

青钱柳叶的化学成分研究

刘文斌^{1a,2,3}, 董丽梅^{1a}, 罗碧^{2,3}, 张强^{2,3}, 谷文祥^{1b*}, 谭建文^{1a*}

(1. 华南农业大学, a. 林学与风景园林学院; b. 材料与能源学院, 广州 510642; 2. 中国科学院华南植物园, 广东省应用植物学重点实验室, 广州 510650; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了解青钱柳(*Cyclocarya paliurus*)叶中的化学成分, 从其叶的95%乙醇提取物中分离得到了12个化合物。经波谱分析分别鉴定为: 姜酮(1)、咖啡酸甲酯(2)、柚皮素(3)、阿江榄仁酸(4)、1-氧代-3 β ,23-二羟基齐墩果酸(5)、2 α -羟基熊果酸(6)、山柰酚(7)、槲皮素(8)、山柰酚-3-O-(3-O-乙酰基- α -L-吡喃鼠李糖苷)(9)、木犀草素(10)、1-氧代-3 β ,23-二羟基齐墩果酸-28-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(11)、阿福豆苷(12)。化合物1、2、5、9和11为首次从青钱柳中分离得到。

关键词: 青钱柳; 叶; 化学成分

doi: 10.11926/jtsb.3820

Chemical Constituents from the Leaves of *Cyclocarya paliurus*

LIU Wen-bin^{1a,2,3}, DONG Li-mei^{1a}, LUO Bi^{2,3}, ZHANG Qiang^{2,3}, GU Wen-xiang^{1b*}, TAN Jian-wen^{1a*}

(1a. College of Forestry and Landscape Architecture; 1b. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Applied Botany, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to understand the chemical constituents of *Cyclocarya paliurus*, twelve compounds were isolated from the 95% ethanol extract of its leaves. On the basis of spectral data, they were identified as zingerone (1), caffeic acid methyl ester (2), naringenin (3), arjunolic acid (4), 1-oxo-3 β ,23-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid (5), 2 α -hydroxyursolic acid (6), kaempferol (7), quercetin (8), kaempferol-3-O-(3-O-acetyl- α -L-rhamnopyranoside) (9), luteolin (10), 1-oxo-3 β ,23-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid 28-O- β -D-glucopyranoside (11) and afzelin (12). Compounds 1, 2, 5, 9 and 11 were obtained from this plant species for the first time.

Key words: *Cyclocarya paliurus*; Leaf; Chemical constituent

青钱柳(*Cyclocarya paliurus*), 又称青钱李、摇钱树等, 系胡桃科(Juglaruiaceae)青钱柳属植物, 是中国特有的单种属植物, 也是国家重点保护的濒危植物之一。青钱柳是一种高大速生乔木, 奇数羽状复叶, 广泛分布于江西、浙江、江苏、安徽、福建、台湾、湖南、湖北、四川、贵州等地, 海拔420~2500 m的山区、溪谷或石灰岩山地^[1]。其适应性强, 可耐低温和高温。江西省农牧厅、江西省蚕桑茶叶研究所在

进行农业资源调查时, 发现生活在江西部分山区有很多长寿老人, 他们的饮食习惯中有个共同的特点, 就是经常以一种当地特有的植物叶子泡茶饮用, 该植物经庐山植物园专家鉴定为青钱柳。目前针对青钱柳功能活性成分的研究主要围绕着其树叶展开。在天然活性成分方面已报道有机酸、黄酮及苷类、萜类及甾体类等类型的多种化学成分^[2-6]; 从药理活性方面阐述了青钱柳具有降血糖、降血压、降

收稿日期: 2017-09-12

接受日期: 2017-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(31470422); 广东省自然科学基金项目(2014A030313742)资助

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 31470422), and the Natural Science Foundation in Guangdong (Grant No. 2014A030313742).

作者简介: 刘文斌(1992~), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为天然产物化学。E-mail: liuwenbin15@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: jwntan@scau.edu.cn, wenxgu@scau.edu.cn

血脂、增强免疫、抗氧化、抗衰老等功能^[7],尤其在降血糖方面具有独特的功效。最新研究表明青钱柳中的三萜类化合物具有良好的降血脂作用^[8],通过这一作用来抑制心血管疾病和糖尿病等并发症。我们对青钱柳叶进行化学成分研究,从中分离纯化了 12 种化学成分,其中 5 个为首次从该植物中分离得到。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

实验中所用试剂(无水乙醇、三氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯等)为广州试剂二厂和天津富宇试剂公司生产,均为分析纯,氘带甲醇为美国 Sigma 公司生产;色谱纯甲醇,超纯水。

柱色谱正相色谱硅胶为青岛海洋化工有限公司产品(80~100 目, 200~300 目);薄层色谱正相硅胶板为山东烟台江友硅胶开发有限公司产品;凝胶 Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 公司生产。

岛津 LC-20AT 型高效液相色谱仪(日本);岛津 LC-20AT 二元高压泵,SPD-M20A 检测器,柱温箱,LC solution 色谱工作站;SB-5299DT 超声波清洗机;粉碎机,BSA224S 赛多利斯电子分析天平(德国);瑞士布琦公司 V-850 旋转蒸发仪;中压半制备采用上海利穗科技有限公司的 DR Flash-S 分离纯化系统。¹H 和 ¹³C NMR 谱采用 Bruker DRX-500 核磁共振仪;电喷雾质谱(ESI MS)采用 MDS SCIEX API 2000 LC/MS/MS 仪。

青钱柳(*Cyclocarya paliurus*)样品采自湖南张家界桑植县八大公山镇内半坡村,干样品总重 10 kg。

1.2 提取和分离

青钱柳叶(干重 10 kg)粉碎后用 95% 的乙醇水浸提 3 次,每次 24 h,合并提取液,经减压浓缩将提取液中乙醇抽干后加适量水使其成为混悬液,依次用石油醚、乙酸乙酯进行萃取,各萃取 3 次;减压浓缩后分别得到石油醚部分、乙酸乙酯部分(780 g)。

将乙酸乙酯萃取部分经正相硅胶柱色谱(200~300 目),以三氯甲烷-甲醇(100:1, 95:5, 90:10, 85:15, 75:25, 70:30, 60:40, 0:100)梯度洗脱,经 TLC 薄层色谱检测合并主点相同的流分,得到 13 个组分 E1~E13。E3 (8 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(40:100~100:0)梯度洗脱,利用

TLC 检测合并主点相同的流分,得到 19 个亚组分 E3-1~E3-20。E3-1 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱,再经正相硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(99:1)洗脱得到化合物 **1** (5 mg)。E5 (20 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(45:100~100:0)梯度洗脱,利用 TLC 检测合并主点相同的流分,得到 19 个亚组分 E5-1~E5-19。E5-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:4)洗脱,再经正相硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(96:4)洗脱得到化合物 **2** (8 mg)。E5-6 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:4)洗脱,再经正相硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(96:4)洗脱得到化合物 **3** (10 mg)。E5-12 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:4)洗脱,再经正相硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(96:4)洗脱得到化合物 **4** (22 mg)和 **5** (24 mg)。E5-17 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:4)洗脱,再经正相硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(96:4)洗脱得到化合物 **6** (11 mg)。E6 (15 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(45:100~100:0)梯度洗脱,利用 TLC 检测合并主点相同的流分,得到 12 个亚组分 E6-1~E6-20。E6-9 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:4)洗脱,再经正相硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(92:8)洗脱得到化合物 **7** (13 mg)。E7 (25 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(60:100~100:0)梯度洗脱,利用 TLC 检测合并主点相同的流分,得到 12 个亚组分 E7-1~E7-14。E7-2 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:4)洗脱,得到化合物 **8** (11 mg)。E7-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:4)洗脱,得到化合物 **9** (11 mg)和 **10** (10 mg)。E8 (24 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(60:100~100:0)梯度洗脱,利用 TLC 检测合并主点相同的流分,得到 12 个亚组分 E8-1~E8-12。E8-5 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:4)洗脱,再经正相硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(92:8)洗脱得到化合物 **11** (3.4 mg)。E10 (2 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(1:4)洗脱,再经正相硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(92:8)洗脱得到化合物 **12** (105.2 mg)。

1.3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末;分子式为 $C_{11}H_{14}O_3$; ESIMS m/z : 217 $[M + Na]^+$, 193 $[M - H]^-$; ¹H NMR

(500 MHz, CD₃OD): δ 6.77 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H-6), 6.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-9), 6.61 (dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, 1H, H-10), 3.83 (s, 3H, OCH₃-7), 2.77 (s, 4H, H-3,4), 2.12 (s, 3H, CH₃-1); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 30.0 (C-1), 211.4 (C-2), 30.5 (C-3), 46.2 (C-4), 134.0 (C-5), 113.1 (C-6), 148.9 (C-7), 145.8 (C-8), 116.2 (C-9), 121.7 (C-10), 56.4 (OCH₃-7)。上述数据与文献[9]报道一致, 鉴定该化合物为姜酮。

化合物 2 白色晶体; 分子式为 C₁₀H₁₀O₄; ESIMS m/z : 217 [M + Na]⁺, 193 [M - H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.57 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, H-8), 7.06 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-2), 6.97 (dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, 1H, H-6), 6.80 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-5), 6.29 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, H-7), 3.78 (s, 3H, COOCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 127.7 (C-1), 114.9 (C-2), 146.9 (C-3), 149.6 (C-4), 115.1 (C-5), 122.9 (C-6), 146.8 (C-7), 116.5 (C-8), 169.8 (C-9), 52.0 (C-10)。上述数据与文献[10]报道一致, 鉴定该化合物为咖啡酸甲酯。

化合物 3 黄色粉末; 分子式为 C₁₅H₁₀O₅; ESIMS m/z : 272 [M - H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.30 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H-2', 6'), 6.82 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H-3', 5'), 5.89 (dd, $J = 6.1, 2.1$ Hz, 2H, H-8, 6), 5.32 (dd, $J = 12.9, 2.9$ Hz, 1H, H-2), 3.10 (dd, $J = 17.1, 13.0$ Hz, 1H, H-3 α), 2.68 (dd, $J = 17.1, 3.0$ Hz, 1H, H-3 β); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 80.5 (C-2), 44.0 (C-3), 197.8 (C-4), 164.9 (C-5), 97.1 (C-6), 168.3 (C-7), 96.2 (C-8), 165.5 (C-9), 103.4 (C-10), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-2'), 166.3 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.3 (C-5'), 116.3 (C-6')。上述数据与文献[11]报道一致, 鉴定该化合物为柚皮素。

化合物 4 白色粉末; 分子式为 C₃₀H₄₈O₅; ESIMS m/z : 511 [M + Na]⁺, 487 [M - H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 5.24 (t, $J = 3.6$ Hz, 1H, H-12), 3.68 (ddd, $J = 4.5, 3.0, 4.4$ Hz, 1H, H-2), 3.48 (d, $J = 11.09$ Hz, 1H, H-23a), 3.34 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H, H-3), 3.25 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H, H-23b), 2.84 (dd, $J = 13.7, 4.2$ Hz, 1H, H-18), 1.17 (s, 3H, CH₃-27), 1.02 (m, 1H, CH₃-25), 0.92 (d, $J = 9.4$ Hz, 2H, CH₃-30), 0.90 (s, 3H, CH₃-29), 0.81 (s, 2H, CH₃-26), 0.69 (s, 3H, CH₃-24); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 47.9 (C-1), 69.7 (C-2), 78.2 (C-3), 44.1 (C-4), 48.2 (C-5), 19.1 (C-6), 33.8 (C-7), 40.6 (C-8), 49.0 (C-9), 39.0 (C-10), 24.0 (C-11), 123.4 (C-12), 145.4 (C-13), 43.0 (C-14), 28.8

(C-15), 24.6 (C-16), 47.6 (C-17), 42.7 (C-18), 47.2 (C-19), 31.6 (C-20), 34.9 (C-21), 33.3 (C-22), 66.3 (C-23), 13.9 (C-24), 17.5 (C-25), 17.8 (C-26), 26.5 (C-27), 181.8 (C-28), 33.6 (C-29), 24.0 (C-30)。上述数据与文献[12]报道一致, 鉴定该化合物为阿江榄仁酸。

化合物 5 白色粉末; 分子式为 C₃₀H₄₆O₅; ESIMS m/z : 509 [M + Na]⁺, 485 [M - H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 5.22 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H, H-12), 3.80 (dd, $J = 12.1, 4.9$ Hz, 1H, H-3), 3.49 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, H-23a), 3.31 (d, $J = 10.1$ Hz, 1H, H-23b), 3.09 (t, $J = 12.0$ Hz, 1H, H-2), 2.84 (dd, $J = 13.8, 3.9$ Hz, 1H, H-18), 1.34 (s, 3H, CH₃-25), 1.18 (s, 3H, CH₃-27), 0.94 (s, 3H, CH₃-30), 0.91 (s, 3H, CH₃-29), 0.87 (s, 3H, CH₃-26), 0.86 (s, 3H, CH₃-24); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 215.0 (C-1), 44.7 (C-2), 73.4 (C-3), 44.1 (C-4), 47.8 (C-5), 18.5 (C-6), 33.4 (C-7), 40.4 (C-8), 40.4 (C-9), 53.3 (C-10), 26.3 (C-11), 124.0 (C-12), 144.6 (C-13), 43.2 (C-14), 28.8 (C-15), 24.1 (C-16), 47.8 (C-17), 43.2 (C-18), 47.0 (C-19), 31.6 (C-20), 34.9 (C-21), 33.8 (C-22), 65.9 (C-23), 13.3 (C-24), 16.0 (C-25), 18.4 (C-26), 26.3 (C-27), 181.9 (C-28), 33.6 (C-29), 24.0 (C-30)。上述数据与文献[13-14]报道一致, 鉴定该化合物为1-氧代-3 β ,23-二羟基齐墩果酸。

化合物 6 白色粉末; 分子式为 C₃₀H₄₈O₄; ESIMS m/z : 495 [M + Na]⁺, 471 [M - H]⁻; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 11.95 (s, 1H, COOH-28), 5.14 (t, $J = 3.4$ Hz, 1H, H-12), 4.38 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H, H-3), 4.26 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H-2), 3.42 (t, $J = 10.0$ Hz, 1H, H-18), 2.74 (dd, $J = 9.3, 4.1$ Hz, 1H, H-19), 2.11 (d, $J = 11.3$ Hz, 1H, H-20), 1.04 (s, 3H, CH₃-23), 0.92 (s, 3H, CH₃-26), 0.92 (s, 3H, CH₃-27), 0.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 3H, CH₃-30), 0.82 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, CH₃-29), 0.74 (s, 3H, CH₃-24), 0.70 (s, 3H, CH₃-25); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 46.7 (C-1), 67.1 (C-2), 82.2 (C-3), 38.8 (C-4), 54.7 (C-5), 17.9 (C-6), 32.5 (C-7), 49.1 (C-8), 47.0 (C-9), 37.5 (C-10), 22.8 (C-11), 124.4 (C-12), 138.1 (C-13), 41.6 (C-14), 27.4 (C-15), 23.7 (C-16), 46.9 (C-17), 52.3 (C-18), 38.4 (C-19), 38.3 (C-20), 30.1 (C-21), 36.2 (C-22), 28.7 (C-23), 16.8 (C-24), 16.3 (C-25), 17.0 (C-26), 23.2 (C-27), 178.0 (C-28), 16.8 (C-29), 20.9 (C-30)。上述数据与文献[15]报道一致, 鉴定该化合物为2 α -羟基熊果酸。

化合物 7 黄色晶体; 分子式为 C₁₅H₁₀O₆;

ESIMS m/z : 309 $[M + Na]^+$, 285 $[M - H]^-$; 1H NMR (600 MHz, CD_3OD): δ 8.05 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H-2', 6'), 6.88 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H-3', 5'), 6.36 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-8), 6.16 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-6); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD): δ 148.0 (C-2), 137.1 (C-3), 177.3 (C-4), 158.2 (C-5), 99.3 (C-6), 165.5 (C-7), 94.5 (C-8), 162.5 (C-9), 104.5 (C-10), 123.7 (C-1'), 130.6 (C-2'), 116.3 (C-3'), 160.5 (C-4'), 116.3 (C-5'), 130.6 (C-6')。上述数据与文献[16]报道一致, 鉴定该化合物为山柰酚。

化合物 8 黄色粉末; 分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$; ESIMS m/z : 303 $[M + H]^+$, 301 $[M - H]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.76 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-2'), 7.66 (dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, 1H, H-6'), 6.91 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-5'), 6.41 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-8), 6.21 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-6); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 148.0 (C-2), 137.2 (C-3), 177.3 (C-4), 158.2 (C-5), 99.2 (C-6), 165.6 (C-7), 94.4 (C-8), 162.5 (C-9), 104.5 (C-10), 124.2 (C-1'), 116.0 (C-2'), 146.2 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.7 (C-6')。上述数据与文献[17]报道一致, 鉴定该化合物为槲皮素。

化合物 9 白色粉末; 分子式为 $C_{23}H_{22}O_{11}$; ESIMS m/z : 497 $[M + Na]^+$, 473 $[M - H]^-$; 1H NMR (600 MHz, CD_3OD): δ 7.66 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H-2', 6'), 6.89 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H-3', 5'), 6.29 (s, 1H, H-8), 6.13 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, H-6), 0.75 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, H-6''); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD): δ 159.3 (C-2), 135.5 (C-3), 178.9 (C-4), 105.9 (C-4a), 163.0 (C-5), 99.9 (C-6), 165.7 (C-7), 94.8 (C-8), 158.4 (C-8a), 122.5 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 102.5 (C-1''), 69.5 (C-2''), 74.9 (C-3''), 70.0 (C-4''), 71.7 (C-5''), 17.5 (C-6''), 20.9 (C-COMe), 172.5 (C-COMe)。以上数据与文献[18]报道一致, 鉴定该化合物为山柰酚-3-*O*-(3-*O*-乙酰基- α -L-吡喃鼠李糖甙)。

化合物 10 黄色粉末; 分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$; ESIMS m/z : 287 $[M + H]^+$, 285 $[M - H]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.42~7.38 (m, 2H, H-2', 6'), 6.92 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H-5'), 6.55 (s, 1H, H-3), 6.46 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-8), 6.22 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-6); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 166.0 (C-2), 103.9 (C-3), 183.9 (C-4), 159.4 (C-5), 100.1 (C-6), 166.3 (C-7), 95.0 (C-8), 163.2 (C-9), 105.3 (C-10), 120.3 (C-1'), 114.2 (C-2'), 146.2 (C-3'), 147.0 (C-4'), 116.3 (C-5'), 116.8 (C-6')。上述数据与文献[19]报道一致,

鉴定该化合物为木犀草素。

化合物 11 白色粉末; 分子式为 $C_{36}H_{56}O_{10}$; ESIMS m/z : 671 $[M + Na]^+$, 485 $[M + Cl]^-$; 1H NMR (600 MHz, CD_3OD): δ 5.37 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-1'), 5.24 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H-12), 3.49 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, H-23), 3.10 (t, $J = 12.0$ Hz, 1H, H-2a), 2.85 (dd, $J = 14.3, 3.9$ Hz, 1H, H-2b), 1.34 (s, 3H, CH_3 -25), 1.18 (s, 3H, CH_3 -24), 1.01 (s, 3H, CH_3 -27), 0.93 (s, 3H, CH_3 -26), 0.91 (s, 3H, CH_3 -30), 0.86 (s, 3H, CH_3 -29); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD): δ 215.1 (C-1), 44.7 (C-2), 73.4 (C-3), 43.3 (C-4), 47.0 (C-5), 18.5 (C-6), 31.5 (C-7), 40.4 (C-8), 40.6 (C-9), 53.3 (C-10), 26.4 (C-11), 124.2 (C-12), 144.3 (C-13), 42.9 (C-14), 28.9 (C-15), 24.0 (C-16), 47.8 (C-17), 49.6 (C-18), 48.2 (C-19), 44.1 (C-20), 34.9 (C-21), 33.5 (C-22), 65.9 (C-23), 13.3 (C-24), 16.0 (C-25), 18.4 (C-26), 26.2 (C-27), 178.1 (C-28), 33.3 (C-29), 24.0 (C-30), 95.7 (C-1'), 73.9 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.1 (C-4'), 78.7 (C-5'), 62.4 (C-6')。上述数据与文献[20]报道一致, 鉴定该化合物为 1-氧代-3 β , 23-二羟基齐墩果酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 12 白色粉末; 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{10}$; ESIMS m/z : 887 $[2M + Na]^+$, 863 $[2M - H]^-$; 1H NMR (600 MHz, CD_3OD): δ 7.67 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-2', 6'), 6.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-3', 5'), 6.26 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-8), 6.09 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-6), 5.30 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H, H-1''), 4.17 (dd, $J = 3.3, 1.7$ Hz, 1H, H-2''), 3.69~3.63 (m, 1H, H-3''), 0.86 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, H-6''); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD): δ 159.2 (C-2), 136.2 (C-3), 179.5 (C-4), 105.9 (C-4a), 163.1 (C-5), 99.8 (C-6), 165.7 (C-7), 94.8 (C-8), 158.4 (C-8a), 122.6 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.4 (C-4'), 103.4 (C-1''), 72.0 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.2 (C-4''), 71.9 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献[21]报道一致, 鉴定该化合物为阿福豆苷。

2 结果和讨论

利用色谱柱色谱层析分离手段, 从青钱柳叶的乙醇水提取物中分离得到 12 个化合物, 经波谱学数据分析分别鉴定为: 姜酮 (1)、咖啡酸甲脂 (2)、柚皮素 (3)、阿江榄仁酸 (4)、1-氧代-3 β , 23-二羟基齐墩果酸 (5)、2 α -羟基熊果酸 (6)、山柰酚 (7)、槲皮素 (8)、山柰酚-3-*O*-(3-*O*-乙酰基- α -L-吡喃鼠李糖苷) (9)、

木犀草素 (10)、1-氧代-3 β ,23-二羟基齐墩果酸-28-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (11)、阿福豆苷 (12)。其中化合物 1、2、5、9 和 11 为首次从青钱柳中分离得到。

有关文献报道, 姜酮 (1) 具有良好的抗炎活性^[22]; 咖啡酸甲酯 (2) 具有抗肿瘤、抗癌作用等^[23]; 柚皮素 (3) 具有抗菌消炎、抗氧化等作用^[24]; 阿江榄仁酸 (4) 具有降血糖^[25]、抗肿瘤^[26]、抗炎和抗胆碱酯酶^[27]的活性; 2 α -羟基熊果酸 (6) 具有明确、良好的降血糖作用^[28], 且因其作用原理与胰岛素相似, 被称为植物胰岛素; 山柰酚 (7) 和槲皮素 (8) 具有良好的抗氧化活性^[29], 且山柰酚还具有降血糖^[30]等作用。山柰酚-3-O-(3-O-乙酰基- α -L-吡喃鼠李糖苷) (9) 具有抑制肿瘤细胞增殖的作用^[18]; 木犀草素 (10) 具有抗肿瘤、抗氧化抗炎等作用^[31]。阿福豆苷 (12) 也具有降血糖作用, 其对醛糖还原酶具有显著的抑制作用^[32], 并还具有具有良好的抗炎活性^[33-34]。青钱柳叶中具有包括含有大量的 2 α -羟基熊果酸、阿福豆苷等多种具降血糖活性的成分, 这应是青钱柳叶具有降血糖作用的原因之一。

本研究进一步丰富了青钱柳叶的化学物质基础, 对于促进青钱柳叶更有效的开发利用具有积极重要的意义。

参考文献

- [1] Chinese Pharmacopoeia Commission. Chinese Pharmacopoeia, Volume I, CP 2000 [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2010.
国家药典委员会. 中华人民共和国药典 (一部) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010.
- [2] YI X, SHI J G, ZHOU G X, et al. Studies on the chemical constituents in the leaves of *Cyclocarya paliurus* [J]. China J Chin Mat Med, 2002, 27(1): 43–45. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2002.01.017.
易醒, 石建功, 周光雄, 等. 青钱柳化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(1): 43–45. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2002.01.017.
- [3] LI J, LU Y Y, LI F, et al. Study on chemical constituents of *Cyclocarya paliurus* [J]. J Chin Med Mat, 2006, 29(5): 441–442. doi: 10.13863/j.issn1001-4454.2006.05.012.
李俊, 陆园园, 李甫, 等. 青钱柳化学成分的研究 [J]. 中药材, 2006, 29(5): 441–442. doi: 10.13863/j.issn1001-4454.2006.05.012.
- [4] SHU R G, SONG Z R, SHU J C. Study on the chemical constituents of the butanol extraction of *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinsk [J]. J Chin Med Mat, 2006, 29(12): 1304–1307. doi: 10.3321/j.issn:1001-4454.2006.12.017.
舒任庚, 宋子荣, 舒积成. 青钱柳正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中
- [5] ZHANG X Q, YE W C, YIN Z Q, et al. Studies on chemical constituents of *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinsk [J]. China J Chin Mat Med, 2005, 30(10): 791–792. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2005.10.022.
张晓琦, 叶文才, 殷志琦, 等. 青钱柳的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(10): 791–792. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2005.10.022.
- [6] LI J, LU Y Y, XU Z J, et al. Studies on flavones in the leaves of *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinsk [J]. J Chin Med Mat, 2005, 28(12): 1058–1059. doi: 10.3321/j.issn:1001-4454.2005.12.006.
李俊, 陆园园, 许子竞, 等. 青钱柳中黄酮成分的研究 [J]. 中药材, 2005, 28(12): 1058–1059. doi: 10.3321/j.issn:1001-4454.2005.12.006.
- [7] LENG R X. Basic theoretical research and clinical observation of *Cyclocarya paliurus* [J]. Jiangxi J Trad Chin Med, 1994, 25(2): 64–65.
冷任轩. 青钱柳的基础理论研究和临床观察 [J]. 江西中医药, 1994, 25(2): 64–65.
- [8] WU Z F, MENG F C, CAO L J, et al. Triterpenoids from *Cyclocarya paliurus* and their inhibitory effect on the secretion of apolipoprotein B48 in Caco-2 cells [J]. Phytochemistry, 2017, 142: 76–84. doi: 10.1016/j.phytochem.2017.06.015.
- [9] YANG Y X, YAN Y M, TAO M, et al. Chemical constituents from leaves of *Rhododendron rubiginosum* var. *rubiginosum* [J]. China J Chin Mat Med, 2013, 38(6): 839–843. doi: 10.4268/cjcm20130613.
杨勇勋, 晏永明, 陶明, 等. 红棕杜鹃(原变种)叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(6): 839–843. doi: 10.4268/cjcm20130613.
- [10] ZHAO X H, CHEN D H, SI J Y, et al. Studies on the phenolic acid constituents from Chinese medicine “Sheng-Ma”, rhizome of *Cimicifuga foetida* L. [J]. Acta Pharm Sin, 2002, 37(7): 535–538. doi: 10.3321/j.issn:0513-4870.2002.07.008.
赵晓宏, 陈迪华, 斯建勇, 等. 中药升麻酚酸类化学成分研究 [J]. 药学报, 2002, 37(7): 535–538. doi: 10.3321/j.issn:0513-4870.2002.07.008.
- [11] WANG X G, SHEN L T, ZENG Y Y, et al. Flavonoids from *Ficus sarmentosa* var. *henryi* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2010, 41(4): 526–529.
王学贵, 沈丽淘, 曾芸芸, 等. 珍珠莲中的黄酮类化学成分 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 526–529.
- [12] ZHOU Y Y, WANG D, NIU F. Studies on constituents from pericarps of *Juglans mandshurica* with anti-tumor activity [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2010, 41(1): 11–14.
周媛媛, 王栋, 牛峰. 抗肿瘤中药青龙衣化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 11–14.
- [13] LAI Y C, CHEN C K, TSAI S F, et al. Triterpenes as α -glucosidase inhibitors from *Fagus hayatae* [J]. Phytochemistry, 2012, 74: 206–211. doi: 10.1016/j.phytochem.2011.09.016.
- [14] OKADA Y, OMAE A, OKUYAMA T. A new triterpenoid isolated from

- Lagerstronemia speciosa* (L.) Pers [J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(4): 452–454. doi: 10.1002/chin.200337151.
- [15] WU L J, XIANG T, HOU B L, et al. Chemical constituents from fruits of *Ligustrum lucidum* [J]. Acta Bot Sin, 1998, 40(1): 83–87.
吴立军, 相婷, 侯柏玲, 等. 女贞子化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1998, 40(1): 83–87.
- [16] LI S H, XIANG Q L. Studies on chemical constituents in *Lysimachia paridiformis* var. *stenophylla* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2010, 41(6): 881–883.
李胜华, 向秋玲. 狭叶落地梅的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 881–883.
- [17] TAO L, HUANG J C, ZHAO Y P, et al. Chemical constituents in *Buddleja albiflora* [J]. China J Chin Mat Med, 2009, 34(23): 3043–3046. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2009.23.014.
陶靓, 黄金程, 赵艳萍, 等. 巴东醉鱼草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(23): 3043–3046. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2009.23.014.
- [18] YANG S J, LIU M C, LIANG N, et al. Discovery and antitumor activities of constituents from *Cyrtomium fortunei* (J.) Smith rhizomes [J]. Chem Cent J, 2013, 7(1): 24. doi: 10.1186/1752-153X-7-24.
- [19] LI M C, TANG S A, DUAN H Q. Chemical constituents from *Onychium japonicum* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2010, 41(5): 685–688.
李明潺, 唐生安, 段宏泉. 野雉尾金粉蕨化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 685–688.
- [20] YANG H, JEONG E J, KIM J, et al. Antiproliferative triterpenes from the leaves and twigs of *Juglans sinensis* on HSC-T6 cells [J]. J Nat Prod, 2011, 74(4): 751–756. doi: 10.1021/np1008202.
- [21] MASUDA T, JITOE A, KATO S, et al. Acetylated flavonol glycosides from *Zingiber zerumbet* [J]. Phytochemistry, 1991, 30(7): 2391–2392. doi: 10.1016/0031-9422(91)83656-6.
- [22] MIN G, KU S K, LEE T, et al. Suppressive effects of zingerone on TGFβ1-mediated septic responses [J/OL]. Arch Pharm Res, 2017: 1–12. doi: 10.1007/s12272-017-0919-9.
- [23] FUJIOKA T, FURUMI K, FUJII H, et al. Antiproliferative constituents from umbelliferae plants: V. A new furanocoumarin and falcarindiol furanocoumarin ethers from the root of *Angelica japonica* [J]. Chem Pharm Bull, 1999, 47(1): 96–100. doi: 10.1248/cpb.47.96.
- [24] JI P, ZHAO W M, YU T. Recent research progress of naringenin [J]. Chin J New Drugs, 2015, 24(12): 1382–1386, 1392.
季鹏, 赵文明, 于桐. 柚皮素的最新研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2015, 24(12): 1382–1386, 1392.
- [25] UZOR P F, OSADEBE P O. Antidiabetic activity of the chemical constituents of *Combretum dolichopetalum* root in mice [J]. EXCLI J, 2016, 15: 290–296. doi: 10.17179/excli2016-252.
- [26] DIALLO B, VANHAELEN M, VANHAELEN-FASTRÉ R, et al. Studies on inhibitors of skin-tumor promotion: Inhibitory effects of triterpenes from *Cochlospermum tinctorium* on Epstein-Barr virus activation [J]. J Nat Prod, 1989, 52(4): 879–881. doi: 10.1021/np50064a039.
- [27] FACUNDO V A, RIOS K A, MEDEIROS C K, et al. Arjunolic acid in the ethanolic extract of *Combretum leprosum* root and its use as a potential multi-functional phytomedicine and drug for neurodegenerative disorders: Anti-inflammatory and anticholinesterasic activities [J]. J Braz Chem Soc, 2005, 16(6B): 1309–1312. doi: 10.1590/S0103-50532005000800002.
- [28] LEE M S, THUONG P T. Stimulation of glucose uptake by triterpenoids from *Weigela subsessilis* [J]. Phytother Res, 2010, 24(1): 49–53. doi: 10.1002/ptr.2865.
- [29] TANG X L, LIU J X, LI P, et al. Protective effects of kaempferol and quercetin on hypoxia/reoxygenation and peroxidation injury in neonatal cardiomyocytes [J]. Pharmacol Clin Chin Mat Med, 2012, 28(1): 56–59. doi: 10.13412/j.cnki.zyyl.2012.01.022.
汤喜兰, 刘建勋, 李澎, 等. 山柰酚和槲皮素对乳鼠心肌缺氧复氧及过氧化损伤的保护作用 [J]. 中药药理与临床, 2012, 28(1): 56–59. doi: 10.13412/j.cnki.zyyl.2012.01.022.
- [30] WU Q M, JIN Y M, NI H X. Effect of kaempferol on correlation factors of chronic complications of type 2 diabetic rats [J]. Chin Trad Herb Drug, 2015, 46(12): 1806–1809. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.12.018.
吴巧敏, 金雅美, 倪海祥. 山柰酚对 2 型糖尿病大鼠慢性并发症相关因子的影响 [J]. 中草药, 2015, 46(12): 1806–1809. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.12.018.
- [31] WANG J S, HE Y, ZHANG W J, et al. Advances in studies on pharmacological effects of luteolin [J]. Chin Bull Life Sci, 2013, 25(6): 560–565. doi: 10.13376/j.cblls/2013.06.004.
王继双, 何焱, 张文静, 等. 木犀草素的药理作用研究进展 [J]. 生命科学, 2013, 25(6): 560–565. doi: 10.13376/j.cblls/2013.06.004.
- [32] JANG D S, KIM J M, LEE Y M, et al. Flavonols from *Houttuynia cordata* with protein glycation and aldose reductase inhibitory activity [J]. Nat Prod Sci, 2006, 12(4): 210–213.
- [33] CHEN X, CHEN B, LI N, et al. Inhibitory effects of kaempferol-3-O-rhamnoside on inflammation [J]. Pharm J Chin PLA, 2016, 32(3): 260–262.
陈曦, 陈斌, 李楠, 等. 山柰酚-3-O-鼠李糖苷抗炎作用的研究 [J]. 解放军药学报, 2016, 32(3): 260–262.
- [34] CHUNG M J, PANDEY R P, CHOI J W, et al. Inhibitory effects of kaempferol-3-O-rhamnoside on ovalbumin-induced lung inflammation in a mouse model of allergic asthma [J]. Int Immunopharmacol, 2015, 25(2): 302–310. doi: 10.1016/j.intimp.2015.01.031.