

线菌素D抑制L929细胞的有丝分裂,然后分别加入环阿屯醇和异半夏苷。结果表明环阿屯醇和异半夏苷在 1×10^{-5} mol/L浓度时对LPS刺激的小鼠腹腔巨噬细胞产生TNF- α 的抑制率分别为54.7%和47.5%。LPS刺激的巨噬细胞产生大量的TNF- α ,而环阿屯醇和异半夏苷组则能明显降低TNF- α 的量,表明降低TNF- α 的量是环阿屯醇和异半夏苷发挥抗炎作用的一个重要机制。半夏的抗炎作用可能与此有关,详细的研究正在进行中。

致谢:中国医学科学院、中国协和医科大学药物研究所刘柏合在生物活性测试中给予的帮助。

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海人民出

版社, 1977.

- [2] 蔡世珍, 邹忠梅, 徐丽珍, 等. 半夏属药用植物的研究进展 [J]. 国外医学: 中医中药分册, 2004, 26(1): 17-24.
- [3] Chen J H, Cui G Y, Liu J Y, et al. Pinelloside, an antimicrobial cerebroside from *Pinellia ternata* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64: 903-906.
- [4] 何萍, 李帅, 王素娟, 等. 半夏化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(9): 671-674.
- [5] Han M H, Yang X W, Zhang M, et al. Phytochemical studies on the rhizome of *Pinellia ternata* and quantification of phenylpropanoids in commercial pinellia rhizome by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. *Chromatographia*, 2006, 64(11/12): 647-653.
- [6] Jung J H. New bioactive cerebrosides from *Arisaema amurense* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59: 319-322.
- [7] Breitmaier E, Voelter W. *Carbon-13C-NMR Spectroscopy* [M]. New York: Academic Press, 1987.

山核桃树皮化学成分研究

王金兰, 张淑霞, 李铁军, 张伟琦, 王建军, 张树军

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 目的 研究山核桃树皮化学成分。方法 利用硅胶柱色谱及重结晶等方法进行分离纯化, 通过理化性质及波谱分析鉴定结构。结果 得到15个化合物, 鉴定为: 4,8-二羟基萘酚-1-O- β -D-(6'-乙酰氧基)吡喃葡萄糖苷(I)、双氢山柰酚(I)、胡桃醌(II)、胡萝卜苷(IV)、山柰酚(V)、4,8-二羟基萘酚-1-O- β -D-[6'-O-(3",5"-二甲氧基-4"-羟基苯甲酰基)]吡喃葡萄糖苷(III)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷(VII)、3,3'-二甲氧基鞣花酸(VIII)、柚皮素(IX)、槲皮素(X)、4,8-二羟基四氢萘醌(XI)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(XII)、柚皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷(XIII)、4,8-二羟基萘酚-1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(XIV)、4,5,8-三羟基- α -四氢萘醌-5-O- β -D-[6'-O-(3",5"-二甲氧基-4"-羟基苯甲酰基)]吡喃葡萄糖苷(XV)。结论 化合物I为新化合物, 命名为山核桃酚; 化合物I、VI~IX、XI、XII系首次从该属植物中得到。

关键词: 山核桃; 山核桃酚; 胡桃醌; 萘酚; 萘醌

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2008)04-0490-04

Chemical constituents from bark of *Juglans mandshurica*

WANG Jin-lan, ZHANG Shu-xia, LI Tie-jun, ZHANG Wei-qi, WANG Jian-jun, ZHANG Shu-jun

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the bark of *Juglans mandshurica*.

Methods The compounds were isolated and purified by column chromatography on silica gel, HPLC, and recrystallization. Their structures were elucidated by the physicochemical and spectroscopic evidences.

Results Fifteen compounds were identified as: 4, 8-dihydroxynaphthalenyl-O- β -D-(6'-acetoxyl) glucopyranoside (I), dihydrokaempferol (II), juglone (III), daucosterol (IV), kaempferol (V), 4, 8-dihydroxynaphthalenyl-1-O- β -D-[6'-O-(3", 5"-dimethoxy-4"-hydroxybenzoyl)] glucopyranoside (VI), kaempferol-3-O- α -L-rhamnoside (VII), 3, 3'-dimethoxylellagic acid (VIII), naringenin (IX), quercetin (X), reginolone (XI), quercetin-3-O- α -L-rhamnoside (XII), naringenin-7-O- β -D-glucoside (XIII), 4, 8-dihydroxynaphthalenyl-1-O- β -D-glucoside (XIV), 4, 5, 8-trihydroxy- α -tetralone-5-O- β -D-[6'-O-(4"-hy-

收稿日期: 2007-08-30

基金项目: 黑龙江省教育厅海外学人项目(10545HQ027)

作者简介: 王金兰 Tel:(0452)2742562 E-mail:jinlwang@163.com

droxy-3", 5"-dimethoxy-benzoyl)] glucoside (XV). Conclusion Compound I (juglamanol) is a new compound. Compounds I, VII-X, XII, and XIII are isolated from plants of *Carya* Nutt. for the first time.

Key words: *Juglans mandshurica* Maxim.; juglamanol; juglon; naphthoquinols; naphthoquinones

山核桃 *Juglans mandshurica* Maxim. 为胡桃科核桃属植物。产于河南、河北、陕西、黑龙江、吉林、甘肃等地。现代医学研究表明山核桃青果皮、树皮以及根皮等都具有抗菌、消炎、抗肿瘤等作用^[1]。关于其中抗肿瘤成分的研究主要集中在青果皮上,而对树皮的研究较少,笔者对山核桃树皮的化学成分进行了研究,从中分离鉴定了 15 个化合物,分别鉴定为:4,8-二羟基萘酚-1-O-β-D-(6'-乙酰氧基)吡喃葡萄糖苷(I)、双氢山柰素(II)、胡桃醌(III)、胡萝卜苷(IV)、山柰酚(V)、4,8-二羟基萘酚-1-O-β-D-[6'-O-(3",5"-二甲氧基-4"-羟基苯甲酰基)]吡喃葡萄糖苷(VI)、山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷(VII)、3,3'-二甲氧基鞣花酸(VIII)、柚皮素(IX)、槲皮素(X)、4,8-二羟基四氢萘醌(XI)、槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷(XII)、柚皮素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(XIII)、4,8-二羟基萘酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(XIV)、4,5,8-三羟基-α-四氢萘醌-5-O-β-D-[6'-O-(3",5"-二甲氧基-4"-羟基苯甲酰基)]吡喃葡萄糖苷(XV)。其中,化合物 I(图 1)为新化合物,命名为山核桃酚(juglamanol),化合物 I、VII~IX、XII、XIII 系首次从该属植物中得到。

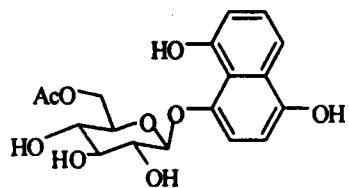


图 1 化合物 I(山核桃酚)的结构

Fig. 1 Structure of compound I

1 仪器与材料

核磁共振波谱用 Bruker AU-400 型核磁共振波谱仪测定,TMS 为内标;质谱用 MAT-95 型质谱仪(Finnigan 公司)测定;熔点仪为北京泰克仪器有限公司制造;柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品;干燥山核桃树皮 2004 年 7 月 29 日采于黑龙江省苇河林场,经齐齐哈尔大学生命学院沙伟教授鉴定为 *Juglans mandshurica* Maxim.。

2 提取与分离

干燥山核桃树皮(2.0 kg)粉碎后,室温下用无水乙醇 12 L 浸泡提取 4 次,浸泡液经过滤浓缩至

500 mL 左右,用水分散后,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,制得相应提取物。

取醋酸乙酯提取物 21.2 g 进行硅胶柱色谱分离,依次用石油醚-醋酸乙酯(3:7,1:9,0:1),醋酸乙酯-甲醇(9.5:0.5)梯度洗脱,得到 6 个部分($F_1 \sim F_6$),将 F_1 经多次硅胶柱色谱和高效液相色谱纯化,分离得到化合物 XI、I、III 和 V; F_2 重结晶得化合物 V;将 F_4 经硅胶柱色谱分离得到化合物 VI、VII 和 VIII; F_5 经硅胶柱色谱分离得到 12 个部分($F_{5-1} \sim F_{5-12}$),将 F_{5-1} 硅胶柱色谱分离得到化合物 IX 和 X,将 F_{5-2} 硅胶柱色谱分离得到化合物 I, F_{5-4} 硅胶柱色谱分离得到化合物 XI, F_{5-5} 硅胶柱色谱分离得化合物 XII, F_{5-6} 硅胶柱色谱分离得到化合物 XV, F_{5-7} 部分经过多次硅胶柱色谱分离得到化合物 XV。

3 结构鉴定

化合物 I:棕黄色粉末,mp 超过 300.0 °C;HR-EI-MS m/z :380.1210,分子式为: $C_{18}H_{20}O_9$ (理论值 380.1107);IR ν_{max}^{K1} (cm^{-1}):3 412(OH),1 721(C=O),1 634,1 611,1 521(Ar-C=C); λ_{max}^{MeOH} nm (lg ε):225.10 (4.63),341.49 (3.81),326.65 (3.81),306.35 (3.85);[α_D^{22}]=56.24 (c 0.08, MeOH); 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ :9.86 (1H, s,-OH),9.31 (1H, s,-OH),7.57 (1H, d, J =8.4 Hz, H-5),7.29 (1H, dd, J =7.6, 6.0 Hz, H-6),7.12 (1H, d, J =8.4 Hz, H-3),6.79 (1H, d, J =8.4 Hz, H-7),6.72 (1H, d, J =8.4 Hz, H-2),4.91 (1H, d, J =7.2 Hz, Glc-1),4.35 (1H, br d, J =10.8 Hz, Glc-6),4.16 (1H, dd, J =11.8, 7.2 Hz, Glc-6),5.84 (1H, br s, Glc-OH),5.40 (2H, br s, Glc-OH),3.75 (1H, s, Glc-OH),3.51 (1H, m, Glc-OH),在 δ 3.0~3.5 有糖基上的质子信号包含于水峰中。 ^{13}C -NMR (100 MHz) δ :170.7(C=O),153.7(C-8),149.5(C-4),146.8(C-1),127.5(C-10),126.6(C-6),116.6(C-9),113.6(C-5),112.4(C-3),111.5(C-7),107.7(C-2),103.8(C-1'),76.5(C-2'),74.6(C-5'),73.9(C-3'),70.5(C-4'),63.8(C-6'),21.1(C-8');HMBC 测得糖基上 6 位质子(δ 4.16,4.35)与酯羰基(δ 170.7)有远程相关,糖基上 1 位质子(δ 4.91)与 1 位碳(δ 146.8)有远程相关。综合上述信

息,确定该化合物结构为4,8-二羟基萘酚- β -D-(6'-乙酰氧基)吡喃葡萄糖苷,命名为山核桃酚。

化合物I:浅黄色粉末,¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆) δ :11.91(1H,s,OH-5),4.58(1H,d, J =11.6 Hz,H-3),5.05(1H,d, J =11.6 Hz,H-2),5.89(2H,dd, J =10.6,1.6 Hz,H-8,6),6.80(2H,d, J =8.4 Hz,H-3',5'),7.32(2H,d, J =8.4 Hz,H-2',6');¹³C-NMR(100 MHz) δ :197.8(C=O),166.7(C-7),163.2(C-5),162.5(C-9),157.6(C-4'),129.4(C-2',6'),127.5(C-1'),114.8(C-3',5'),100.3(C-10),95.9(C-6),94.9(C-8),82.8(C-2),71.3(C-3)。¹H-NMR和¹³C-NMR谱数据均与文献一致^[2],确定为双氢山柰素。

化合物II:黄色针状晶体,mp 154~155℃。¹H-NMR(400 MHz,CD₃COCD₃)数据与文献中数据一致^[3],鉴定为胡桃醌。

化合物IV:白色粉末。¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆)数据与文献一致^[4],确定为胡萝卜苷。

化合物V:¹H-NMR(400 MHz,CD₃COCD₃)数据与文献一致^[5],确定为山柰酚。

化合物VI:¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆) δ :9.84(1H,s,OH-8),9.33(1H,s,OH-4),7.55(1H,d, J =8.4 Hz,H-5),7.35(1H,dd, J =8.4,7.2 Hz,H-6),7.29(2H,s,H-2'',6''),7.11(1H,d, J =8.4 Hz,H-3),6.78(1H,d, J =7.2 Hz,H-7),6.47(1H,d, J =8.4 Hz,H-2),4.97(1H,d, J =5.6 Hz,H-1'),4.67(1H,br d, J =12.0 Hz,H-6'),4.32(1H,dd, J =12,7.6 Hz,H-6'),4.11(1H,m,H-5'),3.81(6H,s,3''-OCH₃,5''-OCH₃),2.51~3.68有糖基上的质子信号包含于水峰中。¹³C-NMR(100 MHz) δ :56.5(3'',5''-OCH₃),64.1(C-6'),70.42(C-4'),73.6(C-3'),74.5(C-5'),76.1(C-2'),103.5(C-1'),107.0(C-2),107.2(C-2'',6''),107.5(C-7),111.7(C-3),113.7(C-5),116.3(C-9),119.7(C-1'),127.0(C-6),127.3(C-10),140.8(C-4''),146.8(C-1),147.8(C-3'',5''),148.9(C-4),153.1(C-8),166.2(C-7'')^{。上述数据与文献一致^[6],确定为4,8-二羟基萘酚-1-O- β -D-[6'-O-(3'',5''-二甲氧基-4'-羟基苯甲酰基)]吡喃葡萄糖苷。}

化合物VII:¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆) δ :7.75(2H,d, J =8.4 Hz,H-2',6'),6.91(2H,d, J =8.4 Hz,H-3',5'),6.42(1H,d, J =1.6 Hz,H-8),6.22(1H,d, J =1.6 Hz,H-6),在0.79(3H,d, J =5.6 Hz,-CH₃)有鼠李糖基上的甲基特征峰,在 δ

2.3~5为糖基上的质子峰,12.65(1H,s,5-OH),10.89(1H,s,-OH),10.22(1H,s,-OH)。上述数据与文献一致^[7],确定为山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物VIII:¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆) δ :4.04(6H,s,OCH₃),7.53(2H,s,H-5,5'),10.77(2H,s,-OH);¹³C-NMR(400 MHz) δ :60.9(OCH₃),111.4(C-5,5'),111.6(C-1,1'),112.1(C-6,6'),140.1(C-3,3'),141.2(C-2,2'),152.1(C-4,4'),158.4(C-7,7')^{。HMBC}谱观察到H-5(5')与C-7(7'),C-4(4'),C-3(3'),C-6(6')远程相关,OCH₃上质子与C-3(3')远程相关。上述数据与文献一致^[8],确定为3,3'-二甲氧基鞣花酸。

化合物IX:¹H-NMR、¹³C-NMR数据和文献的柚皮素^[9]一致,确定为柚皮素。

化合物X:¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆)数据与文献一致^[7],鉴定为槲皮素。

化合物XI:棕色粉末。¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃),数据与文献对照一致^[3],确定为4,8-二羟基四氢萘醌,即reginolone。

化合物XII:深棕色粉末。¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆)数据与文献一致^[7],确定为槲皮素-3- α -L-鼠李糖苷。

化合物XIII:¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆)数据与文献一致^[9],确定为柚皮素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物XIV:红棕色固体。¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆) δ :6.74(1H,d, J =8.4 Hz,H-2),7.23(1H,d, J =8.4 Hz,H-3),7.31(1H,t, J =8.0 Hz,H-5),6.81(1H,d, J =8.0 Hz,H-7),7.58(1H,d, J =8.0 Hz,H-5),9.93(1H,s,-OH),9.40(1H,s,-OH),4.88(1H,d, J =7.2 Hz,Glc-1'),3.52(1H,m),3.17(1H,m),3.40(1H,m),3.33(1H,m),3.34(1H,m),3.76(1H,m)。以上数据与文献一致^[10],确定为4,8-二羟基萘酚-1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物XV:¹H-NMR(400 MHz,DMSO-d₆) δ :12.04(1H,s,-OH),8.12(1H,s,-OH),7.46(1H,d, J =8.8 Hz,H-6),7.34(2H,s,H-2'',6''),6.58(1H,d, J =8.8 Hz,H-7),5.27(1H,d, J =3.2 Hz,Glc-OH),5.20(1H,d, J =3.2 Hz,Glc-OH),4.87(1H,d, J =3.6 Hz,Glc-OH),4.76(1H,d, J =7.6 Hz,Glc-1'),4.70(1H,dd, J =12,2.0 Hz,H-6'),4.60(1H,br d, J =4 Hz,H-4),4.45(1H,dd, J =11.6,7.2 Hz,H-6'),3.01(1H,ddd, J =26.8,11.6,4.4 Hz,H-2),2.45(1H,dt, J =3.5,17.0 Hz,H-2),

2.18(1H,m,H-3);¹³C-NMR(100 MHz,DMSO-d₆)
 δ :206.4(C-1),166.5(C-7"),158.9(C-8),149.0(C-5),148.5(C-3",5"),142.0(C-4"),135.8(C-10),128.7(C-6),121.2(C-1"),118.1(C-7),115.8(C-9),108.3(C-2",6"),105.1(C-1'),77.8(C-3'),75.5(C-5'),75.3(C-2'),71.6(C-4'),64.8(C-4),60.8(C-6'),56.9(3",5"-OCH₃),33.5(C-2),30.6(C-3),上述数据与文献一致^[11],确定为4,5,8-三羟基- α -四氢萘醌-5-O- β -D-[6'-O-(3",5"-二甲氧基-4"-羟基苯甲酰基)]吡喃葡萄糖苷。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 第1版. 上海: 科学技术出版社, 1996.
- [2] 丁林生, 梁侨丽, 蕴艳芬. 枫木子黄酮类成分研究 [J]. 药学学报, 1997, 32(8): 600-602.
- [3] Richard M, Paul J. Nuclear magnetic resonance spectra of substituted naphthoquinones influence of substituents on tau-
- [4] 王敏杰, 王金兰, 张树军. 苦碟子根部化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2005, 21(4): 4-5.
- [5] 石建辉, 王金辉, 袁征, 等. 核桃楸皮的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(8): 501-504.
- [6] Joe Y, Son J. New naphthalenyl glucosides from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59: 159-160.
- [7] 叶冠, 范明松, 黄成钢. 茜草中的黄酮类化学成分的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2006, 37(6): 821-823.
- [8] 漆淑华, 吴大刚, 罗晓东. 桂林乌柏中的香豆素和鞣花酸类化合物 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(4): 297-299.
- [9] 任冬梅, 娄红祥, 季梅. 岩青兰化学成分的研究(I) [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(22): 1695-1696.
- [10] Min B, Nakamura N, Miyashiro H, et al. Inhibition of human immunodeficiency virus type 1 reverse transcriptase and ribonuclease H activities by constituents of *Juglans mandshurica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(2): 194-200.
- [11] Kim S, Lee K, Son J, et al. Cytotoxic compounds from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61: 643-645.

盾叶薯蓣鲜根茎中甾体皂苷的分离鉴定

杨如同¹, 徐德平², 唐世蓉¹, 潘福生¹, 赵爱明¹, 庞自洁^{1*}

(1. 江苏省中国科学院植物研究所(南京中山植物园), 江苏 南京 210014;

2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡, 214036)

摘要: 目的 研究盾叶薯蓣 *Dioscorea zingiberensis* 鲜根茎中的甾体皂苷成分, 寻找新的生物活性物质。方法 运用正相和反相 C₁₈ 硅胶柱色谱对其甾体皂苷成分进行分离, 用 IR、MS、NMR 等光谱方法进行结构鉴定。结果 从乙醇提取物中分离鉴定了 3 个甾体化合物, 分别为纤细皂苷(gracillin, I)、盾叶皂苷 A(zingiberenin A, II) 和 26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-3 β ,26-二醇-25(R)-呋甾烷-5,20(22)-双烯-3-O- $\{\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1→4)-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1→3)- β -D-吡喃葡萄糖基-(1→2)] $\}-\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(26-O- β -D-glucopyranosyl-3 β ,26-diol-25(R)-furosta-5,20(22)-dien-3-O- $\{\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→4)-[β -D-glucopyranosyl-(1→3)- β -D-glucopyranosyl-(1→2)] $\}-\beta$ -D-glucopyranoside, III)。结论 化合物 III 为一新化合物, 命名为盾叶皂苷 G(zingiberenin G)。

关键词: 盾叶薯蓣; 甾体皂苷; 盾叶皂苷 G

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)04-0493-04

Isolation and identification of steroidal saponins from fresh rhizome of *Dioscorea zingiberensis*

YANG Ru-tong¹, XU De-ping², TANG Shi-rong¹, PAN Fu-sheng¹, ZHAO Ai-ming¹, PANG Zi-jie¹

(1. Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China;

2. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Objective To study the steroidal saponins from the fresh rhizome of *Dioscorea zingiberensis* and search for new bioactive compounds. **Methods** The steroidal saponins were isolated by normal phase silica gel and RP-C₁₈ column chromatography. Their chemical structures were elucidated by IR, MS, and NMR methods. **Results** Three steroidal saponins were isolated from EtOH extract of the fresh rhizome of

收稿日期: 2007-08-25

基金项目: 江苏省发改委 2004 年度省级产业技术研究和开发资金资助。

* 通讯作者 庞自洁 Tel:(025)84443144(O) E-mail:Pang_zj@sina.com