中分离得到，化合物**6**和**8**为首次从青钱柳属植物中分离得到。海虾致死活性测试显示化合物**1**~**11**具有中等强度的细胞毒活性，化合物**12**~**14**具有显著的细胞毒活性。

1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点仪(四川大学科仪厂)；Bruker DRX-500 型核磁共振仪(Bruker 公司)；VG AUTO spec-3000 质谱仪(VG 仪器公司)。柱色谱用硅胶(100~200、200~300 目)和薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均由青岛海洋化工厂生产。反相用材料 RP₁₈ 为 Merck 公司产品。Sephadex LH-20 由 Fluka 公司生产。其余试剂均为分析纯。

本实验所用的青钱柳叶子采自浙江省丽水市遂昌县，由浙江农林大学桂仁意教授鉴定为胡桃科青钱柳属植物青钱柳 *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Ljinskaja 的叶子。植物标本(Nr. JC-32)保存于浙江农林大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的青钱柳叶子(5 kg)，粉碎，用甲醇室温浸提，合并提取液，减压浓缩得到甲醇总浸膏。将甲醇提取物分散在蒸馏水中悬浮，分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇等不同极性的溶剂进行萃取，浓

缩后分别得到石油醚浸膏(65 g)、醋酸乙酯浸膏(55 g)和正丁醇浸膏(68 g)。醋酸乙酯浸膏用粗硅胶(100~200 目)拌样后，经过硅胶(200~300 目)柱色谱，氯仿-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱，TLC 检测合并为7个组分(Fr. 1~7)。Fr. 3 进行硅胶柱色谱分离，用氯仿-甲醇(20:1→1:1)梯度洗脱，再用制备薄层色谱(氯仿-甲醇 9:1)分离得到化合物**1**(7.0 mg)、**2**(7.8 mg)、**12**(9.0 mg)。Fr. 4 反复进行硅胶柱色谱分离，用氯仿-甲醇(10:1→1:1)梯度洗脱，再用 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)分离得到化合物**3**(8.8 mg)和**4**(12.9 mg)。Fr. 5 进行 RP₁₈ 分离，用甲醇-水(30:70→90:10)梯度洗脱，再用 Sephadex LH-20(甲醇)分离得到化合物**5**(8.1 mg)、**6**(10.5 mg)、**7**(9.7 mg)和**8**(12.1 mg)。Fr. 7 进行 RP₁₈ 分离，用甲醇-水(20:80→90:10)梯度洗脱，再用 Sephadex LH-20(甲醇)和 MCI 柱色谱分离得到化合物**9**(9.1 mg)、**10**(10.3 mg)、**11**(12.7 mg)、**13**(12.2 mg)和**14**(15.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**：黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.04 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.16 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.4 (C-4), 165.6 (C-7), 162.6 (C-5), 160.5 (C-4'), 158.3 (C-9), 148.0 (C-2), 137.0 (C-3), 130.7 (C-2', 6'), 123.7 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 104.6 (C-10), 99.3 (C-6), 94.6 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[4]，故鉴定化合物**1**为山柰酚。

化合物 **2**：黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.0 (C-4), 164.2 (C-7), 160.8 (C-9), 156.1 (C-5), 147.1 (C-4'), 146.7 (C-2), 145.3 (C-3'), 135.7 (C-3), 129.2 (C-1'), 119.9 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.1 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据和文献报道一致^[5]，故鉴定化合物**2**为槲皮素。

化合物 **3**：黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.94 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.93 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, brs, H-8), 6.18 (1H, brs, H-6); ¹³C-NMR (125

MHz, DMSO- d_6) δ : 181.8 (C-4), 164.0 (C-2), 163.8 (C-7), 161.5 (C-5), 161.2 (C-4'), 157.4 (C-9), 128.6 (C-2', 6'), 121.3 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 102.7 (C-3), 98.9 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为芹菜素。

化合物 **4**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.34 (2H, s, H-2', 6'), 6.99 (1H, s, H-3), 6.57 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.89 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.7 (C-4), 164.0 (C-2), 163.9 (C-7), 161.4 (C-5), 157.2 (C-9), 139.5 (C-4'), 148.0 (C-3', 5'), 120.2 (C-1'), 104.4 (C-2', 6'), 103.9 (C-10), 103.4 (C-3), 98.9 (C-6), 95.2 (C-8), 56.6 (3', 5'-OCH₃)。以上数据和文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为苜蓿素。

化合物 **5**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.65 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.09 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.94 (1H, s, H-3), 6.62 (1H, s, H-8), 3.88 (3H, s, 6-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.77 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.7 (C-4), 163.9 (C-2), 157.8 (C-7), 153.2 (C-5), 152.8 (C-9), 152.5 (C-4'), 149.5 (C-3'), 131.9 (C-6), 123.5 (C-1'), 120.4 (C-6'), 112.1 (C-5'), 109.9 (C-2'), 104.7 (C-10), 103.7 (C-3), 94.8 (C-8), 60.4 (6-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃), 56.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为异泽兰黄素。

化合物 **6**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.77 (1H, s, H-2'), 7.74 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 7.43 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.07 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.93 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 172.5 (C-4), 149.8 (C-7), 149.1 (C-4'), 146.2 (C-3'), 145.9 (C-9), 144.6 (C-2), 137.2 (C-3), 132.8 (C-8), 124.4 (C-1'), 119.8 (C-6'), 115.1 (C-5, 10), 114.7 (C-2'), 113.9 (C-6), 117.8 (C-5'), 55.5 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为 3,7,8,3'-tetrahydroxy-4'-methoxyflavone。

化合物 **7**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.33 (2H, s, H-2', 6'), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 175.9 (C-4), 164.2 (C-7), 161.1 (C-5), 156.8 (C-9), 146.6 (C-2), 145.3 (C-3', 5'), 135.9 (C-3), 135.4 (C-4'), 121.7 (C-1'), 107.1 (C-2', 6'),

103.1 (C-10), 97.8 (C-6), 92.9 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为杨梅素。

化合物 **8**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.82 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.72 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.97 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.50 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.08 (2H, s, H-3', 4'-OCH₂O), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 175.3 (C-4), 165.8 (C-7), 160.9 (C-5), 156.9 (C-9), 149.4 (C-4'), 148.2 (C-3'), 145.3 (C-2), 136.0 (C-3), 124.8 (C-1'), 122.9 (C-6'), 108.7 (C-5'), 107.8 (C-2'), 103.9 (C-10), 101.5 (3'-OCH₂O-4'), 98.1 (C-6), 92.3 (C-8), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 3,5-dihydroxy-7-methoxy-3',4'-methylenedioxyflavone。

化合物 **9**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.72 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.24 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.82 (1H, dd, $J = 12.0, 4.5$ Hz, H-6'' β), 3.70 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'' α); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 179.3 (C-4), 169.2 (C-5), 166.2 (C-7), 158.9 (C-2), 158.3 (C-9), 149.8 (C-4'), 145.9 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.3 (C-1'), 123.1 (C-6'), 117.6 (C-5'), 116.0 (C-2'), 105.7 (C-10), 104.2 (C-1''), 99.6 (C-6), 94.8 (C-8), 78.5 (C-5''), 78.2 (C-3''), 75.8 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为异槲皮苷。

化合物 **10**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.62 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.50 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.58 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-5''), 3.42~3.25 (3H, m, H-2''~4''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.6 (C-4), 171.1 (C-6''), 164.4 (C-7), 161.0 (C-5), 157.6 (C-9), 156.4 (C-2), 148.4 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.9 (C-3), 120.5 (C-1', 6'), 117.9 (C-5'), 115.3 (C-2'), 103.8 (C-10), 102.9 (C-1''), 98.8 (C-6), 93.7 (C-8), 76.5 (C-3''), 74.6 (C-5''), 74.6 (C-2''), 71.6 (C-4'')。以上数据与文献报道一致^[13-14], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **11**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.20 (2H, s, H-2', 6'), 6.37 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.50 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 3.56 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-5''), 3.42~3.27 (3H, m, H-2''~4''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 177.3 (C-4), 170.1 (C-6''), 164.3 (C-7), 161.1 (C-5), 156.7 (C-2), 156.2 (C-9), 145.4 (C-3', 5'), 136.7 (C-4'), 133.6 (C-3), 119.5 (C-1'), 108.6 (C-2', 6'), 103.8 (C-10), 101.7 (C-1''), 98.8 (C-6'), 93.5 (C-8), 77.5 (C-3''), 76.2 (C-5''), 73.8 (C-2''), 71.4 (C-4'')。以上数据与文献报道一致^[13,15], 故鉴定化合物 **11** 为杨梅素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **12**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.52 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 7.00 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.19 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 171.3 (C-9), 149.4 (C-4), 147.1 (C-7), 146.9 (C-3), 127.9 (C-1), 122.8 (C-6), 116.7 (C-5), 115.8 (C-2), 115.1 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为咖啡酸。

化合物 **13**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.46 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7'), 7.02 (1H, s, H-2'), 6.98 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.21 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8'), 5.20 (1H, s, H-3), 3.81 (1H, s, H-4), 3.55 (1H, s, H-5), 1.90 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 176.8 (C-7), 166.2 (C-9'), 148.3 (C-4'), 146.0 (C-7'), 144.4 (C-3'), 125.8 (C-1'), 121.2 (C-6'), 115.9 (C-5'), 115.0 (C-2'), 114.6 (C-8'), 73.2 (C-1), 71.5 (C-4), 70.9 (C-3), 67.8 (C-5), 37.6 (C-6), 35.4 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 5-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **14**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.54 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-2), 7.20 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5), 4.92 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1'), 3.83 (1H, dd, *J* = 12.5, 4.5 Hz, H-6''β), 3.65 (1H, dd, *J* = 12.5, 2.0 Hz, H-6''α), 3.38 (2H, m, H-2', 5'), 3.34 (2H, m, H-3', 4'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 174.8 (C-7), 148.9 (C-4), 147.5 (C-3), 135.5 (C-1), 122.8 (C-6), 118.9 (C-2), 117.0 (C-5), 103.9 (C-1'), 78.4 (C-5'), 78.2 (C-3'), 75.3 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.7 (C-6')。以上数据

与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为 3-羟基苯甲酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

4 生物活性测试

海虾致死活性是细胞毒活性测试方法之一^[19]。在直径 1.8 cm、深 2 cm 的每个培养孔中装入 0.2 mL 的人造海水, 每个孔中放入人工孵化的游动的丰年虾 *Artemia salina* 幼体 25~30 个。将化合物 **1**~**14** 分别用 DMSO 溶解, 质量浓度稀释到 10 μg/mL, 加入到每个培养孔中, 对照组只加 DMSO, 此外, 以化合物 pochonin N 作为阳性对照, 每一处理重复 3 次。在室温下黑暗培养 24 h 后, 在显微镜下计算每个槽中死亡的海虾个数, 最后用以下公式计算致死率 (M), 结果见表 1。

$$M = (A - B - N) / (G - N)$$

M 为 24 h 后的致死率; A 为 24 h 后的死亡总数; B 为 24 h 后对照组中的死亡总数; N 为在加入药剂之前的死亡数; G 为用于测试的小虾总数

表 1 化合物 **1**~**14** 的细胞毒活性
Table 1 Toxicity of compounds **1**—**14** with mortality rates

化合物	致死率/%	化合物	致死率/%
1	55.5	9	50.8
2	49.2	10	56.1
3	48.9	11	56.4
4	50.5	12	68.9
5	52.7	13	70.5
6	52.3	14	71.2
7	50.1	pochonin N	82.8
8	56.1		

测试结果显示, 与阳性对照 pochonin N 相比(致死率 82.8%), 化合物 **1**~**11** 显示中等致死活性, 化合物 **12**~**14** 显示显著致死活性, 从化合物结构上看, 酚酸类物质对海虾的致死活性要强于黄酮类化合物。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 何 艳, 殷志琦, 张 健, 等. 青钱柳地上部分的化学成分研究 [J]. 药学与临床研究, 2012, 20(3): 187-189.
- [3] 谢明勇, 李 磊. 青钱柳化学成分和生物活性研究概况 [J]. 中草药, 2001, 32(4): 365-366.
- [4] 倪付勇, 陈 重, 许琼明, 等. 高山红景天化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 798-802.

- [5] 张小坡, 张俊清, 裴月湖, 等. 黄槿化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(3): 440-443.
- [6] 白丽明, 高鸿悦, 马玉坤, 等. 鼠曲草化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2016, 47(4): 549-533.
- [7] 郭峰, 梁侨丽, 闵知大. 地胆草中黄酮成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(4): 303-304.
- [8] 唐生安, 孙亮, 翟慧媛, 等. 艾叶化学成分的研究 [J]. 天津医科大学学报, 2011, 17(4): 461-463.
- [9] Wu J H, Tung Y T, Wang S Y, *et al.* Phenolic antioxidants from the heartwood of *Acacia confuse* [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(15): 5917-5921.
- [10] Hossain M A, Akhtar M S, Said S. Two new flavonoids from *Adenium obesum* grown in Oman [J]. *J King Saud University-Sci*, 2017, 29(1): 62-69.
- [11] Higa M, Nakadomari E, Imamura M, *et al.* Isolation of four new flavonoids from *Melicope triphylla* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 58(10): 1339-1342.
- [12] 苏聪, 杨万青, 蒋丹, 等. 地桃花中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(14): 2034-2039.
- [13] Nakanishi T, Inatomi Y, Murata H, *et al.* Triterpenes and flavonol glucuronides from *Oenothera cheiranthifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(2): 334-336.
- [14] Möhle B, Heller W, Wellmann E. UV-Induced biosynthesis of quercetin 3-*O*- β -*D*-glucuronide in dill cell cultures [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(3): 465-467.
- [15] Hiermann A, Reidlinger M, Juan H, *et al.* Isolation of the antiphlogistic principle from *Epilobium angustifolium* [J]. *Planta Med*, 1991, 57(4): 357-360.
- [16] 霍立娜, 王威, 刘洋, 等. 紫苏叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(1): 26-31.
- [17] 靳鑫, 时圣明, 张东方, 等. 穿心莲化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2014, 45(2): 164-169.
- [18] Frank C, Hans B. Lignans from the liverwort *Lepicolea ochroleuca* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(8): 1651-1656.
- [19] Evidente A, Andol A, Vurr M, *et al.* Cytochalasins Z4, Z5, and Z6, three new 24-oxa [14] cytochalasans produced by *Phoma exigua* var. *heteromorpha* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(12): 1540-1544.