

青钱柳水溶性成分的研究

张娟^{1,2}, 路金才², 肖凯¹, 吕挺¹, 樊军文¹, 张黎明¹, 赵杰¹, 杨建军³ (1. 第二军医大学海军医学系毒物药物研究室, 上海 200433; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016, 3. 江西九江绿色产业发展有限公司, 江西 修水 332400)

摘要 目的: 研究青钱柳的水溶性成分。方法: 利用反相色谱的方法分离纯化, 根据化合物的化学性质与光谱数据鉴定结构。结果: 青钱柳的 70% 乙醇提取物中分得 7 个化合物, 确定其结构分别为山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸钠盐 (kaempferol-3-O-β-D-glucuronate sodium, I)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸钠盐 (quercetin-3-O-β-D-glucuronate sodium, II)、杨梅素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸钠盐 (myricetin-3-O-β-D-glucuronate sodium, III)、2, 6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (2, 6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1-O-β-D-glucopyranoside, IV)、色氨酸 (tryptophan, V)、没食子酸 (gallic acid, VI)、苯甲酸 (benzoic acid, VII)。结论: 化合物 I ~ VI 为首次从该属中分得。

关键词 青钱柳; 水溶性成分

中图分类号: R282.71

文献标识码: A

文章编号: 1006-0111(2007)02-0082-03

Studies on water-soluble constituents in the leaves of *Cyclocarya paliurus*

ZHANG Juan^{1,2}, LU Jin-cai², XIAO Kai¹, Lü Ting¹, FAN Jun-wen¹, ZHANG Li-ming¹, ZHAO Jie¹, YANG Jian-jun³ (1. Lab of Toxin & Pharm., Faculty of Navy Medicine, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China; 2. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 3. Jiangxi Xiushui Shenchu Co. LTD. Xiushui 332400, China)

ABSTRACT Objective: To study the water-soluble constituents from *Cyclocarya paliurus* (Batal) Ijinskaja **Methods:** The constituents were isolated by reverse-phased materials, and their structures were characterized by chemical property and spectral analysis. **Results:** Seven compounds were isolated from the 70% ethanol extract of the leaves of *Cyclocarya paliurus*. Their structures were elucidated as kaempferol-3-O-β-D-glucuronate sodium (I), quercetin-3-O-β-D-glucuronate sodium (II), myricetin-3-O-β-D-glucuronate sodium (III), 2, 6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1-O-β-D-glucopyranoside (IV), tryptophan (V), gallic acid (VI) and benzoic acid (VII) respectively. **Conclusion:** Compounds I ~ VI are isolated from this genus for the first time.

KEY WORDS *Cyclocarya paliurus*; water-soluble chemical constituents

青钱柳 [*Cyclocarya paliurus* (Batal) Ijinskaja] 是双子叶植物纲 (Dicotyledoneae) 胡桃科 (Juglandaceae) 青钱柳属植物, 为一种高大速生乔木, 广泛分布于长江以南各省区的山区、溪谷或石灰岩山地^[1]。它是我国独有的单属植物, 是国家重点保护的濒危植物之一, 属三类保护植物。根据《全国中草药汇编》记载^[2], 青钱柳树皮具有清热消肿、止痛功能, 可用于治疗顽癣; 其叶常被用来当茶饮。药理活性研究表明, 青钱柳中的甾体类化合物及内酯等成分具有抑制血糖升高的作用^[1], 三萜类化合物具有降血脂作用^[3], 水提物和醇提物对家兔血压有显著

的降压作用^[4], 另外青钱柳还具有增强免疫、抗氧化、抗衰老的作用。

为了寻找有效成分, 并为中药质量标准化提供依据, 作者对青钱柳的水溶性部位进行了化学成分的研究, 从中分离鉴定了 7 个化合物: 山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸钠盐 (kaempferol-3-O-β-D-glucuronate sodium, I)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸钠盐 (quercetin-3-O-β-D-glucuronate sodium, II)、杨梅素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸钠盐 (Myricetin-3-O-β-D-glucuronate sodium, III)、2, 6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (2, 6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1-O-β-D-glucopyranoside, IV)、色氨酸 (Tryptophan, V)、没食子酸 (Gallic acid, VI)、苯甲酸 (Benzoic acid, VII)。其中化合物 I ~ VI 为首次从该属中分得。

基金项目: 国家自然科学基金 (30472141); 上海 - SK 研究与发展基金 (2004005 - t)

作者简介: 张娟 (1982-) 女, 硕士, E-mail: Zhangjuan233@163.com

通讯作者: 肖凯, Tel: (021) 25070335, E-mail: Kaixiaoen@gmail.com

1 仪器与材料

青钱柳叶采于江西修水,由江西九江绿色产业发展有限公司杨建军鉴定为 *Cyclocarya paliurus* (Batal) Ijinskaja; ESIMS 用英国质谱公司的 Q-Tof micro 型质谱仪测定;¹HNMR 和¹³CNMR 用 Bruker AV-500 spectrometer (¹HNMR 500MHz, ¹³CNMR 125MHz)测定。柱色谱所用担体: Sephadex LH-20

(20 ~ 80 μm, Pharmacia Fine Chemical Co. Ltd.), TSK gel Toyopearl HW40F (30 ~ 60 μm, Tosoh), MCI gel CHP20P (75 ~ 150 μm, Mitsubishi), Cosmosil ODS (40 ~ 80 μm, Nacalai Tesque Inc.), Diaion HP20 大孔吸附树脂(200 ~ 600 μm, 日本三菱化工), 聚酰胺(80 ~ 100 目, 浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂), 薄层色谱采用 HSGF₂₅₄(烟台江友硅胶开发有限公司)。

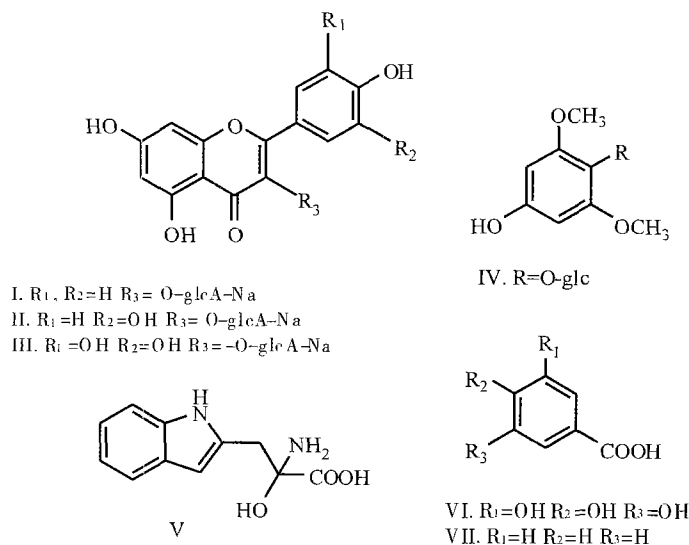


图 1 I - VII 的化学结构式

2 提取分离

青钱柳叶 10 kg,用 70% 乙醇提取 2 次,蒸去乙醇,沉淀,过滤,除掉大部分脂溶性物质,滤液浓缩至适当体积后,石油醚萃取至溶液无色,然后再浓缩过滤后上 Diaion HP20 大孔吸附树脂柱,先用水洗脱以除去大部分糖,后用梯度乙醇进行洗脱,将 10% 乙醇部分上 MCI gel CHP20P 柱,然后用梯度的甲醇进行洗脱,分成 A, B, C, D, E, F 共 6 个组分,各组分经过 TSK gel Toyopearl HW40F, MCI gel CHP20P, Cosmosil ODS, 聚酰胺柱色谱的结合应用,分离得到 7 个化合物(I ~ VII)

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色无定形粉末,易溶于水和甲醇;¹H - NMR(DMSO - d₆) δ: 12.41 (1H, s, OH - 5), 7.76(2H, d, J = 8.78 Hz, H - 2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.78 Hz, H - 3', 5'), 6.42 (1H, d, J = 2.02 Hz, H - 8), 6.22 (1H, d, J = 2.02 Hz, H - 6), 5.40 (1H, d, J = 5.94 Hz, H - 1'')。¹³C - NMR(D₂O, TMS) δ: 158.4 (s, C - 2), 136.4 (s, C

- 3), 179.8 (s, C - 4), 162.2 (s, C - 5), 101.5 (d, C - 6), 165.5 (s, C - 7), 96.9 (d, C - 8), 159.6 (s, C - 9), 106.7 (s, C - 10), 123.2 (s, C - 1'), 136.5 (d, C - 2'), 117.6 (d, C - 3'), 161.2 (s, C - 4'), 117.6 (d, C - 5'), 136.5 (d, C - 6'), 105.2 (d, C - 1''), 78.3 (d, C - 2''), 79.7 (d, C - 3''), 76.2 (d, C - 4''), 74.3 (d, C - 5''), 177.8 (s, C - 6'')。ESI - MS⁻ (m/z): 461.21 [M - H]⁻, 285.29 [M - H - glcA]⁻; ESI - MS⁺ (m/z): 485.35 [M + Na]⁺, 507.27 [M - H + 2Na]⁺。与文献所报道的山奈酚 - 3 - O - β - D - 吡喃葡萄糖醛酸苷基本一致^[5], 又因质谱确定含钠,故鉴定为山奈酚 - 3 - O - β - D - 吡喃葡萄糖醛酸钠盐。

化合物 II: 黄色无定形粉末,易溶于水和甲醇;¹H - NMR(DMSO - d₆) δ: 12.30 (1H, s, OH - 5), 8.04 (1H, s, H - 2'), 7.41 (1H, d, J = 7.66 Hz, H - 6'), 6.84 (1H, d, J = 7.6 Hz, H - 5'), 6.32 (1H, brs, H - 6), 6.06 (1H, brs, H - 8), 5.76 (1H, d, J = 6.5 Hz, H - 1'')。¹³C - NMR(D₂O, TMS) δ: 158.0 (s, C - 2), 136.4 (s, C - 3), 179.6 (s, C - 4), 162.0 (s, C - 5), 101.3 (d, C - 6),

165.3(s, C-7), 96.9(d, C-8), 158.7(s, C-9), 106.5(s, C-10), 122.2(s, C-1'), 118.5(d, C-2'), 145.8(s, C-3'), 150.0(s, C-4'), 117.8(d, C-5'), 177.7(s, C-6'), 105.1(d, C-1''), 78.2(d, C-2''), 80.0(d, C-3''), 76.4(d, C-4''), 74.4(d, C-5''), 177.5(s, C-6'')。ESI-MS⁻(m/z): 477.04[M-H]⁻, 301.16[M-H-glcA]⁻; ESI-MS⁺(m/z): 501.06[M+Na]⁺, 523.36[M-H+2Na]⁺。与文献所报道的槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸苷基本一致^[6,7], 又因质谱确定含钠, 故鉴定为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸钠盐。

化合物 III: 黄色无定形粉末, 易溶于水和甲醇; ¹H-NMR(DMSO-d₆) δ: 12.20(1H, s, OH-5), 7.52(2H, s, H-2', 6'), 6.41(1H, brs, H-8), 6.22(1H, brs, H-6), 5.14(1H, d, J=6.03 Hz, H-1''), ¹³C-NMR(D₂O, TMS) δ: 157.8(s, C-2), 136.4(s, C-3), 179.4(s, C-4), 161.9(s, C-5), 96.7(d, C-6), 165.1(s, C-7), 101.2(d, C-8), 158.2(s, C-9), 106.5(s, C-10), 122.2(s, C-1'), 111.3(d, C-2'), 146.5(s, C-3'), 138.7(s, C-4'), 146.5(s, C-5'), 111.3(d, C-6'), 104.7(d, C-1''), 78.1(d, C-2''), 80.2(d, C-3''), 76.4(d, C-4''), 74.5(d, C-5''), 179.4(s, C-6'')。ESI-MS⁻(m/z): 493.17[M-H]⁻, 317.26[M-H-glcA]⁻; ESI-MS⁺(m/z): 517.29[M+Na]⁺, 539.24[M-H+2Na]⁺, 495.27[M+H]⁺。与文献所报道的杨梅素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸苷基本一致^[6], 又因质谱确定含钠, 故鉴定为杨梅素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸钠盐。

化合物 IV: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇、丙酮; ¹H-NMR(DMSO-d₆) δ: 6.12(2H, d, H-3, 5), 4.65(1H, d, J=7.36 Hz, H-1'), 3.78(6H, s, OCH₃-2, 6), 3.68(1H, brd, J=5.21 Hz, H-6'a), 3.65(1H, brd, J=6.16 Hz, H-6', β), 3.2-2.9(4H, m, H-2', 3', 4', 5')。 ¹³C-NMR(DMSO-d₆, TMS) δ: 57.1(q, 2XOCH₃), 63.0(d, C-6'), 71.7(d, C-4'), 76.1(d, C-2'), 78.1(d, C-5'), 78.6(d, C-3'), 95.0(d, C-3, 5), 106.6(d, C-1'), 130.0(s, C-1), 155.1(s, C-2, 6), 156.3(s, C-4) 与文献所报道的 2,6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷基本一致^[8,9]。

化合物 V: 无定形粉末, 易溶于甲醇、水; ¹H-NMR(D₂O) δ: 7.93(1H, d, J=8.12 Hz), 7.81

(1H, d, J=7.45 Hz), 7.52(1H, s), 7.45(1H, t, J=7.7 Hz), 7.36(1H, t, J=7.1 Hz), 4.06(1H, dd, J=8.3, 4.7 Hz), 3.50(1H, dd, J=15.5, 4.7 Hz), 3.31(1H, dd, J=15.5, 8.3 Hz)。 ¹³C-NMR(D₂O, TMS) δ: 170.4, 136.3, 126.2, 123.6, 121.2, 118.6, 117.1, 110.8, 106.3, 53.3, 26.0 与文献所报道的色氨酸基本一致^[10]。

化合物 VI: 白色无定形粉末(水); ¹H-NMR(DMSO-d₆) δ: 7.23(s); 与没食子酸标准对照品共薄层, Rf 值完全一致。与文献报道的没食子酸一致^[11,12]。

化合物 VII: 针状结晶(甲醇), 易溶于甲醇、乙醇、氯仿; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 8.14(2H, dd, J=1.3, 8.2 Hz, H-2, 6), 7.62(1H, tt, J=1.5, 7.4 Hz, H-4), 7.48(2H, td, J=1.5, 7.5 Hz, H-3, 5) 与苯甲酸标准对照品共薄层, Rf 值完全一致。以上理化数据与文献报道的苯甲酸一致^[5]。

致谢: 中科院上海有机所史丽萍老师代测核磁共振谱; 上海医药工业研究院王慧敏老师代测质谱。

参考文献:

- [1] 谢明勇, 李磊. 青钱柳化学成分和生物活性研究概况[J]. 中草药, 2001, 32(4): 365.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编(下册)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978: 759.
- [3] 易醒, 谢明勇. 青钱柳对胆固醇调节作用的初步研究[J]. 中国商办业, 2000, 4: 51.
- [4] 黄敬耀, 楼兰英, 徐彭. 摇钱树叶的药理研究[J]. 中药通报, 1986, 11(11): 61.
- [5] 张晓琦, 叶文才, 殷志琦, 等. 青钱柳化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(10): 791.
- [6] 谢百波, 许富泉, 李良波, 等. 元宝槭树叶中的黄酮苷[J]. 云南植物研究, 2005, 27(3): 232.
- [7] Mahmouda II, Marzouk MSA, Moharram FA, et al. Acylated flavonol glycosides from *Eugenia jambolana* leaves[J]. Phytochemistry, 2001, 58: 1239.
- [8] Saijo R, Nonaka GI, Nishioka I. Phenol glycoside gallates from needles of *Picea abies* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(9): 2443.
- [9] Ishimura K, Sudo H, Satake M, et al. Phenyl glycosides from a hairy root culture of *Swertia japonica* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(12): 3823.
- [10] 于德泉, 杨峻山主编. 分析化学手册(第7分册), 核磁共振波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 251.
- [11] 李勇军, 何讯, 刘丽娜, 等. 红草化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(6): 444.
- [12] 沙东旭, 刘英华, 王龙顺, 等. 叶下珠化学成分研究[J]. 沈阳药科大学报, 2000, 17(3): 176.

收稿日期: 2007-01-19