

青龙衣黄酮类化学成分研究

周媛媛¹, 宋红娟¹, 陈 晗¹, 郭 爽¹, 王 莹¹, 高蕙蕊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(核桃楸 *Juglans mandshurica* 未成熟果实的外果皮)的化学成分。方法 采用反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和 ODS 柱色谱法等进行分离纯化, 并运用 NMR 波谱技术鉴定化合物的结构。结果 从青龙衣 95% 乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为芹菜素(1)、苜蓿素(2)、异泽兰黄素(3)、3,7,8,3'-四羟基-4'-甲氧基黄酮(4)、3,5-二羟基-7-甲氧基-3',4'-亚甲二氧基黄酮(5)、花旗松素(6)、槲皮素-3-O-(6"-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷(7)、槲皮素-3-O-(4"-O-乙酰基)- α -L-鼠李糖苷(8)、黄杞苷(9)、异黄杞苷(10)、山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(11)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(12)、槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(13)、杨梅素-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(14)。结论 化合物 1~10、12、14 为首次从青龙衣中分离得到。

关键词: 青龙衣; 黄酮类; 芹菜素; 苜蓿素; 异泽兰黄素; 花旗松素; 黄杞苷; 异黄杞苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)15-3588-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.15.011

Study on flavonoids from green walnut husks of *Juglans mandshurica*

ZHOU Yuan-yuan¹, SONG Hong-juan¹, CHEN Han¹, GUO Shuang¹, WANG Ying¹, GAO Hui-rui¹, LIU Yan¹, LIU Yu-xin², ZHANG Xiao-juan³, FU Qi-feng⁴

1. College of Pharmacy, Heilongjiang University of Traditional 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 from the green walnut husks of *Juglans mandshurica*. **Methods** The chemical constituents from the green walnut husks of *J. mandshurica* were isolated and purified by repeated silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography and ODS column chromatography, and their structures were identified by NMR spectral analysis. **Results** A total of 14 compounds were isolated from the green walnut husks of *J. mandshurica*, and identified as apigenin (1), tricin (2), eupatilin (3), 3,7,8,3'-tetrahydroxy-4'-methoxyflavone (4), 3,5-dihydroxy-7-methoxy-3',4'-methylenedioxyflavone (5), taxifolin (6), quercetin-3-O-(6"-galloyl)- β -D-galactopyranoside (7), quercetin-3-O-(4"-O-acetyl)- α -L-rhamnopyranoside (8), engeletin (9), isoengeletin (10), kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside (11), quercetin-3-O- β -D-glucuronide (12), quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (13), and myricetin-3-O- β -D-glucuronide (14). **Conclusion** Compounds 1—10, 12, and 14 are isolated from the green walnut husks of *J. mandshurica* for the first time.

Key words: green walnut husks of *Juglans mandshurica* Maxim; flavonoids; apigenin; tricin; eupatilin; taxifolin; engeletin; isoengeletin

核桃楸 *Juglans mandshurica* Maxim. 为胡桃科 未成熟果实外果皮即核桃青皮, 又称青龙衣, 极具 (Juglandaceae) 植物, 落叶乔木, 高达 20 余米, 其 药用价值, 主产地为黑龙江省东部, 完达山、小兴

收稿日期: 2019-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81202890); 黑龙江省科学基金资助项目(LH2019H048); 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—), 博士, 教授, 从事中药及复方药效物质基础研究。Tel: 18724628165 E-mail: zhouyuan1998@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

安岭等山区^[1]。据《山东中草药手册》中记载,其味辛、苦涩,性平,具有解毒消肿、止痛、止痢等功效,可用于治疗痈肿疮毒、脘腹疼痛、水痢不止、痛经、胃痛、癌症痛等^[2]。目前研究较多的抗肿瘤成分多集中在萜醌类,此类成分中活性强、含量高的代表成分是胡桃醌,实验证明这一成分虽活性显著但也是青龙衣的主要毒性来源^[3]。为了挖掘高效低毒可替代胡桃醌的药效物质基础,本实验对青龙衣的化学成分进行了研究,分离得到 14 个化合物,分别鉴定为芹菜素(apigenin, **1**)、苜蓿素(tricin, **2**)、异泽兰黄素(eupatilin, **3**)、3,7,8,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮(3,7,8,3'-tetrahydroxy-4'-methoxyflavone, **4**)、3,5-二羟基-7-甲氧基-3',4'-亚甲二氧基黄酮(3,5-dihydroxy-7-methoxy-3',4'-methylenedioxyflavone, **5**)、花旗松素(taxifolin, **6**)、槲皮素-3-*O*-(6"-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷[quercetin-3-*O*-(6"-galloyl)- β -D-galactopyranoside, **7**]、槲皮素-3-*O*-(4"-*O*-乙酰基)- α -L-鼠李糖苷[quercetin-3-*O*-(4"-*O*-acetyl)- α -L-rhamnopyranoside, **8**]、黄杞苷(engeletin, **9**)、异黄杞苷(isoengeletin, **10**)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **11**)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷(quercetin-3-*O*- β -D-glucuronide, **12**)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **13**)、杨梅素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷(myricetin-3-*O*- β -D-glucuronide, **14**)。化合物**1**~**10**、**12**、**14**为首次从青龙衣中分离得到。

1 仪器与材料

NE-1101 型旋转蒸发仪(日本东京理化株式会社);AV-400 型超导核磁共振仪(美国 Bruker 公司);Q-TOF (ESI) 高分辨质谱仪、515-2414 半制备型高效液相色谱(美国 Waters 公司);Sephadex LH-20 (Pharmacia 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 (SSCDS-7515-12A);Hoover capillary 熔点测定仪(美国 Philadelphia 公司);Atlantis Pre T3 (250 mm×19 mm, 10 μ m) 制备型色谱柱(美国 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 2017 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(20170715)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%乙醇溶液室温浸泡 7 d,收集滤液,上述操作重复 3 次,减压浓缩得到浸膏(695.5 g)。浸膏加适量蒸馏水分散后,二氯甲烷、醋酸乙酯及水饱和的正丁醇多次萃取,其中得到正丁醇的萃取部位浸膏(189.3 g)。该部位经硅胶柱色谱(200~300 目)分离,二氯甲烷-甲醇(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱,TLC 检测合并为 7 个组分(Fr. 1~7)。Fr. 1 再经 2 次硅胶柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇(100:1 $\rightarrow$ 20:1)梯度洗脱,分离得到化合物**1**(8.8 mg)、**3**(7.2 mg)和**5**(6.5 mg)。Fr. 2 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(50:1 $\rightarrow$ 10:1)梯度洗脱,得到化合物**2**(3.9 mg)、**4**(6.5 mg)、**6**(7.3 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇(50:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱,经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇-水 3:1),半制备 HPLC(甲醇-水 65:35)分离得到化合物**8**(6.7 mg, t_R =12.58 min)、**9**(3.8 mg, t_R =15.23 min)、**10**(4.3 mg, t_R =15.38 min)和**11**(5.6 mg, t_R =15.31 min)。Fr. 5 经 ODS 柱色谱,甲醇-水(40:60 $\rightarrow$ 80:20)梯度洗脱,半制备 HPLC(甲醇-水 50:50)分离得到化合物**7**(3.9 mg, t_R =21.54 min)、**12**(5.0 mg, t_R =18.56 min)、**13**(4.5 mg, t_R =26.12 min)和**14**(5.1 mg, t_R =16.21 min)。

3 结构鉴定

化合物**1**:淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 271.243 2 $[M+H]^+$, 相对分子质量为 270, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.17 (1H, brs, H-6), 6.49 (1H, brs, H-8), 6.75 (1H, s, H-3), 6.91 (1H, d, J =8.2 Hz, H-3', 5'), 7.95 (2H, d, J =8.2 Hz, H-2', 6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 94.0 (C-8), 98.8 (C-6), 102.4 (C-3), 103.7 (C-10), 115.8 (C-3', 5'), 121.0 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 157.5 (C-9), 161.0 (C-4'), 161.7 (C-5), 163.9 (C-7), 164.2 (C-2), 181.7 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[4],故鉴定化合物**1**为芹菜素。

化合物**2**:淡黄色针晶(氯仿), mp 291~292 $^{\circ}C$ 。HR-ESI-MS m/z : 331.292 1 $[M+H]^+$, 相对分子质量为 330, 分子式为 $C_{17}H_{14}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.86 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 6.22 (1H, d, J =2.0 Hz, H-6), 6.54 (1H, d, J =2.0 Hz, H-8), 6.94 (1H, s, H-3), 7.33 (2H, s, H-2', 6'), 9.34 (1H, s, 4'-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 12.95 (1H, s, 5-OH);

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 56.7 (3', 5'-OCH₃), 94.5 (C-8), 98.7 (C-6), 103.5 (C-3), 103.7 (C-10), 104.6 (C-2', 6'), 120.3 (C-1'), 139.2 (C-4'), 148.1 (C-3', 5'), 160.5 (C-9), 161.1 (C-5), 163.7 (C-7), 164.2 (C-2), 181.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为苜蓿素。

化合物 **3**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 345.314 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子质量是 344, 分子式为 C₁₈H₁₆O₇。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.88 (3H, s, 6-OCH₃), 6.61 (1H, s, H-3), 6.92 (1H, s, H-8), 7.08 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5'), 7.51 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.60 (1H, dd, J = 8.7, 1.8 Hz, H-6'), 9.70 (1H, s, 7-OH), 12.92 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 56.3 (4'-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃), 60.6 (6-OCH₃), 94.5 (C-8), 103.9 (C-3), 104.9 (C-10), 109.6 (C-2'), 112.2 (C-5'), 120.1 (C-6'), 123.3 (C-1'), 131.7 (C-6), 149.8 (C-3'), 152.7 (C-4'), 152.7 (C-9), 153.4 (C-5), 158.1 (C-7), 163.8 (C-2), 182.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为异泽兰黄素。

化合物 **4**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 317.058 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子质量是 316, 分子式为 C₁₆H₁₂O₇。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 6.94 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-6), 7.04 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 7.45 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 7.73 (1H, d, J = 8.6, 2.0 Hz, H-6'), 7.74 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 55.6 (4'-OCH₃), 113.7 (C-6), 114.5 (C-2'), 115.4 (C-5, 10), 117.5 (C-5'), 119.6 (C-6'), 124.5 (C-1'), 132.6 (C-8), 137.4 (C-3), 144.4 (C-2), 145.8 (C-9), 146.3 (C-3'), 149.4 (C-4'), 149.5 (C-7), 172.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 3,7,8,3'-四羟基-4'-甲氧基黄酮。

化合物 **5**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 329.062 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子质量是 328, 分子式为 C₁₇H₁₂O₇。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.88 (3H, s, 7-OCH₃), 6.06 (2H, s, H-3', 4'-OCH₂O), 6.35 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 6.52 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.96 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 7.75 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.84 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 55.7 (7-OCH₃), 92.5 (C-8), 98.2 (C-6), 101.8 (-OCH₂O-), 103.7 (C-10), 107.7 (C-2'), 108.4

(C-5'), 122.7 (C-6'), 124.5 (C-1'), 136.1 (C-3), 145.1 (C-2), 148.5 (C-3'), 149.5 (C-4'), 156.7 (C-9), 160.7 (C-5), 165.5 (C-7), 175.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 3,5-二羟基-7-甲氧基-3',4'-亚甲二氧基黄酮。

化合物 **6**: 黄白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 305.251 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子质量是 304, 分子式为 C₁₅H₁₂O₇。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.52 (1H, dd, J = 11.0, 6.0 Hz, H-3), 4.95 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-2), 5.79 (1H, d, J = 6.0 Hz, 3-OH), 5.85 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.92 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.72 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.75 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 8.99 (1H, s, 4'-OH), 9.03 (1H, s, 3'-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 11.87 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 71.7 (C-3), 83.1 (C-2), 94.8 (C-8), 95.9 (C-6), 100.6 (C-10), 115.0 (C-5'), 115.3 (C-2'), 119.7 (C-6'), 128.0 (C-1'), 144.6 (C-3'), 145.8 (C-4'), 162.9 (C-9), 163.2 (C-5), 166.4 (C-7), 197.8 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为花旗松素。

化合物 **7**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 639.115 4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 相对分子质量是 616, 分子式为 C₂₈H₂₄O₁₆。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.25~3.68 (6H, m, H-2''~6''), 5.38 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-1''), 6.20 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 6.38 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.83 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5'), 6.84 (2H, brs, H-2''', 6'''), 7.54 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2'), 7.67 (1H, dd, J = 8.8, 1.5 Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 62.0 (C-6''), 67.6 (C-4''), 71.4 (C-2''), 72.6 (C-5''), 72.7 (C-3''), 93.8 (C-8), 98.7 (C-6), 102.1 (C-1''), 103.8 (C-10), 108.5 (C-6''', 2'''), 115.3 (C-2'), 115.6 (C-5'), 119.1 (C-1'''), 120.7 (C-1'), 121.8 (C-6'), 133.6 (C-3), 138.8 (C-4'''), 144.8 (C-3'), 145.8 (C-3''', 5'''), 148.9 (C-4'), 156.6 (C-9, 2), 161.4 (C-5), 164.5 (C-7), 165.9 (C-7'''), 177.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为槲皮素-3-*O*-(6''-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷。

化合物 **8**: 金黄色固体。HR-ESI-MS m/z : 513.115 7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 相对分子质量是 490, 分子式为 C₂₃H₂₂O₁₂。 ^1H -NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ : 0.79 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6''), 2.03 (3H, s, -COCH₃), 3.25~4.83 (4H, m, H-2''~5''), 5.49 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-1''), 6.17 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.36 (1H, d,

$J = 2.0$ Hz, H-8), 6.87 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 7.25 (1H, dd, $J = 8.6, 1.6$ Hz, H-6'), 7.30 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Methanol- d_4) δ : 16.3 (C-6''), 19.3 (-COCH₃), 68.3 (C-5''), 68.5 (C-3''), 70.5 (C-2''), 73.4 (C-4''), 93.6 (C-8), 98.8 (C-6), 101.2 (C-1''), 104.8 (C-10), 114.7 (C-2'), 115.6 (C-5'), 121.0 (C-6'), 121.5 (C-1'), 134.4 (C-3), 144.9 (C-3'), 148.5 (C-4'), 157.3 (C-2), 158.3 (C-9), 161.9 (C-5), 164.6 (C-7), 171.4 (C = O), 178.2 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素-3-*O*-(4''-*O*-乙酰基)- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 433.392 1 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 相对分子质量是 434, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.06 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''), 3.12~3.94 (4H, m, H-2''~5''), 4.48 (1H, brs, H-1''), 4.76 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-3), 5.26 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-2), 5.84 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.91 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.79 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 7.34 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 9.65 (1H, s, 4'-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 11.84 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 17.4 (C-6''), 69.2 (C-5''), 70.3 (C-2''), 70.4 (C-3''), 71.7 (C-4''), 75.8 (C-3), 81.2 (C-2), 95.3 (C-8), 96.0 (C-6), 100.5 (C-1''), 100.9 (C-10), 115.3 (C-3', 5'), 126.4 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 157.7 (C-4'), 162.3 (C-9), 163.6 (C-5), 167.3 (C-7), 194.9 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为黄杞苷。

化合物 **10**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 433.392 4 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 相对分子质量是 434, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.78 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''), 2.30~3.47 (4H, m, H-2''~5''), 4.16 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3), 4.72 (1H, brs, H-1''), 5.63 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2), 5.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.96 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.77 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.26 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 9.47 (1H, s, 4'-OH), 10.96 (1H, s, 7-OH), 11.77 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 17.5 (C-6''), 68.8 (C-5''), 70.4 (C-2''), 70.4 (C-3''), 71.5 (C-4''), 73.3 (C-3), 80.1 (C-2), 95.4 (C-8), 96.5 (C-6), 100.1 (C-1''), 100.6 (C-10), 115.1 (C-3', 5'), 125.9 (C-1'), 127.5 (C-2', 6'), 157.4 (C-5), 162.8 (C-9), 164.1 (C-4'), 167.4 (C-7), 192.7 (C-4)。以上数

据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为异黄杞苷。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 471.102 4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 相对分子质量是 448, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.09~3.61 (6H, m, H-2''~6''), 5.43 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 6.20 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-6), 6.43 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8), 6.87 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 8.02 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 10.17 (1H, s, 4'-OH), 10.88 (1H, s, 7-OH), 12.63 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 70.3 (C-6''), 70.5 (C-4''), 74.1 (C-2''), 76.7 (C-5''), 77.8 (C-3''), 94.5 (C-8), 99.4 (C-6), 101.1 (C-1''), 103.7 (C-10), 115.6 (C-3', 5'), 121.6 (C-1'), 131.5 (C-2', 6'), 133.2 (C-3), 156.2 (C-2), 156.8 (C-9), 160.5 (C-4'), 161.2 (C-5), 164.8 (C-7), 177.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 479.072 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 推测相对分子质量 478, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{13}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 + D_2O) δ : 3.28~3.62 (4H, m, H-2''~5''), 5.48 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 6.18 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.62 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.64 (1H, dd, $J = 8.0, 2.2$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6 + D_2O) δ : 71.5 (C-4''), 74.3 (C-2''), 74.8 (C-5''), 76.3 (C-3''), 93.6 (C-8), 99.0 (C-6), 103.1 (C-1''), 104.1 (C-10), 115.1 (C-2'), 118.1 (C-5'), 121.2 (C-1'), 122.9 (C-6'), 134.5 (C-3), 144.8 (C-3'), 149.3 (C-4'), 155.8 (C-2), 157.9 (C-9), 160.4 (C-5), 165.6 (C-7), 170.9 (C-6''), 178.1 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **13**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 487.102 3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 推测相对分子质量为 464, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.12~4.02 为 β -D-吡喃葡萄糖上除端基外其他质子, 5.47 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 6.22 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.76 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.52 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.70 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 9.22 (1H, s, 3'-OH), 9.55 (1H, s, 4'-OH), 10.81 (1H, brs, 7-OH), 12.62 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 60.9

(C-6''), 69.1 (C-4''), 73.7 (C-2''), 76.3 (C-3''), 77.6 (C-5''), 92.9 (C-8), 98.1 (C-6), 100.2 (C-1''), 103.4 (C-10), 114.7 (C-5'), 115.7 (C-2'), 120.4 (C-1'), 121.6 (C-6'), 132.6 (C-3), 144.4 (C-3'), 148.2 (C-4'), 155.6 (C-2), 155.8 (C-9), 160.8 (C-5), 163.7 (C-7), 177.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 517.071 1 $[M + Na]^+$, 相对分子质量是 494, 分子式为 $C_{21}H_{18}O_{14}$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6 +D₂O) δ : 3.25~3.44 (4H, m, H-2''~5''), 5.51 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 6.21 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.35 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 7.21 (2H, s, H-2', 6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6 +D₂O) δ : 71.5 (C-4''), 73.5 (C-2''), 76.0 (C-5''), 77.4 (C-3''), 93.6 (C-8), 98.6 (C-6'), 101.6 (C-1''), 103.6 (C-10), 108.7 (C-2', 6'), 119.3 (C-1'), 133.2 (C-3), 136.4 (C-4'), 145.5 (C-3', 5'), 156.1 (C-9), 156.9 (C-2), 161.4 (C-5), 164.5 (C-7), 170.2 (C-6''), 177.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **14** 为杨梅素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷。

参考文献

- [1] 高树赢. 北青龙衣的化学成分及质量标准的研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2009.
- [2] 董文婷, 霍金海, 张海燕, 等. 干、鲜北青龙衣中胡桃醌的含量及抗肿瘤活性比较 [J]. 吉林中医药, 2016, 36(4): 401-404.
- [3] Fang F, Chen S, Ma J, *et al.* Juglone suppresses epithelial-mesenchymal transition in prostate cancer cells via the protein kinase B/glycogen synthase kinase-3 β /Snail signaling pathway [J]. *Oncol Lett*, 2018, 16: 2579-2584.
- [4] 白丽明, 高鸿悦, 马玉坤, 等. 鼠曲草化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2016, 47(4): 549-533.
- [5] 欧徐涵, 况 燚, 吴学谦, 等. 青钱柳叶子化学成分的研究 [J]. 中草药, 2017, 48(23): 4840-4844.
- [6] 刘 丹, 师宁宁, 吴叶红, 等. 冷蒿的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(24): 5090-5098.
- [7] Wu J H, Tung Y T, Wang S Y, *et al.* Phenolic antioxidants from the heartwood of *Acacia confuse* [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(15): 5917-5921.
- [8] Higa M, Nakadomari E, Imamura M, *et al.* Isolation of four new flavonoids from *Melicope triphylla* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 58(10): 1339-1342.
- [9] 侯 勇, 厉博文, 张广杰, 等. 杨树花化学成分的分离鉴定 II [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(23): 77-81.
- [10] 景援朝, 赵焕新, 孙永丽, 等. 分心木化学成分的研究 [J]. 食品与药品, 2015, 17(2): 87-90.
- [11] 赵焕新, 景援朝, 白 虹, 等. 分心木中的化学成分及抗氧化活性研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(7): 54-57.
- [12] 陆 弘, 周福军, 单 淇, 等. 黄杞叶化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2016, 33(12): 945-949.
- [13] 杨炳友, 蒋艳秋, 孟 颖, 等. 青龙衣正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(4): 481-485.
- [14] 李胜华. 小驳骨的化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(17): 3998-4002.