

青钱柳叶的化学成分研究

崔保松, 李 帅*

中国医学科学院 北京协和医学院药物研究所, 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

摘要: 目的 研究我国特有植物青钱柳 *Cyclocarya paliurus* 的化学成分。方法 利用硅胶和葡聚糖凝胶等色谱技术进行分离纯化, 根据 NMR、MS 等波谱方法和理化性质鉴定化合物的结构。结果 从青钱柳叶具有调血脂活性部位中分离和鉴定了 12 个化合物, 分别为 pterocaryoside B (1)、青钱柳酸 B (2)、2 α -羟基乌苏酸 (3)、arjunolic acid (4)、乌苏酸 (5)、齐墩果酸 (6)、蒲公英萜醇 (7)、6, 9-dihydroxy-7-megastigmen-3-one (8)、loliolide (9)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (10)、山俞酸甘油单酯 (11)、 β -谷甾醇 (12)。结论 化合物 7~10 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 青钱柳; 调血脂活性; 青钱柳酸 B; loliolide; 山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)11-2132-05

Chemical constituents from leaves of *Cyclocarya paliurus*

CUI Bao-song, LI Shuai

State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents isolated from the leaves of *Cyclocarya paliurus*. **Methods** The chemical constituents from the leaves of *C. paliurus* were isolated and purified by chromatography on silica gel and Sephadex LH-20 columns. Their structures were identified on the basis of spectroscopic data and physicochemical properties. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as pterocaryoside B (1), cyclocaric acid B (2), 2 α -hydroxyursolic acid (3), arjunolic acid (4), ursolic acid (5), oleanolic acid (6), taraxerol (7), 6, 9-dihydroxy-7-megastigmen-3-one (8), loliolide (9), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside (10), behenic acid 1-propanetriol ester (11), and β -sitosterol (12). **Conclusion** Compounds 7—10 are isolated from the plants in *Cyclocarya Iljinskaja* for the first time.

Key words: *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja; regulating blood lipid activity; cyclocaric acid B; loliolide; kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside

青钱柳 *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja 为胡桃科 (Juglandaceae) 青钱柳属 *Cyclocarya* Iljinskaja 植物, 是我国特有的单种属植物。青钱柳是一种高大速生乔木, 广泛分布于江西、浙江、江苏、安徽、福建、台湾、湖北、四川、贵州、云南等地^[1]。据《中国中药资源志要》记载, 其树叶、树皮、树根均可入药, 性温, 味辛、微苦, 具有清热消肿、解毒、止痛功能, 可用于治疗顽癣。江西民间长期以来取其叶制茶作饮料, 因其味甜, 有清热解暑、降血压以及延年益寿等功效, 故又称甜茶、神茶^[2]。青钱柳的理化成分及保健药用功效研究始于 20 世纪 80 年代中期, 舒任庚等^[3-4]从青钱柳叶提取物中

分离得到 3 个具有天然甜味的新化合物; Edward 等^[5]从青钱柳中分离得到 2 个新的具有甜味的 3, 4 裂环达玛烷型三萜皂苷; Jiang 等^[6]从青钱柳叶中分离得到 2 个新的皂苷; 杨大坚等^[7]从青钱柳叶提取物中分离得到 1 个新的甜味皂苷; 钟瑞建等^[8-9]从青钱柳中分离得到 2 个新化合物, 青钱柳酸 A、青钱柳酸 B; 从其嫩叶分离并鉴定出的青钱柳苷 I 具有甜味, 是到目前为止世界上仅发现 40 余种具有甜味的天然化合物之一, 开发青钱柳中的青钱柳苷类天然甜味素, 更好地利用我国青钱柳这一特有资源, 具有重要价值。另外, 青钱柳中降血糖、降血压、调血脂的活性成分还有待进一步分离和筛选^[10]。

收稿日期: 2012-07-05

基金项目: 国家科技重大专项“面向新药发现的数字化中药化学成分库”(2011ZX09307-002-01)

作者简介: 崔保松 (1984—), 男, 北京人, 实习研究员, 主要从事天然药物化学及中药质量标准方面的工作。

Tel: (010)63164628 E-mail: bscui@imm.ac.cn

*通讯作者 李 帅 Tel: (010)63164628 Fax: (010)63017757 E-mail: lishuai@imm.ac.cn

日本学者 Hiroshi 等^[1]报道青钱柳提取物具有调血脂活性。经初步活性筛选发现青钱柳提取物中具有调血脂的活性部位,因此本实验对其活性部位进行化学成分研究,利用硅胶和葡聚糖凝胶色谱等方法进行分离纯化,根据 NMR、MS 等波谱方法和理化性质鉴定化合物的结构,从青钱柳具有调血脂活性部位分离和鉴定了 12 个化合物,分别鉴定为 pterocaryoside B (1)、青钱柳酸 B (cyclocaric acid B, 2)、2 α -羟基乌苏酸 (2 α -hydroxyursolic acid, 3)、arjunolic acid (4)、乌苏酸 (ursolic acid, 5)、齐墩果酸 (oleanolic acid, 6)、蒲公英萜醇 (taraxerol, 7)、6, 9-dihydroxy-7-megastigmen-3-one (6, 9-dihydroxy-7-megastigmen-3-one, 8)、loliolide (9)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷 (kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside, 10)、山俞酸甘油单酯 (behenic acid 1-propanetriol ester, 11)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 12)。其中化合物 7~10 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

XT4—100x 显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂); SYS—600 型、Inova 500 型核磁共振仪和 MP400 型核磁共振仪, ZAB 2F 型质谱仪均为安捷伦科技产品; CombiFlash TM XQ—16X 快速色谱分离仪为美国 Isco. Inc. 产品。柱色谱用硅胶 (200~300 目) 和薄层硅胶 GF254 均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为瑞典 Pharmacia 公司产品。提取溶剂为 95%乙醇, 其余溶剂及试剂为分析纯。

青钱柳叶 2001 年采自安徽祁门,经中国医学科学院药物研究所马林副研究员鉴定为胡桃科青钱柳 *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Ijinskaja 的叶,标本 (ZH02001) 保存于本所植物标本室。

2 提取与分离

青钱柳叶 1 kg 粉碎后,用 95%乙醇超声提取 3 次,每次 10 L,减压浓缩提取液,得浸膏 51 g。取浸膏 1 g,经快速色谱分离仪反相色谱柱分离,水-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱,得到 40 个组分,得到的组分经调血脂活性筛选,确定组分 31~32 具有调血脂活性。组分 31~32 与总浸膏进行薄层对照,发现组分 31~32 的化学成分在浸膏的中低极性部位,因此将浸膏 (40 g) 混悬于水中,用醋酸乙酯萃取 4 次,回收溶剂后得醋酸乙酯萃取物 19.1 g。取醋酸乙酯萃取物 19 g 用硅胶柱色谱分离,用氯仿-甲醇系统梯度洗脱,每流分收集 1 000 mL,共收集 96 个流分,利用 TLC 检识合并相似流分,得到 12

个部位 A~L。部位 D~J 经薄层检识与青钱柳调血脂活性部位 31、32 成分相同,因此重点对这 7 个部位的化学成分进行分离。

部位 D (2.4 g) 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮 (20:1 $\rightarrow$ 4:1) 梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1) 洗脱,得化合物 6 (20 mg)、7 (73 mg)、12 (19 mg); 部位 E (340 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1) 洗脱,得化合物 5 (23 mg); 部位 F (2.0 g) 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮 (10:1 $\rightarrow$ 4:1) 梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱分离,石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1) 洗脱,得化合物 8 (12 mg)、9 (9 mg)、11 (53 mg); 部位 G (1.2 g) 经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 20:1) 梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1) 洗脱,得化合物 3 (85 mg); 部位 H (750 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1) 洗脱,得化合物 1 (27 mg)、2 (30 mg); 部位 J (1.3 g) 经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 10:1) 梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1) 洗脱,得化合物 4 (36 mg)、10 (67 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色粉末 (甲醇), mp 138~140 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS m/z : 645 $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$, 621 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.72 (1H, dt, J = 15.9, 7.5 Hz, H-23), 5.64 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-24), 4.84 (1H, brs, H-28a), 4.74 (1H, brs, H-28b), 4.32 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-1'), 4.16 (1H, dt, J = 10.7, 4.8 Hz, H-12), 3.87 (1H, dd, J = 12.9, 1.5 Hz, H-5'a), 3.75 (1H, brs, H-4'), 3.52 (1H, m, H-5'b), 3.51 (1H, m, H-2'), 3.50 (1H, m, H-3'), 2.64 (1H, ddd, J = 12.6, 12.6, 4.8 Hz, H-2a), 2.46 (1H, ddd, J = 12.6, 4.2, 4.2 Hz, H-11a), 2.51 (1H, m, H-1a), 2.26 (1H, ddd, J = 12.6, 12.6, 2.4 Hz, H-2b), 2.18 (2H, m, H-22), 1.77 (3H, s, H-29), 1.54 (1H, m, H-1b), 1.24 (3H, s, H-27), 1.23 (3H, s, H-26), 1.15 (3H, s, H-21), 1.09 (3H, s, H-18), 1.06 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, s, H-30); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 38.3 (C-1), 30.2 (C-2), 177.7 (C-3), 149.0 (C-4), 49.8 (C-5), 25.5 (C-6), 31.6 (C-7), 40.4 (C-8), 40.8 (C-9), 41.4 (C-10), 33.1 (C-11), 74.9 (C-12), 44.8 (C-13), 51.3 (C-14), 35.4 (C-15), 25.7 (C-16), 52.3

(C-17), 20.4 (C-18), 16.8 (C-19), 74.6 (C-20), 27.0 (C-21), 45.0 (C-22), 123.0 (C-23), 142.5 (C-24), 70.2 (C-25), 30.5 (C-26), 30.4 (C-27), 113.8 (C-28), 24.1 (C-29), 16.9 (C-30), 100.0 (C-1'), 72.5 (C-2'), 73.9 (C-3'), 69.6 (C-4'), 67.2 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为 pterocaryoside B。

化合物 **2**: 无色粉末 (甲醇), mp 258~260 °C。EI-MS m/z : 486 $[M]^+$, 468 $[M-H_2O]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 5.46 (1H, brs, H-12), 4.58 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz, H-2), 4.14 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-23a), 3.73 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-23b), 2.81 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz, H-18), 1.34 (3H, s, H-30), 1.23 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, s, H-26), 1.09 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 46.1 (C-1), 72.8 (C-2), 213.2 (C-3), 52.4 (C-4), 47.4 (C-5), 18.0 (C-6), 33.2 (C-7), 39.6 (C-8), 46.8 (C-9), 39.7 (C-10), 23.7 (C-11), 123.2 (C-12), 144.1 (C-13), 42.3 (C-14), 28.3 (C-15), 25.8 (C-16), 43.8 (C-17), 42.5 (C-18), 45.2 (C-19), 30.9 (C-20), 34.2 (C-21), 32.9 (C-22), 65.9 (C-23), 13.8 (C-24), 18.1 (C-25), 15.7 (C-26), 26.0 (C-27), 180.2 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为青钱柳酸 B。

化合物 **3**: 无色粉末 (甲醇), mp 253~255 °C。EI-MS m/z : 472 $[M]^+$, 454 $[M-H_2O]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.94 (1H, brs, 28-COOH), 5.13 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-12), 4.36 (1H, brs, -OH), 4.25 (1H, brs, -OH), 3.41 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-2), 2.73 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 2.10 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-18), 1.04 (3H, s, H-27), 0.91 (6H, s, H-23, 25), 0.87 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-30), 0.81 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.74 (3H, s, H-24), 0.70 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 46.9 (C-1), 67.1 (C-2), 82.2 (C-3), 39.0 (与溶剂峰重叠, C-4), 54.7 (C-5), 18.0 (C-6), 32.8 (C-7), 40.0 (与溶剂峰重叠, C-8), 46.8 (C-9), 37.5 (C-10), 22.9 (C-11), 124.4 (C-12), 138.2 (C-13), 41.7 (C-14), 27.5 (C-15), 23.8 (C-16), 47.0 (C-17), 52.3 (C-18), 38.5 (C-19), 38.4 (C-20), 30.2 (C-21), 36.3 (C-22), 28.8 (C-23), 17.0 (C-24), 16.9 (C-25), 17.2 (C-26), 23.2 (C-27), 178.2 (C-28), 16.4 (C-29), 21.0 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **3** 为 2 α -羟基乌苏酸。

化合物 **4**: 无色粉末 (石油醚-氯仿-甲醇),

mp > 300 °C。ESI-MS m/z : 511 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.14 (1H, brs, H-12), 4.38 (1H, t, $J = 5.0$ Hz, -OH), 3.47 (1H, m, H-2), 3.28 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-23a), 3.16 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 3.02 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-23b), 2.73 (1H, dd, $J = 9.5, 3.5$ Hz, H-18), 1.09 (3H, s, H-27), 0.92 (3H, s, H-26), 0.91 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-29), 0.70 (3H, s, H-25), 0.53 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 46.8 (C-1), 67.4 (C-2), 75.5 (C-3), 42.5 (C-4), 46.9 (C-5), 17.4 (C-6), 32.1 (C-7), 39.9 (C-8), 46.0 (C-9), 38.4 (C-10), 22.6 (C-11), 121.4 (C-12), 143.9 (C-13), 41.4 (C-14), 27.4 (C-15), 23.0 (C-16), 45.6 (C-17), 40.8 (C-18), 45.4 (C-19), 30.4 (C-20), 33.3 (C-21), 31.9 (C-22), 63.9 (C-23), 13.8 (C-24), 17.0 (C-25), 16.7 (C-26), 25.7 (C-27), 178.3 (C-28), 32.8 (C-29), 23.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为 arjunolic acid。

化合物 **5**: 无色粉末 (氯仿-甲醇), mp 258~260 °C。EI-MS m/z : 456 $[M]^+$, 438 $[M-H_2O]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.92 (1H, brs, 28-COOH), 5.12 (1H, brs, H-12), 4.27 (1H, brs, -OH), 3.00 (1H, dd, $J = 10.0, 5.0$ Hz, H-3), 1.03 (3H, s, H-27), 0.90 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, s, H-24), 0.85 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-30), 0.80 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.74 (3H, s, H-26), 0.67 (3H, s, H-23); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 38.2 (C-1), 27.0 (C-2), 76.8 (C-3), 38.4 (C-4), 54.7 (C-5), 18.0 (C-6), 32.7 (C-7), 38.4 (C-8), 47.0 (C-9), 36.3 (C-10), 22.8 (C-11), 124.6 (C-12), 138.2 (C-13), 41.6 (C-14), 27.5 (C-15), 23.8 (C-16), 46.8 (C-17), 52.3 (C-18), 38.5 (C-19), 38.4 (C-20), 30.2 (C-21), 36.5 (C-22), 28.2 (C-23), 15.2 (C-24), 16.0 (C-25), 17.0 (C-26), 23.2 (C-27), 178.2 (C-28), 16.9 (C-29), 21.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为乌苏酸。

化合物 **6**: 无色粉末 (石油醚-氯仿-甲醇), mp > 300 °C。EI-MS m/z : 456 $[M]^+$, 438 $[M-H_2O]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.25 (1H, brs, H-12), 3.20 (1H, dd, $J = 10.0, 5.0$ Hz, H-3), 2.80 (1H, dd, $J = 10.0, 5.0$ Hz, H-18), 1.14 (3H, s, H-23), 0.99 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-26), 0.91 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, 30), 0.78 (3H, s, H-29), 0.76 (3H, s, H-25)。以上数据与文献报道一致^[14-15], 与齐墩果酸对照品共薄层, 多种溶剂系统展开, 其 R_f 值及显色行为一致,

故鉴定化合物 **6** 为齐墩果酸。

化合物 **7**: 无色针晶 (石油醚-氯仿-甲醇), mp 224~225 °C。EI-MS m/z : 426 $[M]^+$, 408 $[M-H_2O]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.54 (1H, dd, $J = 8.0, 3.0$ Hz, H-15), 3.20 (1H, dd, $J = 11.0, 4.0$ Hz, H-3), 2.04 (1H, dt, $J = 13.0, 3.5$ Hz, H-16b), 1.92 (1H, dd, $J = 15.0, 3.0$ Hz, H-16a), 1.09 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-28), 0.93 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-27), 0.91 (3H, s, H-30), 0.82 (3H, s, H-28), 0.80 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.7 (C-1), 27.1 (C-2), 79.1 (C-3), 38.8 (C-4), 55.5 (C-5), 18.8 (C-6), 41.3 (C-7), 39.0 (C-8), 49.3 (C-9), 38.0 (C-10), 17.5 (C-11), 33.7 (C-12), 37.6 (C-13), 158.1 (C-14), 116.9 (C-15), 37.7 (C-16), 35.8 (C-17), 48.7 (C-18), 36.7 (C-19), 28.8 (C-20), 33.1 (C-21), 35.1 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 15.4 (C-25), 25.9 (C-26), 21.3 (C-27), 29.8 (C-28), 33.3 (C-29), 29.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为蒲公英萜醇。

化合物 **8**: 无色油状物。EI-MS m/z : 226 $[M]^+$, 208 $[M-H_2O]^+$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 5.83 (1H, dd, $J = 16.0, 6.0$ Hz, H-8), 5.70 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 4.42~4.44 (1H, m, H-9), 2.83 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-2a), 1.91 (1H, dd, $J = 13.6, 2.0$ Hz, H-2b), 2.41 (1H, dd, $J = 13.0, 13.0$ Hz, H-4a), 2.18~2.22 (1H, m, H-4b), 2.24~2.28 (1H, m, H-5), 0.96 (3H, s, H-11), 0.94 (3H, s, H-12), 1.32 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-10), 0.87 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 42.8 (C-1), 51.7 (C-2), 211.5 (C-3), 45.4 (C-4), 36.6 (C-5), 77.2 (C-6, 与溶剂峰重叠), 132.1 (C-7), 135.4 (C-8), 68.6 (C-9), 24.2 (C-10), 24.7 (C-11), 24.6 (C-12), 16.1 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为 6, 9-dihydroxy-7-megastigmen-3-one。

化合物 **9**: 无色针晶 (氯仿)。EI-MS m/z : 196 $[M]^+$, 178 $[M-H_2O]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.69 (1H, s, H-7), 4.33 (1H, m, H-3), 1.53 (1H, dd, $J = 14.5, 3.5$ Hz, H-2a), 2.46 (1H, ddd, $J = 14.5, 2.5, 2.5$ Hz, H-2b), 1.98 (1H, ddd, $J = 14.5, 2.5, 2.5$ Hz, H-4a), 1.77 (1H, dd, $J = 14.5, 3.5$ Hz, H-4b), 1.78 (3H, s, H-9), 1.47 (3H, s, H-11), 1.27 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.9 (C-1), 47.3 (C-2), 66.8 (C-3), 45.6 (C-4), 86.6 (C-5), 182.4 (C-6), 112.9

(C-7), 171.8 (C-8), 30.6 (C-9), 26.5 (C-10), 27.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 loliolide。

化合物 **10**: 黄色粉末。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.70 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.32 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1''), 6.31 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.14 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 0.86 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 159.27 (C-2), 136.2 (C-3), 179.6 (C-4), 163.2 (C-5), 99.8 (C-6), 165.8 (C-7), 94.7 (C-8), 158.5 (C-9), 105.9 (C-10), 122.6 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 103.5 (C-1''), 72.1 (C-2''), 72.0 (C-3''), 73.2 (C-4''), 71.9 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为山奈酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **11**: 无色粉末。EI-MS m/z : 442 $[M]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.21 (1H, dd, $J = 11.5, 4.5$ Hz, H-1a), 4.15 (1H, dd, $J = 11.5, 6.0$ Hz, H-1b), 3.93 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, dd, $J = 11.5, 4.0$ Hz, H-3a), 3.60 (1H, dd, $J = 11.5, 5.5$ Hz, H-3b), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 1.63 (2H, m, H-3'), 1.27~1.30 (40H, m, $20 \times -CH_2$), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-16')。综合以上数据和文献报道^[20], 鉴定化合物 **11** 为山俞酸甘油单酯。

化合物 **12**: 无色针晶 (石油醚-氯仿-甲醇), mp 147~148 °C。其 MS、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与 β -谷甾醇对照品一致, 与 β -谷甾醇对照品共薄层, 多种溶剂系统展开, 薄层色谱的 R_f 值及显色一致, 故鉴定化合物 **12** 为 β -谷甾醇。

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] 中国药材公司. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 舒任庚, 徐昌瑞, 黎莲娘. 青钱柳甜味成分的研究 [J]. 药学报, 1995, 30(10): 757-761.
- [4] Shu R G, Xu C R, Li L N, *et al.* Cyclocariosides II and III: two secodammarane triterpenoid saponins from *Cyclocarya paliurus* [J]. *Planta Med*, 1995, 61(6): 551-553.
- [5] Edward J K, Cai L N, Long L N, *et al.* Novel highly sweet secodammarane glycosides from *Pterocarya paliurus* [J]. *J Agric Food Chem*, 1995, 43(2): 2602-2607.
- [6] Jiang Z Y, Zhang X M, Zhou J, *et al.* Two new triterpenoid glycosides from *Cyclocarya paliurus* [J]. *J*

- Asian Nat Prod Res*, 2006, 8(1/2): 93-98.
- [7] 杨大坚, 钟炽昌, 谢昭明. 甜茶树甜味成分研究 [J]. 药学学报, 1992, 27(11): 841-844.
- [8] 钟瑞建, 舒任庚, 倪小兰, 等. 青钱柳酸 A 的结构研究 [J]. 药学学报, 1996, 31(5): 398-400.
- [9] 钟瑞建, 高幼衡, 徐昌瑞, 等. 青钱柳中五环三萜成分的研究 [J]. 中草药, 1996, 27(7): 387-388.
- [10] 李俊, 陆园园, 李甫. 青钱柳的研究进展 [J]. 江西中医学院学报, 2006, 18(2): 76-77.
- [11] Hiroshi K, Sumio A, Hiroshi S, *et al.* Hypolipemic effect of *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja in lipid-loaded mice [J]. *Biol Pharm Bull*, 2003, 26(3): 383-385.
- [12] Hisashi K, Haruo O. Configurational studies on hydroxy groups at C-2, 3 and 23 or 24 of oleanene and ursine-type triterpenes by NMR spectroscopy [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(6): 1703-1710.
- [13] Jyotirmoy G, Joydeep D, Prasenjit M, *et al.* Arjunolic acid, a triterpenoid saponin, prevents acetaminophen (APAP)-induced liver and hepatocyte injury via the inhibition of APAP bioactivation and JNK-mediated mitochondrial protection [J]. *Free Radic Biol Med*, 2010, 48(4): 535-553.
- [14] Werner S, Nebojsa S, Robert W, *et al.* Complete assignments of ^1H and ^{13}C NMR resonances of oleanolic acid, 18 α -oleanolic acid, ursolic acid and their 11-oxo derivative [J]. *Magn Reson Chem*, 2003, 41(8): 636-638.
- [15] Yanyan B, Tao S, Minghui M, *et al.* A novel screening model for the molecular drug for diabetes and obesity based on tyrosine phosphatase Shp2 [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2011, 21(2): 874-878.
- [16] 石妍, 李帅, 李红玉, 等. 翻白叶树根化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(13): 17-20.
- [17] Gonzlez A G, Guillermo J A, Ravelo A G, *et al.* 4, 5-Dihydroblumenol, a new nor-isoprenoid from *Perrottetia multiflora* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(3): 400-402.
- [18] Naomasa O, Katsutoshi S, Mitsuru N, *et al.* Immunosuppressive activity of monoterpene from *Eucommia ulmoides* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(1): 281-282.
- [19] Mourad K. Acylated and non-acylated kaempferol monoglycosides from *Platanus acerifolia* buds [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2295-2297.
- [20] 袁瑾, 胡旺云. 3'-长直链饱和羧酸甘油酯的 ^{13}C , ^1H NMR 的研究 [J]. 波谱学杂志, 1993, 10(2): 185-188.