

漾濞泡核桃青皮化学成分的研究

李冬梅*, 彭友伦, 刘光明

大理学院药学与化学学院, 云南 大理 671000

摘要: 目的 研究漾濞泡核桃 *Juglans sigillata* 青皮的化学成分。方法 采用萃取、硅胶、RP-18、MCI 等柱色谱方法对漾濞泡核桃青皮的化学成分进行分离纯化, 并运用现代波谱技术 (MS、 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR) 对所分离的化合物进行结构鉴定。结果 从漾濞泡核桃青皮中共分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为芥子醛 (1)、顺- Δ^{10} -二十碳烯酸 (2)、5 α ,8 α -表二氧麦角甾-6,22E-二烯-3 β -醇 (3)、5,8-二羟基-4-甲氧基- α -四氢萘醌 (4)、核桃酮 (5)、4,5-二羟基- α -四氢萘醌 (6)、4,5,8-三羟基- α -四氢萘醌 (7)、5-羟基-4-甲氧基- α -四氢萘醌 (8)、5-羟基-2-甲氧基-1,4-萘醌 (9)、柚皮素 (10) 和 β -谷甾醇 (11)。结论 从漾濞泡核桃青皮中分离得到 11 个化合物, 其中化合物 1~2 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 漾濞泡核桃; 胡桃属; 青皮; 芥子醛; 顺- Δ^{10} -二十碳烯酸; 4,5-二羟基- α -四氢萘醌; 5-羟基-2-甲氧基-1,4-萘醌

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2015)07-0962-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.07.005

Study on chemical constituents from green husk of *Juglans sigillata*

LI Dong-mei, PENG You-lun, LIU Guang-ming

College of Pharmacy and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the green husk of *Juglans sigillata*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel, RP-18, MCI column chromatographies and so on. The structures were identified on the basis of spectroscopic analysis (MS, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR). **Results** Eleven compounds were isolated from the extract of green husk of *J. sigillata*. And their structures were characterized as: sinapaldehyde (1), (Z)-10-eicosenoic acid (2), 5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,22E-diene-3 β -ol (3), 5,8-dihydroxy-4-methoxy- α -tetralone (4), regiolone (5), 4,5-dihydroxy- α -tetralone (6), 4,5,8-trihydroxy- α -tetralone (7), 5-hydroxy-4-methoxy- α -tetralone (8), 5-hydroxy-2-methoxy-1,4-naphthoquinone (9), naringenin (10), and β -sitosterol (11). **Conclusion** Compounds 1—2 are isolated from the plants of *Juglans* Linn. for the first time.

Key words: *Juglans sigillata* Dode; *Juglans* Linn.; green husk; sinapaldehyde; (Z)-10-eicosenoic acid; 4,5-dihydroxy- α -tetralone; 5-hydroxy-2-methoxy-1,4-naphthoquinone

漾濞泡核桃 *Juglans sigillata* Dode 系胡桃科 (Juglandaceae) 胡桃属 *Juglans* Linn. 植物, 又名茶核桃 (云南)、铁核桃 (四川、云南), 产于云南、贵州、四川西部、西藏雅鲁藏布江中下游。核桃青皮又名青龙衣, 为胡桃科植物的青果皮^[1]。胡桃属植物具有悠久的药用历史, 始载于宋代的《开宝本草》, 后各代医家多以其清热解毒、祛风疗癣、止痛止痢等功效入药^[2]。现代药理研究表明, 胡桃属植物具有很好的抗肿瘤、抗菌、抗氧化^[3-7]等方面的生物活性。

目前有关漾濞泡核桃青皮化学成分的研究报道较少, 为了进一步明确漾濞泡核桃青皮的化学组成, 本研究主要对其石油醚部位和醋酸乙酯部位的化学

成分进行了研究, 从中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为芥子醛 (sinapaldehyde, 1)、顺- Δ^{10} -二十碳烯酸 [(Z)-10-eicosenoic acid, 2]、5 α ,8 α -表二氧麦角甾-6,22E-二烯-3 β -醇 (5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,22E-diene-3 β -ol, 3)、5,8-二羟基-4-甲氧基- α -四氢萘醌 (5,8-dihydroxy-4-methoxy- α -tetralone, 4)、核桃酮 (regiolone, 5)、4,5-二羟基- α -四氢萘醌 (4,5-dihydroxy- α -tetralone, 6)、4,5,8-三羟基- α -四氢萘醌 (4,5,8-trihydroxy- α -tetralone, 7)、5-羟基-4-甲氧基- α -四氢萘醌 (5-hydroxy-4-methoxy- α -tetralone, 8)、5-羟基-2-甲氧基-1,4-萘醌 (5-hydroxy-2-methoxy-1,4-naphthoquinone, 9)、柚皮素 (naringenin, 10)

收稿日期: 2014-09-22

作者简介: 李冬梅 (1982—), 女, 硕士, 副教授, 主要从事天然药物化学成分的研究。Tel: (0872)2257418 E-mail: ldm200805@163.com

和 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **11**), 其中化合物 **1**~**2** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和试剂

梅特勒万分之一电子分析天平; 低温冷却循环泵 (巩义市予华仪器有限公司); 反相填充材料 RP-18 (40~75 μ m, 日本 Fuji 公司); Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences Sweden); MCI-gel CHP-20P (日本三菱化学公司)。所用试剂除石油醚、氯仿、丙酮、醋酸乙酯、甲醇为工业纯经重蒸后使用外, 其余均为分析纯。

实验用漾濞泡核桃青皮采自云南省大理州漾濞县, 经大理学院药学与化学学院生药教研室周浓副教授鉴定为胡桃科胡桃属植物泡核桃 *Juglans sigillata* Dode 的青皮, 样品标本保存于大理学院药学与化学学院有机药化教研室。

2 提取与分离

干燥泡核桃青皮 10 kg, 粉碎后用 5 倍量 75% 甲醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 提取液经减压浓缩后得浸膏。取甲醇提取的浸膏 650 g, 加水混悬后依次用石油醚、醋酸乙酯萃取, 分别回收萃取溶剂, 得到石油醚萃取浸膏 18 g, 醋酸乙酯萃取浸膏 86 g。石油醚部位经反复硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (50:1、20:1、10:1、5:1、2:1、1:1) 梯度洗脱, 以及经制备薄层色谱等方法分离纯化化合物, 从中分离得到 3 个化合物, 分别为化合物 **1** (20.0 mg)、**2** (124.0 mg) 和 **3** (14.4 mg)。醋酸乙酯部位经 MCI 柱色谱, 得到各馏份。不同馏份分别经过反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (20:1、10:1、5:1、2:1、1:1) 梯度洗脱, 以及经制备薄层色谱、PR-18 柱色谱等方法分离纯化化合物, 从中分离得到 8 个化合物, 分别为化合物 **4** (115.6 mg)、**5** (187.5 mg)、**6** (50.0 mg)、**7** (25.6 mg)、**8** (43.3 mg)、**9** (20.4 mg)、**10** (15.0 mg) 和 **11** (15.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 209 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{11}H_{12}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.94 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 5.92 (1H, s, 4-OH), 6.60 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-8), 6.82 (2H, s, H-2, 6), 7.37 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7), 9.66 (1H, s, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 125.3 (C-1), 105.6 (C-2, 6), 147.4 (C-3, 5), 138.1 (C-4), 153.3 (C-7), 126.7 (C-8), 193.5 (C-9), 56.4 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **1** 为芥子醛。

化合物 **2**: 浅黄色油状物, 分子式为 $C_{20}H_{38}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.37~5.42 (2H, m, H-10, 11), 2.35 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-2), 1.99 (4H, m, H-9, 12), 1.65 (2H, m, H-3), 1.22~1.42 (24H, m, H-4~8, 13~19), 0.90 (3H, t, J = 6.7 Hz, H-20); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.3 (C-1), 130.4 (C-10), 130.3 (C-11), 34.2 (C-2), 31.8 (C-18), 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0 (C-4~8, 13~17), 27.2 (C-9), 27.2 (C-12), 24.6 (C-3), 22.6 (C-19), 14.1 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为顺- Δ^{10} -二十碳烯酸。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.50 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-7), 6.24 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 5.20 (1H, dd, J = 15.0, 7.2 Hz, H-22), 5.15 (1H, dd, J = 15.0, 7.2 Hz, H-23), 3.96 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 0.92 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-28), 0.86 (3H, s, H-19), 0.84 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.82 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-26), 0.81 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 135.4 (C-6), 135.2 (C-22), 132.3 (C-23), 130.7 (C-7), 82.1 (C-5), 79.4 (C-8), 66.5 (C-3), 56.2 (C-17), 51.6 (C-14), 51.1 (C-9), 44.5 (C-13), 42.7 (C-24), 39.7 (C-20), 39.3 (C-12), 37.0 (C-10), 36.9 (C-4), 34.7 (C-1), 33.0 (C-25), 30.1 (C-2), 28.6 (C-16), 23.4 (C-11), 20.9 (C-21), 20.6 (C-15), 19.8 (C-26), 19.6 (C-27), 18.2 (C-19), 17.5 (C-28) 12.9 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为 5 α ,8 α -表二氧麦角甾-6,22E-二烯-3-醇。

化合物 **4**: 浅黄色粉末, 分子式为 $C_{11}H_{12}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.06 (1H, s, 8-OH), 7.90 (1H, s, 5-OH), 7.06 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-6), 6.83 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-7), 4.90 (1H, dd, J = 8.5, 3.5 Hz, H-4), 3.50 (3H, s, 4-OCH₃), 2.85 (1H, m, H-2), 2.56 (1H, m, H-2), 2.54 (1H, m, H-3), 2.47 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 203.5 (C-1), 156.7 (C-8), 147.4 (C-5), 126.8 (C-6), 124.5 (C-5a), 118.7 (C-7), 115.2 (C-8a), 76.4 (C-4), 55.2 (C-4-OCH₃), 35.0 (C-2), 26.4 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为 5,8-二羟基-4-甲氧基- α -四氢萘醌。

化合物 **5**: 白色粉末, 分子式为 $C_{10}H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.35 (1H, s, 8-OH),

7.44 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, H-6), 6.99 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 6.89 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7), 4.88 (1H, dd, $J = 7.6, 4.0$ Hz, H-4), 2.96 (1H, m, H-2a), 2.62 (1H, m, H-2b), 2.31 (1H, m, H-3a), 2.14 (1H, m, H-3b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 204.5 (C-1), 162.5 (C-8), 146.0 (C-5a), 137.0 (C-6), 117.6 (C-5), 117.5 (C-7), 115.2 (C-8a), 67.5 (C-4), 34.6 (C-2), 31.2 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为核桃酮。

化合物 **6**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43 (1H, dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, H-8), 7.25 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7), 7.06 (1H, dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, H-6), 5.33 (1H, dd, $J = 12.1, 4.4$ Hz, H-4), 2.76 (1H, m, H-2), 2.51 (1H, m, H-2), 2.37 (1H, m, H-3), 2.22 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.7 (C-1), 156.7 (C-5), 133.0 (C-8a), 130.6 (C-5a), 129.0 (C-7), 121.3 (C-6), 118.2 (C-8), 65.5 (C-4), 35.1 (C-2), 31.9 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 4,5-二羟基- α -四氢萘醌。

化合物 **7**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 6.94 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-7), 6.54 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-8), 5.15 (1H, dd, $J = 6.8, 4.2$ Hz, H-4), 2.75 (1H, m, H-2), 2.46 (1H, m, H-2), 2.15 (1H, m, H-3), 2.08 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 205.6 (C-1), 156.8 (C-8), 148.4 (C-5), 129.2 (C-5a), 126.7 (C-6), 118.3 (C-7), 116.0 (C-8a), 65.4 (C-4), 35.2 (C-2), 31.7 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[11-12], 故鉴定化合物 **7** 为 4,5,8-三羟基- α -四氢萘醌。

化合物 **8**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.85 (1H, s, 5-OH), 7.31 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-8), 7.13 (1H, t, $J = 9.2$ Hz, H-7), 6.97 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-6), 4.76 (1H, dd, $J = 8.5, 3.5$ Hz, H-4), 2.97 (1H, dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, H-2), 2.33 (1H, dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, H-2), 2.24 (1H, m, H-3), 2.02 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 197.1 (C-1), 156.4 (C-5), 134.2 (C-8a), 129.9 (C-7), 129.8 (C-5a), 121.1 (C-6), 118.6 (C-8), 70.5 (C-4), 56.7 (4-OCH₃), 33.6 (C-2), 27.7 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 5-羟基-4-甲氧基- α -四氢萘醌。

化合物 **9**: 黄色针状结晶 (氯仿), 分子式为

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.93 (3H, s, 2-OCH₃), 6.11 (1H, s, H-3), 12.2 (1H, s, 5-OH), 7.66 (1H, dd, $J = 7.5, 0.9$ Hz, H-8), 7.58 (1H, dd, $J = 8.2, 7.5$ Hz, H-7), 7.27 (1H, dd, $J = 8.2, 0.9$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 179.4 (C-1), 190.8 (C-4), 161.1 (C-2), 161.1 (C-5), 125.2 (C-6), 135.4 (C-7), 119.6 (C-8), 109.5 (C-3), 114.2 (C-5a), 131.1 (C-8a), 56.6 (2-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 5-羟基-2-甲氧基-1,4-萘醌。

化合物 **10**: 浅黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.42 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', 5'), 5.99 (2H, s, H-6, 8), 5.46 (1H, dd, $J = 12.9, 2.5$ Hz, H-2), 3.20 (1H, dd, $J = 17.1, 12.9$ Hz, H-3), 2.71 (1H, dd, $J = 17.1, 3.2$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 197.2 (C-4), 167.2 (C-7), 164.4 (C-5), 165.1 (C-8a), 158.6 (C-4'), 130.7 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 103.1 (C-5a), 96.8 (C-6), 95.9 (C-8), 79.9 (C-2), 43.5 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为柚皮素。

化合物 **11**: 无色针状结晶 (氯仿), 10%硫酸乙醇溶液显色呈紫红色, 与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱, 3 种不同溶剂系统展开 R_f 值均一致, 故鉴定化合物 **11** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1975.
- [3] Lee K S, Li G, Kim S H, et al. Cytotoxic diarylheptanoids from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(11): 1707-1708.
- [4] Li G, Xu M L, Choi H G, et al. Four new diarylheptanoids from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(3): 262-264.
- [5] 李福双, 申 健, 谭桂山. 胡桃属植物化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中成药, 2007, 29(10): 1490-1495.
- [6] 张卫星, 何开泽, 蒲 蓄. 核桃青皮提取物的抗菌和抗氧化活性 [J]. 应用与环境生物学报, 2014, 20(1): 87-92.
- [7] 翟梅枝, 晏 婷, 王 元, 等. 胡桃属植物青皮和叶的化学成分及其生物活性研究进展 [J]. 西北植物学报, 2011, 31(10): 2133-2138.
- [8] 陈玉琪, 苏 娟, 沈云亨, 等. 丝毛瑞香化学成分研究

- [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(19): 1453-1456.
- [9] Wube A A, Hüfner A, Thomaschitz C, *et al.* Design, synthesis and antimycobacterial activities of 1-methyl-2-alkenyl-4(1*H*)-quinolones [J]. *Bioorg Med Chem*, 2011, 19(1): 567-579.
- [10] 马跃平, 高 健, 傅克玲, 等. 瓜蒌霜化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(10): 876-879.
- [11] 张建斌. 甘肃青龙衣 (核桃青皮) 化学成分的研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2009.
- [12] Arima S, Yamada Y, Takeda K. 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] Couche E, Fkyerat A, Tabacchi R. Asymmetric synthesis of the *cis*- and *trans*-3,4-dihydro-2,4,8-trihydroxynaphthalen-1(2*H*)-ones [J]. *Helv Chim Acta*, 2003, 86(1): 210-221.
- [14] 林君阳, 马良进, 陈安良, 等. 山核桃外果皮化学成分及抑菌活性初步研究 [J]. 浙江林学院学报, 2009, 26(1): 100-104.
- [15] 王 青, 苗文娟, 向 诚, 等. 乌拉尔甘草中黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(1): 31-36.