

· 论 文 ·

青钱柳中一个新的酯苷类化合物

方泗杨^{1,2}, 张兴贵^{1,3}, 叶 宇¹, 王珂清³, 姚志仁^{1,2}, 黄亚萍^{1,2}, 张 健², 秦艳华^{3*}, 殷志琦^{1**}⁽¹⁾中国药科大学中药学院中药制药系,南京 211198; ⁽²⁾江苏省中医药研究院转化医学实验室,南京 210028;³江苏中烟工业有限责任公司,南京 210019)

摘要 对青钱柳 [*Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinskaja] 叶的乙醇提取物正丁醇萃取部位进行化学成分研究。综合应用硅胶、MCI、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱、半制备高效液相色谱等多种色谱技术进行分离纯化, 从中分离得到 8 个糖苷类化合物。根据理化性质及光谱数据分别鉴定为 3-乙基-4-甲基戊酯-O-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(**1**)、胡桃苷 E (**2**)、(4S)-α-松油醇-8-O-α-L-呋喃阿拉伯糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(**3**)、(4S)-α-松油醇-8-O-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(**4**)、丁子香酚-O-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(**5**)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯(**6**)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸苷(**7**)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸苷(**8**)。其中化合物**1**为新化合物, 化合物**2~6**为首次从青钱柳属中分离得到。

关键词 青钱柳; 化学成分; 糖苷; 分离鉴定

中图分类号 R284 文献标志码 A 文章编号 1000-5048(2023)01-0056-06

doi: 10.11665/j.issn.1000-5048.20221209002

引用本文 方泗杨,张兴贵,叶宇,等.青钱柳中一个新的酯苷类化合物[J].中国药科大学学报,2023,54(1):56–61.

Cite this article as: FANG Siyang, ZHANG Xinggui, YE Yu, et al. A new ester glycoside compound from *Cyclocarya paliurus* [J]. *J China Pharm Univ*, 2023, 54(1): 56–61.

A new ester glycoside compound from *Cyclocarya paliurus*

FANG Siyang^{1,2}, ZHANG Xinggui^{1,3}, YE Yu¹, WANG Keqing³, YAO Zhiren^{1,2}, HUANG Yaping^{1,2}, ZHANG Jian², QIN Yanhua^{3*}, YIN Zhiqi^{1**}

¹Department of Traditional Chinese Pharmacutic, School of Traditional Chinese Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198; ²Jiangsu Provincial Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028; ³China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Nanjing 210019, China

Abstract Chemical constituents of *n*-butanol part of ethanol extract from the leaves of *Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinskaja were studied. Eight glycosides were separated and purified by silica gel, MCI, ODS, Sephadex LH-20 column chromatography and semi-preparative high-performance liquid chromatography. Based on the physicochemical properties and spectral data, these compounds were 3-ethyl-4-methyl-pentyl ester-O-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (**1**), juglanoside E (**2**), (4S)-α-terpineol-8-O-α-L-arabinofuranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (**3**), (4S)-α-terpineol-8-O-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (**4**), eugenyl-O-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside (**5**), kaempferol-3-O-β-D-glucuronopyranosyl methylester (**6**), kaempferol-3-O-β-D-glucuronopyranoside (**7**), and quercetin-3-O-β-D-glucuronopyranoside (**8**). Among them, compound **1** was a new compound, and compounds **2~6** were isolated from the genus *Cyclocarya* for the first time.

Key words *Cyclocarya paliurus*; chemical constituents; glycoside; isolation and identification

收稿日期 2022-12-09 通信作者 *Tel: 13913970163 E-mail: qinyh@jszygs.com

**Tel: 13813879136 E-mail: chyzq2005@126.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(No. 81872984); 江苏高校“青蓝工程”资助项目; 江苏中烟工业有限责任公司科技项目(No. H202204)

This study was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 81872984), "Qing-Lan" Project of Jiangsu Higher Education Institutions, and the Science and Technology Project of China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd. (No. H202204)

青钱柳 [*Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinskaja] 是胡桃科青钱柳属落叶乔木, 为我国特有的单种属植物^[1], 被誉为植物界的大熊猫、医学界的第三棵树, 广泛分布于江苏、安徽、浙江、江西、福建等地^[2]。青钱柳叶性温、味微苦, 具有祛风止痛、杀虫止痒等功效, 民间还发现它具有清热解毒、生津止渴、降压、强心, 以致延年益寿的作用^[3]。现代药理学研究表明青钱柳具有降血糖、降血压、降血脂、抗氧化等多种药理作用, 可以有效防治糖尿病及心脑血管疾病等多种慢性疾病^[4-5], 显示出良好的应用前景。化学成分研究表明, 青钱柳中含有三萜、黄酮、多糖等多种化学成分^[6], 但其药效物质基础尚未完全阐明。目前对青钱柳化学成分研究主要集中在中小极性部位, 大极性部位研究较少。文献调研发现青钱柳提取物正丁醇萃取部位可明显降低小鼠肝脏自发性丙二醛的生成, 减轻 CCl₄、H₂O₂、Fe²⁺-VitC 所致的肝脏脂质过氧化反应, 具有较强的体外抗脂质过氧化作用^[7]。

为了进一步探索青钱柳不同药效部位活性成分及化学物质基础, 本研究旨在深入挖掘青钱柳乙醇提取物正丁醇萃取部位中的活性成分, 并从中分离纯化得到 8 个化合物, 分别鉴定为 3-乙基-4-甲基戊酯-O-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(1)、胡桃苷 E(2)、(4S)-α-松油醇-8-O-α-L-呋喃阿拉伯糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(3)、(4S)-α-松油醇-8-O-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(4)、丁子香酚-O-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(5)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯(6)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸苷(7)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸苷(8)。其中化合物 1 为新化合物, 化合物 2~6 为首次从青钱柳属中分离得到。

1 材 料

1.1 药 材

青钱柳叶采自南京林业大学种植基地, 经中国药科大学中药资源学教研室秦民坚教授鉴定为青钱柳 [*Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinskaja], 植物标本(L20201018)现存于中国药科大学中药制

药系。

1.2 仪器与试剂

UV-2600i 型紫外光谱仪(日本岛津公司); Tensor 27 型红外光谱仪、Avance-500 型核磁共振谱仪(德国布鲁克公司); Autopol IV 旋光仪(美国鲁道夫公司); 1260 Infinity 高效液相色谱仪、Q-TOF-6520 型质谱仪(美国安捷伦公司); 半制备液相色谱仪(美国 LabAlliance 公司); 5C₁₈-AR-II 制备、分析色谱柱(日本 Cosmosil 公司); 100~200 目、200~300 目硅胶(青岛海洋化工厂); ODS RP-18 硅胶、硅胶 60 F₂₅₄ 薄层色谱板(德国 Merck 公司); ODS RP-18 柱(日本 YMC 公司); MCI 树脂(日本三菱化学公司); Sephadex LH-20(美国 Pharmacia 公司); 甲醇、乙腈(色谱级, 上海星可高纯溶剂有限公司), 实验用水(杭州娃哈哈集团有限公司), 其他试剂均为市售分析纯。

2 提取分离

取干燥后的青钱柳叶 49.6 kg, 加入 80% 乙醇, 浸渍法提取 3 次, 每次 7 d。提取液合并后经减压浓缩至无醇味, 得到粗浸膏(9.4 kg)。将粗浸膏悬浮在水中, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 得到各个萃取部位。取部分正丁醇萃取部位(1.3 kg)经 D101 大孔树脂柱色谱法, 以乙醇-水梯度(0:100→95:5)洗脱得到 7 个组分(Fr. A~G)。Fr. B 经硅胶(200~300 目)柱色谱, 以 CHCl₃-MeOH(100:10→0:100)洗脱得到 Fr. B1~B7。Fr. B3 经 Sephadex LH-20 柱色谱、MCI 柱色谱反复分离, 最后经半制备 HPLC 等度洗脱纯化, 得到化合物 1(4.6 mg)、3(5.0 mg)、4(5.1 mg)、6(20.1 mg)。Fr. B4 经 Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 反相柱色谱及硅胶柱色谱梯度洗脱, 最后经半制备 HPLC 等度洗脱纯化, 得到化合物 2(12.9 mg)、5(3.5 mg)。Fr. B5 经 Sephadex LH-20 柱色谱得到化合物 7(7.6 mg)、8(12.7 mg)。化合物 1~8 的结构式见图 1。

3 结构鉴定

3.1 化合物 1

黄色油状物(甲醇), [α]_D²⁰-57.0°(c 0.1,

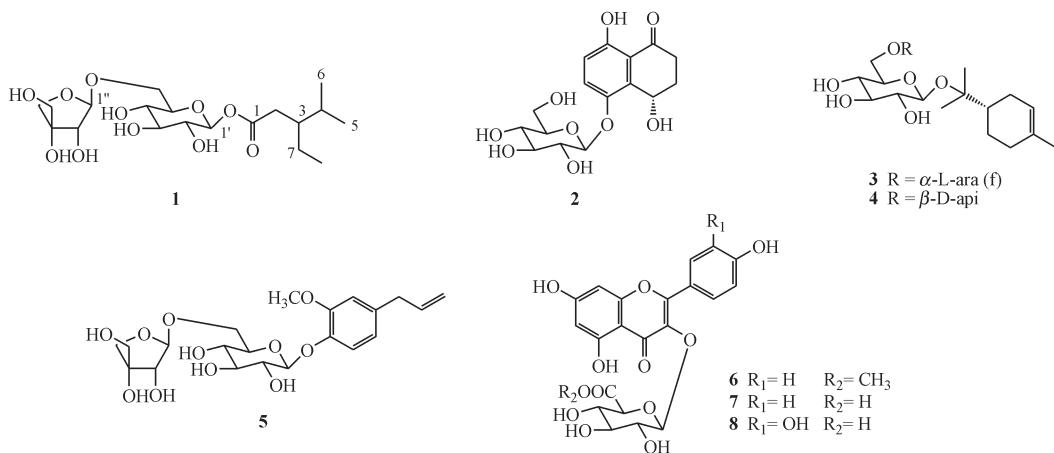


Figure 1 Chemical structures of compounds 1–8

MeOH), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。香草醛-浓硫酸反应显黄色, Molish反应呈阳性, 酸水解检出D-葡萄糖和D-芹糖, 推测其为糖苷类化合物。HR-TOF-MS 显示准分子离子峰 m/z : 461.199 36 [$M + Na$]⁺ (calcd for $C_{19}H_{34}O_{11}Na$, 461.199 33), 确定其分子式为 $C_{19}H_{34}O_{11}$, 相对分子质量为 438。UV (CH_3OH) λ_{max} 222 nm; IR (KBr ν) : 3 393.6, 2 932.6, 1 745.2, 1 074.3 cm⁻¹。

¹H NMR 谱显示其含有 3 个甲基氢信号 δ 1.00 (3H, t, J = 7.7 Hz)、0.99 (3H, d, J = 6.8 Hz) 和 0.96 (3H, d, J = 6.8 Hz)。¹³C NMR 显示该化合物有 19 个碳信号, 其中 δ 174.4 为酯羰基碳信号, δ 19.8、19.0、12.0 为甲基碳信号。¹H NMR 谱亦显示 δ 5.54 (1H, d, J = 8.2 Hz)、5.05 (1H, d, J = 2.2 Hz) 的糖端基质子信号, δ 4.04 ~ 3.39 为糖环上其他氢信号。¹³C NMR 谱显示对应的糖端基碳信号 δ 111.0、95.2, 糖环上其他连氧碳信号 δ 80.6 ~ 65.8。综合上述信息, 结合酸水解结果, 并与文献报道的葡萄糖和芹糖数据^[8]对照, 说明化合物 1 结构中含有一个 β -D-葡萄糖和一个 β -D-芹糖。将化合物 1 的碳氢数据与文献报道的 3-ethyl-4-methyl pentanol- O - β -D-apiofuranosyl-(1→6)- β -D-glucopyranoside^[8]对照, 两者核磁数据接近, 差别在于化合物 1 的 C-1、C-1' 位碳信号不同, 故推测化合物 1 是 C-1 位连酯羰基的 3-乙基-4-甲基戊酯糖苷。

化合物**1**的平面结构可通过HSQC、¹H-¹H COSY及HMBC图谱数据解析确定。¹H-¹H COSY 谱显示, $\delta_{\text{H-3}}$ 1.83~1.80与 $\delta_{\text{H-2b}}$ 2.50和 $\delta_{\text{H-2a}}$ 2.34均有相关信号, 结合碳谱信号, H-2与酯羰基相连; $\delta_{\text{H-3}}$

1.83 ~ 1.80、 δ_{H-6} 0.99 和 δ_{H-5} 0.96 与 δ_{H-4} 1.88 ~ 1.84 有相关信号, 形成 H-3/H-4/H-5、6 的侧链连接方式; δ_{H-7b} 1.52、 δ_{H-7a} 1.40 与 δ_{H-3} 1.83 ~ 1.80、 δ_{H-8} 1.00 有相关信号, 形成 H-3/H-7/H-8 的侧链连接方式。HMBC 谱中的 δ_{H-2b} 2.50、 δ_{H-2a} 2.34 与 δ 174.4 相关信号, 证实 δ 174.4 为与 C-2 位相连的酯羰基碳信号。糖的连接位置和顺序可通过 HMBC 谱确定, $\delta_{H-1'}$ 5.54 与 δ_{C-1} 174.4 的相关信号证实葡萄糖连接在昔元的 1 位, $\delta_{H-1''}$ 与 $\delta_{C-6'}$ 68.3 以及 $\delta_{H-6'b}$ 4.04 ~ 4.02、 $\delta_{H-6'a}$ 3.70 与 $\delta_{C-1''}$ 111.0 的相关信号证实阿拉伯糖连接在葡萄糖的 6' 位。



Figure 2 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC ($\text{H}\rightarrow\text{C}$) correlations of compound **1**

综合上述解析,化合物**1**的结构确定为3-乙基-4-甲基戊酯-O- β -D-呋喃芹糖-(1→6)- β -D-吡喃葡萄糖苷,即3-ethyl-4-methyl-pentyl ester-O- β -D-apiofuranosyl-(1→6)- β -D-glucopyranoside,经Scifinder检索为一新化合物。化合物**1**的NMR波谱数据全归属见表1。

3.2 化合物 2

淡黄色无定型粉末,易溶于甲醇,紫外254 nm下有暗斑,365 nm下有黄色荧光,浓硫酸-香草醛反应显粉色,Molish反应呈阳性。分子式为 $C_{16}H_{20}O_9$,相对分子质量为356。 1H NMR(CD_3OD ,500 MHz) δ : 7.62(1H,d, $J=9.0$ Hz,H-6),6.96(1H,d, $J=9.0$ Hz,H-7),5.45(1H,t, $J=3.0$ Hz,

Table 1 NMR spectroscopic data of compound **1** (500 and 125 MHz, CD₃OD, *J* in Hz)

Position	$\delta_{\text{H}}^{\text{a})}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{b})}$	¹ H- ¹ H COSY	HMBC (H→C)
1	-	174.4	-	-
2	2.34(dd, 15.6, 7.4), 2.50 (dd, 15.6, 5.9)	36.6	H-3	C-1, 3, 4, 7
3	1.83–1.80(m)	43.7	H-2, 4	C-1, 2, 4, 5, 6, 7, 8
4	1.88–1.84(m)	30.7	H-3, 5, 6	C-2, 3, 5, 6, 7
5	0.96(d, 6.8)	19.0	-	C-3, 4, 6
6	0.99(d, 6.8)	19.8	-	C-3, 4, 5
7	1.40(m), 1.52(m)	24.7	H-3, 8	C-2, 3, 4, 8
8	1.00(t, 7.7)	12.0	-	C-3, 7
Glc-1'	5.54(d, 8.2)	95.2	H-2'	C-1
2'	3.42–3.39 ^{c)}	74.0	H-1'	C-1', 3'
3'	3.49(dd, 9.0, 9.0)	78.1	H-2', 4'	C-1', 2', 4'
4'	3.44–3.40 ^{c)}	71.3	H-3', 5'	C-1', 3', 5', 6'
5'	3.59(ddd, 9.7, 5.7, 2.0)	77.7	H-4', 6'	C-1', 3', 6'
6'	3.70(dd, 11.5, 5.7), 4.04–4.02 ^{c)}	68.3	H-5'	C-4', 5', 1"
Api-1"	5.05(d, 2.2)	111.0	H-2"	C-6', 3", 4"
2"	3.98(d, 2.2)	78.0	H-1"	C-1", 4", 5"
3"	-	80.6	-	-
4"	3.84(d, 9.6), 4.04(d, 9.6)	75.1	-	C-1", 2", 3", 5"
5"	3.67(s)	65.8	-	C-2", 3", 4"

^{a)} Measured at 500 MHz; ^{b)} Measured at 125 MHz; ^{c)} Overlapped signals; Glc: glucopyranosyl; Api: apiofuranosyl.

H-4), 4.89(1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'), 3.99(1H, m, H-6'b), 3.81(1H, m, H-6'a), 3.54(1H, m, H-2'), 3.48(1H, m, H-3'), 3.45(3H, m, H-4'), 3.44(1H, m, H-5'), 3.16(1H, m, H-2a), 2.62(1H, m, H-2b), 2.34(1H, m, H-3a), 2.30(1H, m, H-3b)。¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 206.5(C-1), 33.6(C-2), 30.3(C-3), 61.3(C-4), 148.9(C-5), 128.5(C-6), 119.0(C-7), 159.1(C-8), 116.2(C-9), 134.8(C-10), 104.6(C-1'), 75.4(C-2'), 78.0(C-3'), 71.4(C-4'), 78.4(C-5'), 62.6(C-6')。以上波谱数据与文献[9]对照基本一致, 故确定化合物**2**为胡桃苷E(juglanoside E)。

3.3 化合物**3**

黄色油状物(甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。香草醛-浓硫酸反应显紫色, Molish反应呈阳性。相对分子质量448, 分子式C₂₁H₃₆O₁₀。¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 5.45(1H, br. s, H-2), 5.01(1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-1"), 4.56(1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.08~4.04(3H, overlapped, H-6'a, 2", 4"), 3.92(1H, dd, *J* = 5.7, 3.1 Hz, H-3"), 3.83(1H, dd, *J* = 11.8, 3.3 Hz, H-5'a), 3.73(1H, dd, *J* = 11.8, 5.1 Hz, H-5'b), 3.65(1H, dd, *J* = 10.9, 5.8 Hz, H-

6'b), 3.48(1H, ddd, *J* = 10.9, 5.8, 2.5 Hz, H-5'), 3.42(1H, overlapped, H-3'), 3.37(1H, overlapped, H-4'), 3.23(1H, dd, *J* = 9.2, 7.5 Hz, H-2'), 2.21~2.07(3H, overlapped, H-3a, 5a, 6a), 2.01(1H, dd, *J* = 15.9, 5.5 Hz, H-6b), 1.89(1H, m, H-3b), 1.78(1H, dd, *J* = 11.7, 4.1 Hz, H-4), 1.72(3H, s, H-7), 1.34~1.31(1H, overlapped, H-5b), 1.32(3H, s, H-10), 1.28(3H, s, H-9)。¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 134.9(C-1), 121.9(C-2), 28.1(C-3), 45.1(C-4), 25.2(C-5), 32.1(C-6), 23.6(C-7), 81.1(C-8), 23.0(C-9), 25.1(C-10), 98.6(C-1'), 75.3(C-2'), 78.3(C-3'), 72.1(C-4'), 76.2(C-5'), 68.3(C-6'), 109.9(C-1"), 83.1(C-2"), 79.0(C-3"), 86.0(C-4"), 63.1(C-5")。以上波谱数据与文献[10]对照基本一致, 故确定化合物**3**为(4S)- α -松油醇-8-O- α -L-呋喃阿拉伯糖-(1→6)- β -D-呋喃葡萄糖苷。

3.4 化合物**4**

黄色油状物(甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。香草醛-浓硫酸反应显紫色, Molish反应呈阳性。相对分子质量448, 分子式C₂₁H₃₆O₁₀。¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 5.45(1H, br. s, H-2), 5.05(1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-1"), 4.54(1H, d, *J* =

7.7 Hz, H-1'), 4.04(1H, d, J = 9.8 Hz, H-3''), 4.01 (1H, dd, J = 10.9, 1.9 Hz, H-6'a), 3.94(1H, d, J = 2.2 Hz, H-2''), 3.84(1H, d, J = 9.8 Hz, H-4''), 3.66(2H, s, H-5''), 3.67~3.61(1H, overlapped, H-3''), 3.44~3.40(2H, overlapped, H-4', 6'b), 3.39~3.31(1H, overlapped, H-5''), 3.22(1H, dd, J = 9.1, 7.7 Hz, H-2''), 2.21~2.09(3H, overlapped, H-3a, 5a, 6a), 2.00(1H, dd, J = 16.0, 5.4 Hz, H-6b), 1.94~1.83(1H, m, H-3b), 1.78(1H, m, H-4), 1.72(3H, s, H-7), 1.32(3H, s, H-10), 1.27(3H, s, H-9), 0.97(1H, dd, J = 14.4, 5.4 Hz, H-5b)。
¹³C NMR(CD₃OD, 125 MHz) δ : 134.9(C-1), 121.9 (C-2), 28.1(C-3), 45.1(C-4), 25.1(C-5), 32.1(C-6), 23.6(C-7), 81.1(C-8), 25.2(C-9), 23.0(C-10), 98.6(C-1'), 75.4(C-2'), 78.4(C-3'), 71.9(C-4'), 76.4(C-5'), 68.8(C-6'), 111.0(C-1''), 78.1 (C-2''), 80.6(C-3''), 75.1(C-4''), 65.9(C-5'')。

以上波譜數據與文獻[11]對照基本一致，故確定化合物**4**為(4S)- α -松油醇-8-*O*- β -D-呋喃芹糖-(1→6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

3.5 化合物**5**

黃色油狀物(甲醇)，易溶于甲醇等有機溶劑。香草醛-濃硫酸反應顯黃色，Molish反應呈陽性。相對分子質量458，分子式C₂₁H₃₀O₁₁。
¹H NMR(CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.13(1H, d, J = 8.2 Hz, H-6), 6.88(1H, d, J = 2.0 Hz, H-3), 6.80(1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-5), 6.01(1H, ddt, J = 16.8, 10.1, 6.7 Hz, H-8), 5.12(1H, br dd, J = 16.8, 1.8 Hz, H-9a), 5.08(1H, br dd, J = 10.1, 1.8 Hz, H-9b), 5.02 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-1''), 4.85(1H, d, J = 7.3 Hz, H-1'), 4.04(1H, dd, J = 11.2, 1.9 Hz, H-6'a), 3.99 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4'a), 3.94(1H, d, J = 2.4 Hz, H-2''), 3.90(3H, s, 2-OMe), 3.79(1H, d, J = 9.6 Hz, H-4'b), 3.67(1H, dd, J = 11.2, 6.5 Hz, H-6'b), 3.62(2H, s, H-5''), 3.58(1H, ddd, J = 8.7, 6.5, 1.9 Hz, H-5'), 3.55~3.47(2H, overlapped, H-3', 4')，3.41~3.37(3H, overlapped, H-2', 7)。
¹³C NMR(CD₃OD, 125 MHz) δ : 146.3(C-1), 150.8 (C-2), 118.5(C-3), 136.6(C-4), 122.2(C-5), 114.2(C-6), 40.8(C-7), 139.0(C-8), 115.9(C-9), 56.8(2-OMe), 103.2(C-1'), 74.9(C-2'), 78.0(C-3'), 71.6(C-4'), 77.8(C-5'), 68.7(C-6'), 111.0

(C-1''), 77.0(C-2''), 80.5(C-3''), 75.0(C-4''), 65.6(C-5'')。

以上波譜數據與文獻[12]對照基本一致，故確定化合物**5**為丁子香酚-*O*- β -D-呋喃芹糖-(1→6)-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

3.6 化合物**6**

黃色針狀結晶(甲醇)，易溶于甲醇、吡啶等有機溶劑。香草醛-濃硫酸反應顯黃色，鹽酸-鎂粉反應和Molish反應呈陽性。ESI-MS顯示準分子離子峰m/z:475.078 88[M-H]⁻，確定其相對分子質量為476，分子式C₂₂H₂₀O₁₂。
¹H NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ : 12.50(1H, s, 5-OH), 10.87(1H, br. s, 7-OH), 10.18(1H, br. s, 4'-OH), 8.01(2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', H-6'), 6.88(2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', H-5'), 6.44(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.22(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.46(1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 3.57 (3H, s, OMe)。
¹³C NMR(DMSO-d₆, 125 MHz) δ : 156.4(C-2), 133.0(C-3), 177.2(C-4), 161.2(C-5), 98.8(C-6), 164.3(C-7), 93.7(C-8), 156.6(C-9), 103.9(C-10), 120.6(C-1'), 130.9(C-2'), 115.1(C-3'), 160.1(C-4'), 115.1(C-5'), 130.9(C-6'), 101.4(C-1''), 73.9(C-2''), 75.5(C-3''), 71.4 (C-4''), 75.6(C-5''), 168.9(C-6''), 51.8(OMe)。

以上波譜數據與文獻[13]對照基本一致，故確定化合物**6**為山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯。

3.7 化合物**7**

黃色無定型粉末(甲醇)，易溶于甲醇、吡啶等有機溶劑。香草醛-濃硫酸反應顯黃色，鹽酸-鎂粉反應和Molish反應呈陽性。相對分子質量462，分子式C₂₁H₁₈O₁₂。
¹H NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ : 12.49(1H, s, 5-OH), 8.02(2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', H-6'), 6.84(2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', H-5'), 6.30 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.09(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.46(1H, d, J = 7.4 Hz, H-1''), 3.34~3.18 (4H, overlapped, H-2''-5'')。
¹³C NMR(DMSO-d₆, 125 MHz) δ : 156.3(C-2), 133.1(C-3), 177.4(C-4), 161.0(C-5), 98.6(C-6), 164.5(C-7), 93.7(C-8), 156.3(C-9), 103.7(C-10), 120.8(C-1'), 131.0 (C-2'), 115.0(C-3'), 159.9(C-4'), 115.0(C-5'), 131.0(C-6'), 101.0(C-1''), 74.0(C-2''), 76.3(C-3''), 72.0(C-4''), 74.4(C-5''), 171.7(C-6'')。

以上波譜數據與文獻[13]對照基本一致，故確定化合物**7**為山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷。

3.8 化合物 8

黄色无定型粉末(甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。香草醛-浓硫酸反应显黄色, 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应呈阳性。相对分子质量 478, 分子式 $C_{21}H_{20}O_{13}$ 。 1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.27 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-2'), 7.35 (1H, dd, J = 8.4, 2.3 Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.36 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.27 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-1''), 3.40 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-5''), 3.27 ~ 3.20 (3H, overlapped, H-2''-4'')。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 157.5 (C-2), 133.9 (C-3), 177.5 (C-4), 160.9 (C-5), 98.9 (C-6), 164.8 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 103.6 (C-10), 120.6 (C-1'), 118.0 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 115.4 (C-5'), 120.5 (C-6'), 102.8 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.6 (C-3''), 71.8 (C-4''), 74.2 (C-5''), 172.0 (C-6'')。以上波谱数据与文献[14]对照基本一致, 故确定化合物 8 为槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷。

4 结果与讨论

目前对青钱柳叶化学成分研究集中在中小极性部位, 结构类型主要为三萜类和黄酮类化合物, 现已从中分离得到超过 250 个单体成分, 但对青钱柳叶中大极性部位研究较少。为了进一步探索青钱柳叶不同药效部位活性成分及化学物质基础, 本研究对青钱柳叶的正丁醇萃取部位进行了化学成分初步研究, 分离并鉴定了 8 个化合物, 其中化合物 1 为新化合物, 化合物 2 ~ 6 为首次从青钱柳属中分离得到。本研究结果丰富了青钱柳叶大极性部位的化学物质基础, 为其药用价值的开发利用提供了数据支撑。但本研究对青钱柳叶的化学物质基础研究还不够全面, 且未对所分离得到的化合物进行药理活性研究, 有待后续继续深入探索。

References

- [1] Editorial Board of the Flora of China. *Flora of China* (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1979, 21: 19.
- [2] Editorial Board of Chinese Materia Medica, State Administration of Traditional Chinese Medicine. *Chinese Materia Medica* (中华本草) [M]. Shanghai: Science and Technology Press, 1999, 5: 370-371.
- [3] Huang JY, Lou LY, Xu P. Pharmacological studies on *Cyclocarya paliurus* leaves (Presentation) [J]. *Bull Chin Mater Med* (中药通报), 1986, 11(11): 61.
- [4] Chen ZL, Jian YQ, Wu Q, et al. *Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinskaja: botany, ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacology [J]. *J Ethnopharmacol*, 2022, 285: 114912.
- [5] Zhao MG, Yang HM, Jiang CH, et al. Intervention effects of the triterpenoids from *Cyclocarya paliurus* on free fatty acids-induced steatosis in HepG2 cells [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2018, 49(3): 333-340.
- [6] Zhao JJ, Wang ZT, Xu DP, et al. Advances on *Cyclocarya paliurus* polyphenols: extraction, structures, bioactivities and future perspectives [J]. *Food Chem*, 2022, 396: 133667.
- [7] Chen W, Duan XQ, Liang CQ, et al. Experimental study on anti-lipid peroxidation effect of *n*-butanol extract from *Cyclocarya paliurus* [J]. *Guangxi J Tradit Chin Med* (广西中医药), 2009, 32(4): 57-59.
- [8] Koyama Y, Yamamoto M, Matsunami K, et al. Prenylated flavonoid glucoside and two aliphatic alcohol glycosides from the leaves of *Euodia meliaeifolia* (Hance) Benth [J]. *J Nat Med*, 2011, 65(1): 212-216.
- [9] Cai L, Liu CS, Fu XW, et al. Two new glucosides from the pellicle of the walnut (*Juglans regia*) [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2012, 2(4): 150-153.
- [10] Kikuzaki H, Miyajima Y, Nakatani N. Phenolic glycosides from berries of *Pimenta dioica* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71 (5): 861-865.
- [11] Nagatani Y, Warashina T, Noro T. Studies on the constituents from the aerial part of *Baccharis dracunculifolia* DC. II [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2002, 50(5): 583-589.
- [12] Liu GY, Yang XZ. Chemical constituents from *Lavandula angustifolia* [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2020, 42(5): 1214-1218.
- [13] Jung HA, Kim JE, Chung HY, et al. Antioxidant principles of *Nelumbo nucifera* stamens [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26 (4): 279-285.
- [14] Smolarz HD, Budzianowski J, Bogucka-Kocka A, et al. Flavonoid glucuronides with anti-leukaemic activity from *Polygonum amphibium* L [J]. *Phytochem Anal*, 2008, 19(6): 506-513.