

青龙衣正丁醇部位化学成分研究

杨炳友¹, 蒋艳秋¹, 孟颖¹, 刘雨新¹, 刘兆熙¹, 肖洪彬², 王晓丽³, 周媛媛^{1*}

1. 黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040

2. 黑龙江中医药大学 实验中心, 黑龙江 哈尔滨 150040

3. 黑龙江中医药大学成人教育学院, 黑龙江 哈尔滨 150040

摘要: 目的 研究青龙衣(核桃楸 *Juglans mandshurica* 的未成熟的外果皮)正丁醇部位的化学成分。方法 采用正、反相硅胶柱色谱, Sephadex LH-20, 高效液相制备色谱等方法进行分离纯化, 并通过波谱数据分析鉴定化合物的结构。结果 从青龙衣正丁醇提取部位中分离得到14个化合物, 分别鉴定为5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯(1)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸丁酯(2)、香草酸-4-*O*-β-*D*-(6'-*O*-没食子酰基)葡萄糖苷(3)、4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(4)、4,5,8-三羟基-α-萘酮-5-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(5)、1,4,8-三羟基萘-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(6)、1,4,5-三羟基萘-1,4-二-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(7)、山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(8)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(9)、槲皮苷(10)、杨梅苷(11)、阿福豆苷(12)、金丝桃苷(13)、胡萝卜苷(14)。结论 化合物1~4为首次从胡桃属植物中分离得到, 化合物5、8~12为首次从青龙衣中分离得到。

关键词: 青龙衣; 5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯; 3,5-二咖啡酰基奎宁酸丁酯; 香草酸-4-*O*-β-*D*-(6'-*O*-没食子酰基)葡萄糖苷; 槲皮苷
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)04-0481-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.04.004

Studies on chemical constituents in *n*-butanol extracts from epicarp of green fruit of *Juglans mandshurica*

YANG Bing-you¹, JIANG Yan-qi¹, MENG Ying¹, LIU Yu-xin¹, LIU Zhao-xi¹, XIAO Hong-bin², WANG Xiao-li³, ZHOU Yuan-yuan¹

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

2. Experimental Center, Heilongjiang University of Traditional Chinese Medicine, Harbin 150040, China

3. College of adult education, Heilongjiang University of Traditional Chinese medicine, Harbin 150040, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in *n*-butanol extracts from the epicarp of green fruits of *Juglans mandshurica*.

Methods The compounds were isolated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 columns, high preparative performance liquid chromatography, etc. And their structures were identified by spectral analysis. **Results** Fourteen compounds were obtained and identified as 5-*O*-caffeoyl quinic acid butyl ester (1), 3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid butyl ester (2), vanillic acid-4-*O*-β-*D*-(6'-*O*-galloyl) glucopyranoside (3), 4-hydroxy-2,6-dimethoxyphenol-1-*O*-β-*D*-glucopyranoside (4), 4,5,8-trihydroxy-α-tetralone-5-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), 1,4,8-trihydroxynaphthalene-1-*O*-β-*D*-glucopyranoside (6), 1,4,5-trihydroxynaphthalene-1,4-di-*O*-β-*D*-glucopyranoside (7), kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (8), quercetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (9), quercitrin (10), myricitrin (11), afzelin (12), hyperin (13), and daucosterol (14). **Conclusion** Compounds 1—4 are isolated from the plants of *Juglans* L. for the first time, Compounds 5, 8—12 are isolated from the epicarps of *J. mandshurica* for the first time.

Key words: epicarps of *Juglans mandshurica* Maxim.; 5-*O*-caffeoyl quinic acid butyl ester; 3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid butyl ester; 4-hydroxy-2,6-dimethoxyphenol-1-*O*-β-*D*-glucopyranoside; quercitrin

收稿日期: 2014-12-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81202890); 中国博士后特别资助(2014T70374); 中国博士后面上资助(一等)(2013M530164); 黑龙江省博士后基金(LBH-Z13195); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12541818); 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(B2011103); 黑龙江中医药大学优秀创新人才支持项目(051248)

作者简介: 杨炳友(1970—), 教授, 理学博士, 从事中药质量评价及新药开发。Tel: 13836196700 E-mail: ybywater@163.com

***通信作者** 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医学博士流动站工作。

Tel: 18724628165 E-mail: zhouyuanyuan1998@163.com

青龙衣为胡桃科(Juglandaceae)胡桃属 *Juglans* L. 植物核桃楸 *Juglans mandshurica* Maxim. 的未成熟的外果皮。该药用部位一般每年8月上旬采摘,剥下果皮,晒干或阴干。青龙衣古代用药多取其解毒、祛风、疗癣、止痛等功效^[1],现代药学工作者不断深入研究发现其具有更多的药用价值如治疗白癜风、顽癣等皮肤疾患,具有显著抗肿瘤效果(尤其对胃癌、肝癌临床已取得了比较满意的疗效)^[2]。目前对青龙衣化学成分的研究多集中在醋酸乙酯提取部位和氯仿提取部位,研究最多的成分类型为萜醌类成分,还有三萜和二芳基庚烷类成分报道;但是对于极性较大的提取部位成分研究很少,如正丁醇部位成分分离情况尚不明确。为了进一步挖掘并丰富青龙衣的药效物质基础,本实验对其正丁醇部位进行分离纯化和结构鉴定,共得到14个化合物,分别为5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯(5-*O*-caffeoylquinic acid butyl ester, **1**)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸丁酯(3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid butyl ester, **2**)、香草酸-4-*O*-β-*D*-(6'-*O*-没食子酰基)葡萄糖苷[vanillic acid-4-*O*-β-*D*-(6'-*O*-galloyl) glucopyranoside, **3**]、4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(4-hydroxy-2,6-dimethoxyphenol-1-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **4**)、4,5,8-三羟基-α-萘酮-5-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(4,5,8-trihydroxy-α-tetralone-5-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **5**)、1,4,8-三羟基萘-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(1,4,8-trihydroxynaphthalene-1-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **6**)、1,4,5-三羟基萘-1,4-二-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(1,4,5-trihydroxynaphthalene-1,4-di-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **7**)、山奈酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **8**)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(quercetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **9**)、槲皮苷(quercitrin, **10**)、杨梅苷(myricitrin, **11**)、阿福豆苷(afzelin, **12**)、金丝桃苷(hyperin, **13**)、胡萝卜苷(daucosterol, **14**)。其中化合物**1**~**4**为首次从胡桃属植物中分离得到,化合物**5**、**8**~**12**为首次从青龙衣中分离得到。

1 仪器与材料

MS-2010型质谱仪和Finnigan LCQ Advantage MAX质谱仪(美国Thermo公司);Bruker AV-400型超导核磁共振仪(Bruker公司);Varian制备型高效液相色谱仪(美国Varian公司);N-1100型旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司);Sephadex LH-20(Pharmacia公司);柱色谱硅胶(80~100、

200~300目)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2013年8月采集自吉林长白山区,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. 的未成熟的外果皮。

2 提取与分离

将青龙衣干品药材8 kg粉碎,用95%乙醇回流提取3次,减压回收溶剂至无醇味。用适量蒸馏水混悬,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到正丁醇部位浸膏168 g。通过硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(100:0、100:10、100:20、80:20、70:30、50:50、10:100、0:100)梯度洗脱,合并得到5个馏份Fr. A~E。Fr. B再经硅胶色谱分离,氯仿-甲醇(15:1)洗脱部分经聚酰胺(50%乙醇洗脱),结合制备色谱分离得到化合物**8**(18 mg)、**10**(15 mg)、**11**(14 mg)、**13**(25 mg);Fr. B氯仿-甲醇(10:1)洗脱部分经制备色谱分离得到化合物**9**(12 mg)、**12**(16 mg)。馏份Fr. C经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(100:0、95:5、90:10、80:20、70:30、50:50、0:100)梯度洗脱,再经ODS、Sephadex LH-20、制备HPLC等手段,分离纯化得到化合物**1**(20 mg)、**2**(17 mg)、**4**(12 mg)、**5**(18 mg)、**6**(16 mg)、**7**(22 mg),Fr. D经ODS及Sephadex LH-20洗脱,析出结晶得到化合物**3**(20 mg)、**14**(24 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:淡黄色柱状结晶(甲醇),ESI-MS m/z : 409 $[M-H]^-$,推测相对分子质量为410。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.82 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-11), 1.23 (2H, m, H-10), 1.51 (2H, m, H-9), 1.76 (1H, dd, $J = 12.4, 9.6$ Hz, H-6a), 1.90 (1H, dd, $J = 13.0, 2.5$ Hz, H-2a), 2.13 (1H, m, H-6b), 2.14 (1H, m, H-2b), 3.59 (1H, dd, $J = 5.6, 2.6$ Hz, H-4), 3.90 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-8), 4.02 (1H, m, H-5), 5.02 (1H, m, H-3), 6.13 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8'), 6.99 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-9'), 7.01 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 7.36 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 14.3 (C-11), 19.0 (C-10), 30.9 (C-9), 36.0 (C-2), 38.1 (C-6), 64.9 (C-8), 67.2 (C-4), 70.2 (C-3), 71.8 (C-5), 73.4 (C-1), 114.9 (C-2'), 115.3 (C-5'), 116.6 (C-8'),

122.3 (C-9'), 126.1 (C-4'), 146.0 (C-7'), 146.5 (C-3'), 149.6 (C-6'), 165.8 (C-1'), 174.0 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为 5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯。

化合物 **2**: 黄绿色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 515 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 516。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 0.82 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-11), 1.29 (1H, m, H-10), 1.58 (1H, m, H-9), 2.27~2.03 (4H, m, H-2, 6), 3.90 (1H, dd, $J = 3.2, 6.0$ Hz, H-4), 4.00 (2H, m, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2''), 6.28 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-2'), 6.71 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-8'), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8''), 6.92 (2H, dd, $J = 2.0, 8.6$ Hz, H-9', 9''), 6.99 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5''), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 7.50 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3''), 7.59 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 14.1 (C-11), 20.2 (C-10), 31.4 (C-9), 35.7 (C-2), 36.6 (C-6), 66.4 (C-5), 66.5 (C-8), 69.7 (C-4), 72.0 (C-3), 72.3 (C-1), 114.6 (C-2'), 115.0 (C-2''), 115.0 (C-5'), 115.3 (C-5''), 116.3 (C-8''), 116.5 (C-8'), 123.0 (C-9'), 123.1 (C-9''), 127.6 (C-4''), 127.9 (C-4'), 146.6 (C-6''), 146.7 (C-6'), 147.1 (C-3'), 147.3 (C-3''), 149.4 (C-7'), 149.6 (C-7''), 167.9 (C-1'), 168.4 (C-1''), 175.1 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为 3,5-二咖啡酰奎宁酸丁酯。

化合物 **3**: 无色针状结晶 (甲醇), Molish 反应显阳性。ESI-MS m/z : 481 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 482。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 4.27 (1H, dd, $J = 11.8, 6.0$ Hz, H-6'a), 4.38 (1H, dd, $J = 11.8, 1.5$ Hz, H-6'b), 5.10 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, Glc-H-1'), 6.96 (1H, s, H-3''), 6.97 (1H, s, H-7''), 7.14 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.44 (1H, brs, H-2), 7.47 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 55.4 (3-OCH₃), 63.3 (C-6'), 69.8 (C-4'), 73.2 (C-2'), 73.8 (C-5'), 76.9 (C-3'), 99.8 (C-1'), 108.5 (C-3''), 108.8 (C-7''), 112.6 (C-1), 114.0 (C-5), 119.5 (C-2''), 123.1 (C-2), 124.4 (C-6), 138.9 (C-5''), 145.6 (C-4''), 145.8 (C-6''), 148.5 (C-3), 149.9 (C-4), 165.7 (C-1''), 167.3 (1-COOH)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为香草酸-4-*O*- β -*D*-(6'-*O*-没食子酰基) 葡萄糖苷。

化合物 **4**: 无色针状结晶 (甲醇), Molish 反应显阳性。ESI-MS m/z : 483 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 484。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.68

(6H, s, 3, 5-OCH₃), 6.02 (2H, s, H-3, 5), 4.58 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1'), 3.10~4.00 为 β -*D*-吡喃葡萄糖上除端基外其他质子; ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 56.1 (2, 6-OCH₃), 61.1 (C-6'), 70.0 (C-4'), 74.3 (C-2'), 76.4 (C-5'), 76.9 (C-3'), 93.4 (C-3, 5), 103.5 (C-1'), 127.2 (C-1), 153.0 (C-2, 6), 153.6 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-1-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 淡黄色粉末 (甲醇), Molish 反应显阳性。ESI-MS m/z : 355 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 356。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.15 (2H, m, H-3), 2.46 (H, m, H-2a), 2.98 (H, m, H-2b), 3.48 (1H, m, H-6'a), 3.73 (1H, m, H-6'b), 4.71 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1'), 5.37 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-4), 6.88 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-7), 7.45 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 12.1 (1H, s, 8-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 28.6 (C-3), 32.1 (C-2), 58.6 (C-4), 60.8 (C-6'), 69.9 (C-4'), 73.7 (C-2'), 76.2 (C-5'), 77.3 (C-3'), 102.8 (C-1'), 114.4 (C-8a), 117.2 (C-7), 127.5 (C-6), 134.3 (C-4a), 147.1 (C-5), 156.8 (C-8), 205.0 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **5** 为 4,5,8-三羟基- α -萘酮-5-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应显阳性。ESI-MS m/z : 337 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 338。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 3.10~4.00 为 β -*D*-吡喃葡萄糖上除端基外其他质子, 4.99 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'), 6.71 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2), 6.80 (1H, dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, H-6), 7.22 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3), 7.27 (1H, dd, $J = 8.6, 7.8$ Hz, H-7), 7.62 (1H, dd, $J = 8.6, 1.1$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 62.5 (C-6'), 71.0 (C-4'), 75.5 (C-2'), 78.0 (C-3'), 78.6 (C-5'), 105.1 (C-1'), 108.2 (C-2), 112.6 (C-6), 113.2 (C-3), 114.5 (C-8), 118.0 (C-10), 127.3 (C-7), 129.2 (C-9), 148.5 (C-4), 150.9 (C-1), 154.5 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 1,4,8-三羟基萘-1-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应显阳性。ESI-MS m/z : 499 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 500。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 3.42 (1H, m, H-5'), 3.45 (1H, m, H-4'), 3.46 (1H, m, H-4''), 3.48 (1H, m, H-5''), 3.50 (1H, m, H-3''), 3.50 (1H, m, H-3'), 3.60 (1H, m, H-2''), 3.61 (1H, m, H-2'), 3.70

(1H, dd, $J = 11.6, 6.0$ Hz, H-6'a), 3.74 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, H-6'a), 3.90 (1H, brd, $J = 11.6$ Hz, H-6'b), 3.92 (1H, brd, $J = 12.2$ Hz, H-6'b), 5.01 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1'), 5.03 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1''), 6.84 (1H, dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, H-6), 7.09 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2), 7.29 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3), 7.35 (1H, dd, $J = 8.8, 8.0$ Hz, H-7), 7.85 (1H, dd, $J = 8.8, 1.2$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 62.5 (C-6', 6''), 71.8 (C-4', 4''), 75.2 (C-2', 2''), 78.3 (C-3', 3''), 78.6 (C-5'), 78.7 (C-5''), 103.3 (C-1'), 105.3 (C-1''), 110.9 (C-2), 112.1 (C-3), 112.6 (C-6), 114.7 (C-8), 117.2 (C-10), 128.2 (C-7), 130.1 (C-9), 150.6 (C-1), 150.9 (C-4), 155.1 (C-5)。经与文献对照^[8], 鉴定化合物 **7** 为 1,4,5-三羟基萘-1,4-二- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Mg-HCl 反应和 Molish 反应均显阳性。ESI-MS m/z : 471 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 推测相对分子质量为 448。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 5.46 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1''), 6.19 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 6.42 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 12.62 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 70.1 (C-6''), 70.3 (C-4''), 74.0 (C-2''), 76.4 (C-5''), 77.9 (C-3''), 94.2 (C-8), 99.2 (C-6), 101.0 (C-1''), 103.8 (C-10), 115.4 (C-3', 5'), 121.3 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 133.0 (C-3), 156.1 (C-2), 156.9 (C-9), 160.2 (C-4'), 161.0 (C-5), 165.1 (C-7), 177.3 (C-4)。经与文献对照^[9], 鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末, Mg-HCl 反应和 Molish 反应均显阳性。ESI-MS m/z : 487 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 推测相对分子质量为 464。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 5.48 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, glc H-1''), 3.10~4.00 为 β -D-吡喃葡萄糖上除端基外其他质子, 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.79 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 7.55 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz, H-6'), 9.21 (1H, s, 3'-OH), 9.58 (1H, s, 4'-OH), 10.80 (1H, brs, 7-OH), 12.60 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 60.6 (C-6''), 69.0 (C-4''), 73.6 (C-2''), 76.1 (C-3''), 77.2 (C-5''), 92.6 (C-8), 98.0 (C-6), 100.1 (C-1''), 103.2 (C-10), 114.4 (C-5'), 115.5 (C-2'), 120.3 (C-1'), 121.3 (C-6'), 132.7 (C-3), 144.1 (C-3'), 148.0 (C-4'),

155.5 (C-2), 155.7 (C-9), 160.6 (C-5), 163.4 (C-7), 177.0 (C-4)。经与文献对照^[10], 鉴定化合物 **9** 为槲皮素-3- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), Mg-HCl 反应和 Molish 试验均显阳性。ESI-MS m/z : 471 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 推测相对分子质量为 448。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 0.81 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''), 3.10~4.00 为鼠李糖上除端基外其他连氧质子, 5.25 (1H, s, Rha-H-1''), 6.22 (1H, s, H-6), 6.36 (1H, s, H-8), 6.88 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 7.25 (1H, dd, $J = 2.0, 8.6$ Hz, H-6'), 7.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 12.60 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 17.8 (C-6''), 70.0 (C-2''), 70.4 (C-5''), 70.5 (C-3''), 71.0 (C-4''), 93.9 (C-8), 99.0 (C-6), 101.9 (C-1''), 104.4 (C-10), 115.7 (C-2'), 115.9 (C-5'), 120.8 (C-6'), 121.5 (C-1'), 134.0 (C-3), 145.6 (C-3'), 148.5 (C-4'), 156.0 (C-2), 157.3 (C-9), 161.4 (C-5), 164.8 (C-7), 178.0 (C-4)。经与文献对照^[11], 鉴定化合物 **10** 为槲皮苷。

化合物 **11**: 黄色簇状结晶 (甲醇)。HCl-Mg 反应和 Molish 反应均显阳性。ESI-MS m/z : 487 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 推测相对分子质量为 464。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 0.88 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6''), 3.1~4.0 为鼠李糖上除端基外其他连氧质子, 5.23 (1H, brs, Rha-H-1''), 6.22 (1H, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.39 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.88 (2H, s, H-2', 6'), 12.62 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 18.0 (C-6''), 70.5 (C-5''), 70.8 (C-2''), 71.1 (C-3''), 71.7 (C-4''), 94.0 (C-8), 99.1 (C-6), 102.5 (C-1''), 104.4 (C-10), 108.2 (C-2', 6'), 121.1 (C-1'), 134.5 (C-3), 136.8 (C-4'), 146.2 (C-3', 5'), 156.8 (C-2), 158.0 (C-9), 161.9 (C-5), 164.7 (C-7), 178.2 (C-4)。经与文献对照^[12], 鉴定化合物 **11** 为杨梅苷。

化合物 **12**: 黄色粉末, HCl-Mg 反应和 Molish 反应均显阳性。ESI-MS m/z : 463 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 推测相对分子质量为 432。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 0.86 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6''), 5.34 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, Rha-H-1''), 6.23 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.74 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 12.60 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 17.8 (C-6''), 70.0 (C-5''), 70.4 (C-2''), 70.7 (C-3''), 70.9 (C-4''), 94.0 (C-8), 98.6 (C-6), 101.8 (C-1''), 104.0

(C-10), 115.2 (C-3', 5'), 121.0 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 134.5 (C-3), 156.6 (C-2), 157.0 (C-9), 160.2 (C-4'), 161.5 (C-5), 164.0 (C-7), 178.0 (C-4)。经与文献对照^[13], 鉴定化合物 **12** 为阿福豆苷。

化合物 **13**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性。¹H-NMR (400 Hz, DMSO-*d*₆) δ : 4.89 (1H, brs, Gal-OH), 5.34 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Gal-H-1''), 6.16 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 60.5 (C-6''), 67.9 (C-4''), 71.0 (C-2''), 73.6 (C-3''), 75.8 (C-5''), 93.8 (C-8), 98.4 (C-6), 101.4 (C-1''), 103.7 (C-10), 115.1 (C-5'), 115.8 (C-2'), 121.1 (C-1'), 121.9 (C-6'), 133.8 (C-3), 144.6 (C-3'), 148.8 (C-4'), 156.2 (C-2), 156.6 (C-9), 161.2 (C-5), 164.4 (C-7), 177.4 (C-4)。经与文献对照^[14], 鉴定化合物 **13** 为金丝桃苷。

化合物 **14**: 白色结晶 (甲醇), Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 575 [M-H]⁻, 推测相对分子质量为 576。¹H-NMR (400 Hz, DMSO-*d*₆) δ : 0.65 (3H, s, H-18), 0.80 (6H, m, H-26, 27), 0.83 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-29), 0.90 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-21), 0.96 (3H, s, H-19)。该化合物的 ¹³C-NMR 谱数据与葡萄糖已知对照品进行薄层检测具有相同的 R_f 值。经与文献对照^[15], 鉴定化合物 **14** 为胡萝卜苷。

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] Rumbero-Sanchez A, Vazquez P. Quinic acid esters from *Isertia haenkeana* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(1): 311-313.
- [4] Peng L Y, Mei S X, Jiang B, et al. Constituents from *Lonicera japonica* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(6): 713-715.
- [5] 石建辉. 核桃楸皮化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2006.
- [6] 王蒙蒙, 李 帅, 罗光明, 等. 翻白叶树根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(9): 1699-1703.
- [7] Son J K. Isolation and structure determination of a new tetralone glucoside from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. *Arch Pharm Res*, 1995, 18(3): 203-205.
- [8] Liu L J, Li W, Koike K, et al. Two new naphthalenyl glucosides and a new phenylbutyric acid glucoside from the fruit of *Juglans mandshurica* [J]. *Heterocycles*, 2004, 63(6): 1429-1436.
- [9] 潘春媛, 尤海丹, 贺 杰, 等. 火绒草正丁醇层化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(6): 436-439.
- [10] 夏新中, 周思祥, 屠鹏飞, 等. 细梗胡枝子化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(9): 1374-1376.
- [11] 魏 伟, 范春林, 王贵阳, 等. 广王不留行的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 615-620.
- [12] 李国成, 陈楚雄, 罗嘉玲, 等. 杨梅叶降血糖有效部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 863-865.
- [13] 崔 莹. 盘龙七化学成分的研究 (I) [J]. 中成药, 2011, 33(9): 1546-1549.
- [14] 颜朦朦, 肖世基, 丁立生, 等. 北栽秧花化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 314-317.
- [15] 徐瑞兰, 师彦平. 刘寄奴的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(11): 1521-1525.