

青龙衣正丁醇部位化学成分研究

周媛媛¹, 王莹¹, 宋红娟¹, 郭爽¹, 刘艳¹, 刘雨新², 张晓娟³, 付起凤^{4*}

1. 黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040

2. 哈尔滨市中医院, 黑龙江 哈尔滨 150599

3. 黑龙江中医药大学 学术理论部, 黑龙江 哈尔滨 150040

4. 黑龙江中医药大学 实验中心, 黑龙江 哈尔滨 150040

摘要: 目的 研究青龙衣醇提取物正丁醇部位的化学成分。方法 采用常规硅胶柱、反相 ODS 及半制备高效液相色谱等进行分离制备, 利用各种谱学技术鉴定化合物的结构。结果 从青龙衣正丁醇萃取部位分离得到了 8 个化合物, 分别鉴定为 4-羟基-4-(3'-羟基苯基)丁酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷乙酯 (1)、4-羟基-4-(3'-羟基苯基)丁酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷甲酯 (2)、1,4,8-三羟基萘-1- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、1,4,8-三羟基-3-萘甲酸乙酯-1- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、(4S)-4,5,8-三羟基- α -四氢萘酮-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (5)、(4S)-4,5,8-三羟基- α -四氢萘酮-5- O - β -D-[6'- O -(3'',4'',5''-三羟基苯甲酰基)]吡喃葡萄糖苷 (6)、(4S)-4-羟基- α -四氢萘酮-4- O - β -D-(6'- O -4''-羟基苯甲酰基)吡喃葡萄糖苷 (7)、(4S)-4,5-二羟基- α -四氢萘酮-4- O - β -D-(6'- O -4''-羟基苯甲酰基)吡喃葡萄糖苷 (8)。结论 化合物 1、2 为新化合物, 分别命名为胡桃酚苷 P 和胡桃酚苷 Q。

关键词: 胡桃属; 青龙衣; 抗肿瘤; 萘醌苷; 胡桃酚苷 P; 胡桃酚苷 Q

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)18-4220-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.18.004

Chemical constituents of *n*-butanol fraction from green walnut husks of *Juglans mandshurica*

ZHOU Yuan-yuan¹, WANG Ying¹, SONG Hong-juan¹, GUO Shuang¹, LIU Yan¹, LIU Yu-xin²,
ZHANG Xiao-juan³, FU Qi-feng⁴

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

2. Harbin Hospital of Traditional Chinese Medicine, Harbin 150599, China

3. Academic Theory Research Department, Heilongjiang University of Traditional Chinese Medicine, Harbin 150040, China

4. Experiment Center, Heilongjiang University of Traditional Chinese Medicine, Harbin 150040, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the *n*-butanol part which extracted from green walnut husks of *Juglans mandshurica* with antitumor activity. **Methods** The chemical constituents from 95% EtOH extract of green walnut husks of *J. mandshurica* at room temperature were isolated and prepared by silica gel column, reversed-phase ODS, and pre-HPLC after *n*-butanol extraction, and their structures were elucidated by a variety of spectral and spectroscopic techniques. **Results** Eight compounds were isolated and identified as 4-hydroxy-4-(3'-hydroxyphenyl) butanoic acid-4- O - β -D-glucopyranoside ethyl ester (1), 4-hydroxy-4-(3'-hydroxyphenyl) butyric acid-4- O - β -D-glucopyranoside methyl ester (2), 1,4,8-trihydroxynaphthalene-1- O - β -D-glucopyranoside (3), 1,4,8-trihydroxy-3-naphthoic acid ethyl ester-1- O - β -D-glucopyranoside (4), (4S)-4,5,8-trihydroxy- α -tetralone-4- O - β -D-glucopyranoside (5), (4S)-4,5,8-trihydroxy- α -tetralone-5- O - β -D-[6'- O -(3'',4'',5''-trihydroxybenzoyl)] glucopyranoside (6), (4S)-4-hydroxy- α -tetralone-4- O - β -D-(6'- O -4''-hydroxylbenzoyl)-glucopyranoside (7), and (4S)-4,5-dihydroxy- α -tetralone-4- O - β -D-(6'- O -4''-hydroxylbenzoyl)-glucopyranoside (8). **Conclusion** Compound 1 named juglanoside P and compound 2 named juglanoside Q are both new compounds.

Key words: *Juglans* L.; green walnut husks of *Juglans mandshurica*; antitumor; naphthoside; juglanoside P; juglanoside Q

收稿日期: 2018-04-29

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项目 (2014T70374); 中国博士后面上资助项目 (一等, 2013M530164); 黑龙江省博士后科研启动金资助项目 (LBH-Q16207); 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 (B201103); 黑龙江中医药大学优秀创新人才支持项目 (051248)

作者简介: 周媛媛 (1980—), 女, 教授, 从事中药及复方药效物质基础研究。Tel: 18724628165 E-mail: zhouyuanyuan1998@163.com

***通信作者** 付起凤 (1965—), 女, 高级实验员, 从事中药品种、质量与资源开发研究。E-mail: 269702613@qq.com

核桃楸 *Juglans mandshurica* Maxim. 是胡桃科胡桃属落叶乔木, 作为一种名贵树种, 仅分布在亚洲东北部地区^[1-2]。青龙衣是其未成熟的外果皮, 始载于《开宝本草》, 古代多用于清热解毒、祛风疗癣、止痛止痢等^[3], 经大量民间用药和现代临床研究发现青龙衣具有良好的抗肿瘤效果, 能明显缓解患者的病痛, 改善其生活质量, 延长生存期。课题组前期对青龙衣已开展了系统分离, 发现主要成分类型有萜醌、三萜、二芳基庚烷及小分子酚酸等类化学成分, 本实验对其正丁醇萃取物进一步开展深入研究, 分离得到 8 个化合物, 分别为 4-羟基-4-(3'-羟基苯酚) 丁酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷乙酯 [4-hydroxy-4-(3'-hydroxyphenol) butanoic acid-4- O - β -D-glucopyranose ethyl ester, **1**]、4-羟基-4-(3'-羟基苯酚) 丁酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷甲酯 [4-hydroxy-4-(3'-hydroxyphenyl)-butyric acid-4- O - β -D-glucopyranoside methyl ester, **2**]、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, **3**)、1,4,8-三羟基-3-萘甲酸乙酯-1- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (1,4,8-trihydroxy-3-naphthalenecarboxylic acid-1- O - β -D-glucopyranoside ethyl ester, **4**)、(4*S*)-4,5,8-三羟基- α -四氢萘酮-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 [(4*S*)-4,5,8-trihydroxy- α -tetralone-4- O - β -D-glucopyranoside, **5**]、(4*S*)-4,5,8-三羟基- α -四氢萘酮-5- O - β -D-[6'- O -(3'',4'',5''-三羟基苯甲酰基)] 吡喃葡萄糖苷 [(4*S*)-4,5,8-trihydroxy- α -tetralone-5- O - β -D-[6'- O -(3'',4'',5''-trihydroxybenzoyl)] glucopyranoside, **6**]、(4*S*)-4-羟基- α -四氢萘酮-4- O - β -D-(6'- O -4''-羟基苯甲酰基) 吡喃葡萄糖苷 [(4*S*)-4-hydroxy- α -tetralone-4- O - β -D-(6'- O -4''-hydroxybenzoyl) glucopyranoside, **7**]、(4*S*)-4,5-二羟基- α -四氢萘酮-4- O - β -D-(6'- O -4''-羟基苯甲酰基) 吡喃葡萄糖苷 [(4*S*)-4,5-dihydroxy- α -tetralone-4- O - β -D-(6'- O -4''-hydroxybenzoyl) glucopyranoside, **8**]。化合物 **1** 和 **2** 均为新化合物, 分别命名为胡桃酚苷 P 和胡桃酚苷 Q。

1 仪器与材料

AV-400 型超导核磁共振仪 (Bruker 公司); Q-TOF (ESI) 高分辨质谱仪 (Waters 公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 柱色谱反相 ODS (粒径 50 μ m, 北京绿百草科技发展有限公司); 515-2414 半制备型高效液相色谱 (Waters 公司); 用于半制备液相的试剂

为色谱纯; 其余均为分析纯。

青龙衣药材于 2016 年 7 月采自吉林省长白山地区, 经黑龙江中医药大学药学院王振月教授鉴定为胡桃科植物核桃楸 *Juglans Mandshurica* Maxim 的未成熟外果皮, 标本 (20160711) 保存于黑龙江中医药大学中药化学教研室。

2 提取与分离

将阴干的青龙衣药材 (10.0 kg) 适当粉碎, 以 8 倍量 95% 乙醇室温浸泡 7 d, 收集滤液, 上述操作重复 3 次, 减压浓缩得到浸膏 (684.3 g)。浸膏加适量蒸馏水分散后, 依次用二氯甲烷、醋酸乙酯及水饱和的正丁醇多次萃取, 其中得到正丁醇萃取部位浸膏 (148.0 g)。该部位经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 得到 5 个流份 Fr. 1~5。Fr. 3 经中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水 (10%、40%、60%、100%) 梯度洗脱, 半制备 HPLC (甲醇-水 25:75) 制备, 得化合物 **1** (5.2 mg) 和 **2** (7.6 mg); 再经半制备 HPLC (甲醇-水 35:65) 制备, 得化合物 **5** (4.4 mg)、**7** (3.9 mg) 和 **8** (5.1 mg)。Fr. 4 经中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水 (10%、40%、60%、100%) 梯度洗脱, 半制备 HPLC (甲醇-水 20:80) 制备, 得化合物 **3** (6.5 mg) 和 **4** (5.9 mg); 再经半制备 HPLC (甲醇-水 30:70) 制备, 得化合物 **6** (5.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 红褐色膏状物。HR-ESI-MS m/z : 409.388 2 $[M+Na]^+$, 表明化合物 **1** 的相对分子质量为 386, 分子式为 $C_{18}H_{26}O_9$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD_3OD) 谱中, 在低场区 δ 6.83 (1H, s), 6.67 (1H, dddd, $J = 1.2, 2.3, 8.2, 10.6$ Hz), 7.11 (1H, t, $J = 7.7$ Hz) 和 6.81 (1H, s) 处可明显观察到苯环上的质子信号。在 δ 4.37 (1H, d, $J = 8.7$ Hz) 处为葡萄糖端基质子信号, 根据其偶合常数判断其糖苷键为 β 构型;¹³C-NMR (100 MHz, CD_3OD) 谱及 DEPT 谱中, 显示有 18 个碳信号, 包括 1 个甲基, 4 个亚甲基, 10 个次甲基和 3 个季碳。 δ 145.0 (C), 114.7 (CH), 158.4 (C), 115.4 (CH), 130.1 (CH) 和 119.0 (CH) 为苯环上的碳信号; δ 103.9 (CH), 75.5 (CH), 77.8 (CH), 71.6 (CH), 78.1 (CH) 和 62.7 (CH_2) 为葡萄糖基的碳信号。化合物 **1** 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱的全部信号相应归属见表 1。同时, HMBC (图 1) 谱中显示 2 个亚甲基信号 δ 2.36 (2H, m), 2.14 (1H, m), 2.04 (1H, m), 1 个连氧次甲基 δ 4.72 (1H, t, $J = 6.2$

表 1 化合物 1 和 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 的数据 (CD_3OD)
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compounds 1 and 2 (CD_3OD)

碳位	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1		175.5		175.9
2	2.36 (m)	30.9	2.36 (m)	30.6
3	2.14 (m), 2.04 (m)	32.9	2.13 (m), 2.02 (m)	32.8
4	4.72 (t, $J = 6.2$ Hz)	81.8	4.72 (t, $J = 6.2$ Hz)	81.8
5		145.0		145.0
6	6.83 (m)	114.7	6.83 (m)	114.7
7		158.4		158.4
8	6.67 (ddd, $J = 1.2, 2.2, 8.0$ Hz)	115.4	6.67 (ddd, $J = 2.2, 2.4, 7.7$ Hz)	115.4
9	7.11 (t, $J = 7.7$ Hz)	130.1	7.12 (t, $J = 7.7$ Hz)	130.1
10	6.81 (m)	119.0	6.81 (m)	119.0
11	4.10 (q, $J = 7.1$ Hz)	61.5	3.62 (s)	52.1
12	1.22 (t, $J = 7.1$ Hz)	14.5		
1'	4.37 (d, $J = 7.6$ Hz)	103.9	4.38 (d, $J = 7.6$ Hz)	103.8
2'	3.24 (dd, $J = 7.7, 9.1$ Hz)	75.5	3.24 (dd, $J = 7.7, 9.1$ Hz)	75.5
3'	3.34 (dd, $J = 10.0, 8.0$ Hz)	78.1	3.34 (dd, $J = 8.9, 9.1$ Hz)	78.2
4'	3.25 (t, $J = 9.5$ Hz)	71.6	3.25 (t, $J = 9.5$)	71.6
5'	3.14 (ddd, $J = 9.5, 5.7, 2.5$ Hz)	77.8	3.14 (ddd, $J = 9.5, 5.7, 2.5$ Hz)	77.8
6'	3.53 (dd, $J = 5.7, 12.0$ Hz), 3.69 (dd, $J = 2.5, 12.0$ Hz)	62.7	3.53 (dd, $J = 5.7, 12.0$ Hz), 3.69 (dd, $J = 2.5, 12.0$ Hz)	62.8

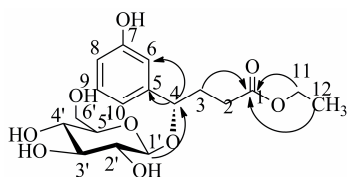


图 1 化合物 1 的重要 HMBC 相关

Fig 1 Key HMBC correlations of compound 1

Hz) 与 C-1 位酰基 δ 175.5 均有相关, 提示结构中具有 4-羟基丁酸结构片段, 且该酰基还与 1 个乙基片段相关, 故确定 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 也连接在 C-1 位置上。另外 HMBC 谱中还可可见 H-1' (δ 4.37) 与 C-4 (δ 81.8) 相关, 说明葡萄糖基连接在 C-4 位置上; H-4 (δ 4.72) 与 C-5 (δ 145.0) 相关, 故确定碳链连接在苯环 C-5

位置上。化合物 1 中手性碳原子 C-4 的构型可以通过 Mosher 法确定, 首先在柚皮苷酶作用下水解得到苷元 1a, 然后进一步分别与 (*R*)-(-)-MTPA-Cl 和 (*S*)-(+)-MTPA-Cl 反应, 生成取代产物 1b 和 1c。与 (*R*)-MTPA 型酯化物 1c 相比较, (*S*)-MTPA 型酯化物 1b 的 H-2 和 H-3 向低场位移, H-6 和 H-10 向高场位移, 根据上述位置氢原子化学位移值的变化可以确定 C-4 构型为 *R* (图 2) [4]。

经文献数据[5]对比发现, 化合物 1 与文献报道的 juglanoside H 结构相近且构型相同, 化合物 1 为其 C-1 位乙酰化物。由此确定化合物 1 的结构为 4(*R*)-羟基-4-(3'-羟基苯酚)丁酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷乙酯, 见图 3。经 Scifinder 检索确定化合物 1

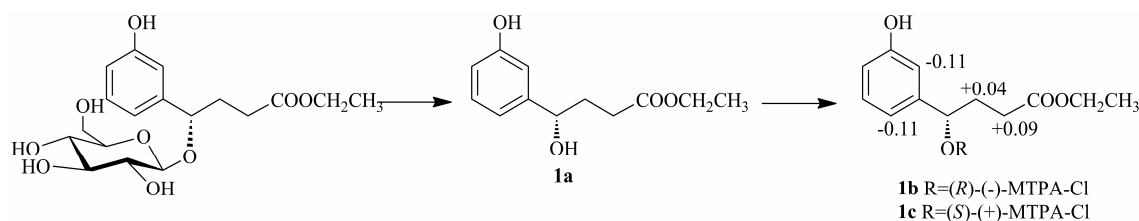


图 2 化合物 1 酯化产物 1b 和 1c 化学位移的差值 $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{S}}-\delta_{\text{R}}$)

Fig. 2 $\Delta\delta$ values ($\delta_{\text{S}}-\delta_{\text{R}}$) obtained from mono-Mosher esters of compound 1

为新化合物, 命名为胡桃酚苷 P。

化合物 **2**: 红色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 395.359 3 $[M+Na]^+$, 表明化合物 **2** 的相对分子质

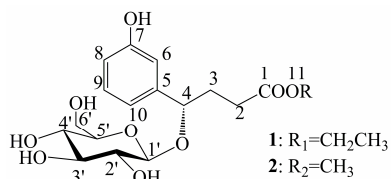


图3 化合物 1 和 2 的结构

Fig. 3 Structures of compounds 1 and 2

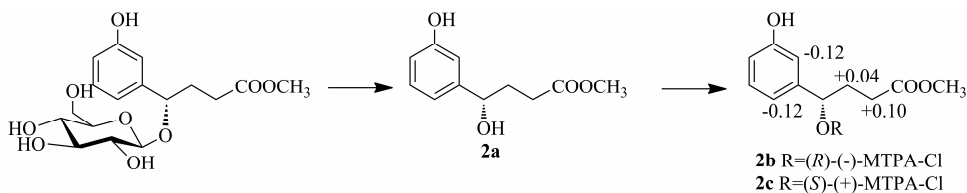


图4 化合物 2 酯化产物 2b 和 2c 化学位移的差值 $\Delta\delta$ ($\delta_S - \delta_R$)

Fig. 4 $\Delta\delta$ values ($\delta_S - \delta_R$) obtained from mono-Mosher esters of compound 2

化合物 **3**: 黄色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 339.331 3 $[M+H]^+$, 表明化合物 **3** 的相对分子质量为 338, 分子式为 $C_{16}H_{18}O_8$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.71 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2), 7.23 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3), 6.80 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, H-6), 7.26 (1H, dd, $J = 8.8, 7.8$ Hz, H-7), 7.64 (1H, dd, $J = 8.8, 1.2$ Hz, H-8), 4.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.53 (1H, dd, $J = 9.0, 7.8$ Hz, H-2'), 3.49 (1H, m, H-3'), 3.42 (1H, m, H-4'), 3.50 (1H, m, H-5'), 3.74 (1H, dd, $J = 12.0, 5.8$ Hz, H-6'), 3.94 (1H, dd, $J = 12.0, 2.1$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.9 (C-1), 108.3 (C-2), 113.0 (C-3), 148.9 (C-4), 155.0 (C-5), 112.6 (C-6), 127.2 (C-7), 114.8 (C-8), 129.3 (C-9), 117.6 (C-10), 105.0 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.8 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献中波谱数据一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 1,4,8-三羟基-3-萘甲酸乙酯-1- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 红色粉末。HR-ESI-MS m/z : 411.371 1 $[M+H]^+$, 表明化合物 **4** 的相对分子质量为 410, 分子式为 $C_{19}H_{22}O_{10}$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.71 (1H, s, H-2), 7.00 (1H, dd, $J = 1.0, 7.7$ Hz, H-5), 7.41 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-6), 7.86 (1H, dd, $J = 1.0, 7.7$ Hz, H-7), 4.99 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.53 (1H, m, H-2'), 3.54 (1H, m, H-3'), 3.43 (1H, m, H-4'), 3.45 (1H, m, H-5'), 3.98 (1H, dd, $J = 2.1, 12.2$ Hz, H-6'a),

量为 372, 分子式为 $C_{17}H_{24}O_9$ 。化合物 **2** 与 **1** 的结构非常相似, 仅 C-1 位置上取代的基团由甲基代替了乙基, 具体数据见表 1。化合物 **2** 中手性碳原子 C-4 的构型也通过 Mosher 法确定, 处理方式同化合物 **1**。由图 4 显示的 $\Delta\delta$ 数值特征, 说明化合物 **2** 与化合物 **1** 的 4 位构型相同, 均为 R 构型。化合物 **2** 的 1H - 和 ^{13}C -NMR 数据也与文献报道的 juglanoside H 相似^[5], 经 Scifinder 检索确定化合物 **2** 为新化合物, 命名为胡桃酚苷 Q, 结构见图 3。

3.77 (1H, dd, $J = 5.5, 12.2$ Hz, H-6'b), 4.45 (1H, dq, $J = 3.6, 17.7$ Hz, H-2''), 1.42 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3''); ^{13}C -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 148.1 (C-1), 109.9 (C-2), 105.6 (C-3), 155.1 (C-4), 116.1 (C-5), 128.8 (C-6), 116.1 (C-7), 158.1 (C-8), 120.1 (C-9), 131.2 (C-10), 105.5 (C-1'), 78.8 (C-2'), 75.0 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.3 (C-6'a), 171.9 (C-1''), 62.6 (C-2''), 14.4 (C-3'')。以上数据与文献中波谱数据一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 1,4,8-三羟基-3-萘甲酸乙酯-1- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 357.116 8 $[M+H]^+$, 表明化合物 **5** 的相对分子质量为 356, 分子式为 $C_{16}H_{20}O_9$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.21 (1H, ddd, $J = 18.0, 13.8, 4.8$ Hz, H-2a), 2.53 (1H, dt, $J = 18.0, 3.8$ Hz, H-2b), 2.18 (1H, tdd, $J = 13.8, 3.8, 3.0$ Hz, H-3a), 2.48 (1H, m, H-3b), 5.42 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-4), 7.10 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-7), 4.52 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.16 (1H, dd, $J = 8.9, 7.8$ Hz, H-2'), 3.31 (1H, m, H-3'), 3.31 (1H, m, H-4'), 3.32 (1H, m, H-5'), 3.70 (1H, dd, $J = 12.1, 4.8$ Hz, H-6'a), 3.92 (1H, dd, $J = 12.1, 1.8$ Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 207.0 (C-1), 34.2 (C-2), 29.8 (C-3), 69.3 (C-4), 148.5 (C-5), 127.2 (C-6), 119.8 (C-7), 157.4 (C-8), 116.9 (C-9), 127.6 (C-10), 103.5 (C-1'), 75.4

(C-2'), 78.3 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上数据与文献中波谱数据一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 (4*S*)-4,5,8-三羟基- α -四氢萘酮-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 淡黄色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 509.139 5 $[M+H]^+$, 表明化合物 **6** 的相对分子质量为 508, 分子式为 $C_{23}H_{24}O_{13}$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.51 (1H, dd, $J = 17.8, 3.5$ Hz, H-2a), 3.04 (1H, ddd, $J = 17.8, 11.8, 6.5$ Hz, H-2b), 2.14 (1H, m, H-3), 5.34 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-4), 7.43 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-7), 4.79 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.54 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-2'), 3.52 (1H, m, H-3'), 3.45 (1H, m, H-4'), 3.69 (1H, td, $J = 7.8, 1.9$ Hz, H-5'), 4.44 (1H, dd, $J = 11.6, 6.8$ Hz, H-6'a), 4.55 (1H, dd, $J = 11.6, 2.1$ Hz, H-6'b), 7.08 (2H, s, H-2'', 6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 206.0 (C-1), 33.7 (C-2), 30.1 (C-3), 61.2 (C-4), 148.7 (C-5), 129.0 (C-6), 119.5 (C-7), 159.6 (C-8), 116.0 (C-9), 135.1 (C-10), 104.7 (C-1'), 75.2 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.8 (C-4'), 75.6 (C-5'), 64.5 (C-6'), 121.0 (C-1''), 110.3 (C-2''), 146.8 (C-3''), 140.2 (C-4''), 146.7 (C-5''), 110.3 (C-6''), 168.2 (C-7'')。化合物 **6** 的 1H - 和 ^{13}C -NMR 数据与文献中波谱数据一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为 (4*S*)-4,5,8-三羟基- α -四氢萘酮-5-*O*- β -*D*-[6'-*O*-(3'',4'',5'')-三羟基苯甲酰基)] 吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 445.026 2 $[M+H]^+$, 表明化合物 **7** 的相对分子质量为 444, 分子式为 $C_{23}H_{25}O_9$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.88 (1H, ddd, $J = 4.6, 9.0, 17.5$ Hz, H-2a), 2.42 (1H, ddd, $J = 4.6, 6.5, 17.5$ Hz, H-2b), 2.34 (1H, dddd, $J = 2.2, 4.6, 9.0, 13.4$ Hz, H-3a), 2.29 (1H, dddd, $J = 3.8, 4.5, 6.5, 13.4$ Hz, H-3b), 4.99 (1H, dd, $J = 3.6, 6.5$ Hz, H-4), 7.66 (1H, brd, $J = 7.7$ Hz, H-5), 7.52 (1H, dt, $J = 1.2, 7.7$ Hz, H-6), 7.43 (1H, dt, $J = 1.2, 7.7$ Hz, H-7), 7.95 (1H, dd, $J = 1.2, 7.6$ Hz, H-8), 4.43 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.35 (1H, m, H-2'), 3.36 (2H, dd, $J = 2.2, 7.0$ Hz, H-3', 4'), 3.62 (1H, m, H-5'), 4.66 (1H, dd, $J = 2.2, 11.8$ Hz, H-6'a), 4.47 (1H, dd, $J = 7.2, 11.8$ Hz, H-6'b), 7.96 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2''), 6.84 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3'', 5''), 7.95 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 200.1 (C-1), 35.6 (C-2), 31.2 (C-3), 75.8

(C-4), 130.1 (C-5), 134.7 (C-6), 129.5 (C-7), 127.9 (C-8), 132.8 (C-9), 143.9 (C-10), 103.7 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 72.2 (C-4'), 75.4 (C-5'), 65.2 (C-6'), 122.2 (C-1''), 132.9 (C-2''), 116.3 (C-3''), 163.8 (C-4''), 116.3 (C-5''), 132.9 (C-6''), 167.9 (C-7'')。以上数据与文献中波谱数据一致^[7]。故鉴定化合物 **7** 为 (4*S*)-4-羟基- α -四氢萘酮-4-*O*- β -*D*-(6'-*O*-4''-羟基苯甲酰基) 吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 483.427 6 $[M+Na]^+$, 表明化合物 **8** 的相对分子质量为 460, 分子式为 $C_{23}H_{24}O_{10}$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.05 (1H, ddd, $J = 5.0, 13.4, 17.2$ Hz, H-2a), 2.37 (1H, dt, $J = 3.6, 17.2$ Hz, H-2b), 2.49 (1H, dddd, $J = 1.3, 3.2, 4.7, 12.6$ Hz, H-3a), 2.12 (1H, tt, $J = 4.2, 12.6$ Hz, H-3b), 5.38 (1H, t, $J = 2.9$ Hz, H-4), 7.08 (1H, dd, $J = 0.8, 8.1$ Hz, H-6), 7.27 (1H, t, $J = 8.1$ Hz, H-7), 7.46 (1H, dd, $J = 0.8, 8.1$ Hz, H-8), 4.62 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.22 (1H, m, H-2'), 3.39 (2H, m, H-3', 4'), 3.66 (1H, m, H-5'), 4.63 (1H, dd, $J = 2.2, 11.6$ Hz, H-6'a), 4.43 (1H, dd, $J = 6.8, 11.6$ Hz, H-6'b), 7.96 (1H, dt, $J = 2.6, 8.8$ Hz, H-2'', 6''), 6.85 (2H, dt, $J = 2.6, 8.8$ Hz, H-3'', 5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 200.9 (C-1), 33.8 (C-2), 30.1 (C-3), 69.9 (C-4), 157.1 (C-5), 122.0 (C-6), 130.5 (C-7), 118.8 (C-8), 134.4 (C-9), 129.6 (C-10), 103.8 (C-1'), 75.3 (C-2'), 78.1 (C-3'), 72.0 (C-4'), 75.7 (C-5'), 65.1 (C-6'), 121.9 (C-1''), 133.1 (C-2''), 116.2 (C-3''), 163.5 (C-4''), 116.0 (C-5''), 133.1 (C-6''), 168.1 (C-7'')。以上数据与文献中波谱数据一致^[7], 故鉴定化合物 **8** 为 (4*S*)-4,5-二羟基- α -四氢萘酮-4-*O*- β -*D*-(6'-*O*-4''-羟基苯甲酰基) 吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] Zhou Y Y, Liu Q Y, Yang B Y, *et al.* Two new cytotoxic glycosides isolated from the green walnut husks of *Juglans mandshurica* Maxim [J]. *Nat Prod Res*, 2016, 31(11): 1237-1244.
- [2] 孙国东, 霍金海, 王改丽, 等. 基于 UPLC-Q-TOF/MS 技术的核桃楸皮成分分析 [J]. *中草药*, 2017, 48(4): 657-667.
- [3] 徐 巍. 青龙衣的药用研究概述 [J]. *中医药信息*, 2002, 19(6): 13-14.
- [4] Ohtani I, Kusumi T, Kashman Y, *et al.* High-field FT NMR application of Mosher's method. The absolute configurations of marine terpenoids [J]. *J Am Chem Soc*,

- 1991, 22(34): 4092-4096.
- [5] 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]. *Cheminform*, 2004, 35(44): 1429-1436.
- [6] 杨炳友, 蒋艳秋, 孟 颖, 等. 青龙衣正丁醇部化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(4): 481-485.
- [7] Zhou Y Y, Yang B Y, Jiang Y Q, *et al.* Studies on cytotoxic activity against HepG-2 cells of naphthoquinones from green walnut husks of *Juglans mandshurica* Maxim [J]. *Molecules*, 2015, 20(9): 15572-15588.
- [8] Liu L J, Li W, Koike K, *et al.* New alpha-tetralonyl glucosides from the fruit of *Juglans mandshurica* [J]. *Cheminform*, 2004, 35(45): 566-569.
- [9] Min B S, 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.