

青龙衣中二芳基庚烷类成分研究

周媛媛*, 王栋

(黑龙江中医药大学药学院, 哈尔滨 150040)

[摘要] 目的: 研究青龙衣中具有抗肿瘤活性的二芳基庚烷类成分。方法: 采用硅胶柱色谱和大孔吸附树脂等色谱方法对药材抗肿瘤活性部位即乙酸乙酯部位和氯仿部位进行目的性分离。结果: 共分离得到 5 个二芳基庚烷类化合物。利用核磁共振波谱方法确定了化合物的结构, 分别为 1-(4'-羟基苯基)-7-(3"-甲氧基-4"-羟基苯基)-4-烯-3-庚酮(I), 1-(4'-羟基苯基)-7-(3"-甲氧基-4"-羟基苯基)-5-甲氧基-3-庚酮(II), 1-(4'-羟基苯基)-7-(3"-甲氧基苯基)-2-羟基-3',4"-环氧-3-庚酮(III), 4"-epoxy-1-(4'-羟基苯基)-7-(3"-甲氧基苯基)-3',4"-环氧-3-庚醇(IV), galleon(V)。结论: 其中化合物 I, II 为首次从青龙衣中分离得到的线性二芳基庚烷类化合物。

[关键词] 青龙衣; 化学成分; 二芳基庚烷

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)22-0092-02

Studies on Diarylheptanoids from Qinglongyi

ZHOU Yuan-yuan*, WANG Dong

(Heilongjiang University of Traditional Chinese Medicine, Teaching and Researching Room of Chinese Herbal Medicine Chemistry, Harbin 150040, China)

[Abstract] **Objective:** To study the anticancer diarylheptanoids from Qinglongyi. **Method:** The chemical components from the EtOAc and CHCl₃ extracts of the pericarps of *Juglans mandshurica* Maxim were isolated by chromatography with silica gel columns and AB-8 resin etc. For the obtainment of diarylheptanoids. **Result:** There are five compounds isolated which are 1-(4'-hydroxyphenyl)-7-(3"-methoxyl-4"-hydroxyphenyl)-heptene-4-en-3-one (I), 1-(4'-hydroxyphenyl)-7-(3"-methoxyl-4"-hydroxyphenyl)-heptane-5-methoxyl-3-one (II), 3',4"-epoxy-1-(4'-hydroxyphenyl)-7-(3"-methoxylphenyl)-heptane-2-hydroxy-3-one (III), 4"-epoxy-1-(4'-hydroxyphenyl)-7-(3"-methoxylphenyl)-heptane-3-hydroxy (IV), galleon (V). **Conclusion:** Compound I, II were linear diarylheptanoids isolated from Qinglongyi for the first time.

[Key words] Qinglongyi; chemical constituents; diarylheptanoids

青龙衣为胡桃科胡桃属植物核桃楸 *Juglans mandshurica* Maxim 的青果皮^[1], 该药始载于《开宝本草》, 多以其清热解毒、祛风疗癣、止痛止痢等功效入药。现代研究报道的主要化学成分类型包括萜醌类、黄酮类、二芳基庚烷类、多糖类、小分子萜类等挥

发性成分^[2]。其中二芳基庚烷类成分是青龙衣具有显著抗肿瘤活性的有效成分之一。实验研究中得到 5 个该类成分, 其中 2 个线性二芳基庚烷类成分为首次在青龙衣中发现。

1 材料

Bruker-400 型超导核磁共振光谱仪, MS-2010 型质谱仪, Finnigan LCQ LC-MS 联用仪, 岛津公司 FTIR-8400S 型红外光谱仪, 柱色谱硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂生产, AB-8 型大孔吸附树脂由南开大学化工厂生产, 其他试剂均为分析纯。药材经黑龙江中医药大学中药鉴定教研室王振月教师鉴定为北方产核桃楸 *J. mandshurica* 的青果皮。

[收稿日期] 20110610(005)

[基金项目] 黑龙江省研究生创新科研项目(YJSCX2007-0177HLJ)

[通讯作者] *周媛媛, 副教授, 博士, 研究方向: 中药及复方药效物质基础, Tel: 18724628165, E-mail: zhouyuanyuan1998@163.com

2 提取分离

将干燥的青龙衣药材 5.0 kg,粉碎,95% EtOH 回流提取 3 次,减压浓缩得乙醇浸膏(376 g)。提取物用适量水混悬后,用乙酸乙酯和氯仿分别进行两相回流,回收有机试剂后,得乙酸乙酯层浸膏(33 g),通过 AB-8 型大孔吸附树脂柱色谱,以 H₂O 50% EtOH 95% EtOH 依次洗脱,其中 95% EtOH 洗脱组分(12 g)反复用硅胶柱色谱后得到化合物 I(16 mg),化合物 II(18 mg),化合物 V(20 mg)。氯仿洗脱组分(40 g)反复用硅胶柱色谱后得到化合物 III(31 mg),化合物 IV(23 mg)。化学结构式见图 1。

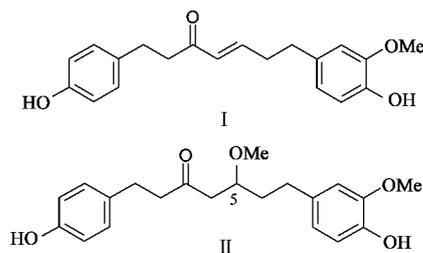


图 1 化合物 I, II 的结构式

3 结构鉴定

化合物 I 无色油状物质。EI-MS 给出 326 [M]⁺,表明相对分子质量应为 326。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.85 (2H, t, J = 7.0 Hz, H-1), 2.81 (2H, t, J = 7.0 Hz, H-2), 6.11 (1H, brd, J = 12.8 Hz, H-4), 6.82 (1H, brd, J = 12.8 Hz, H-5), 2.46 (2H, ddd, J = 8.0, 8.0, 8.0 Hz, H-6), 2.67 (2H, m, H-7), 7.06 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', H-6'), 6.75 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3'和 H-5') 6.88 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5''), 6.68 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-2''), 6.60 (1H, dd, J = 8.5, 2.5 Hz, H-6''), 5.73 (1H, brs, OH), 5.61 (1H, brs, OH), 3.87 (3H, s, 3''-OCH₃)。 ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 28.8 (C-1), 40.8 (C-2), 201.5 (C-3), 130.9 (C-4), 146.6 (C-5), 35.2 (C-6), 33.9 (C-7), 133.2 (C-1'), 129.4 (C-2'), 115.4 (C-3'), 153.8 (C-4'), 115.4 (C-5'), 129.3 (C-6'), 132.3 (C-1''), 111.1 (C-2''), 146.6 (C-3''), 143.5 (C-4''), 114.0 (C-5''), 120.6 (C-6''), 56.4 (3''-OCH₃)。根据 NMR 数据与文献报道^[3],鉴定化合物 I 为 1-(4'-羟基苯基)-7-(3'-甲氧基-4''-羟基苯基)-4-烯-3-庚酮。

化合物 II 黄棕色油状物质。EI-MS: 358 [M]⁺,表明相对分子质量应为 358。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.79 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-1),

2.68 (2H, m, H-2), 2.66 (1H, brd, J = 15.8 Hz, H-4a), 2.44 (1H, m, H-4b), 3.74 (1H, m, H-5), 1.68 (2H, m, H-6), 2.55 (2H, m, H-7), 7.02 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', H-6'), 6.74 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3'和 H-5'), 6.65 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-2''), 6.84 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5''), 6.62 (1H, dd, J = 8.4, 2.5 Hz, H-6''), 3.88 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.30 (3H, s, 5-OCH₃)。 ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 28.8 (C-1), 45.4 (C-2), 208.3 (C-3), 46.3 (C-4), 76.4 (C-5), 36.3 (C-6), 30.8 (C-7), 132.4 (C-1'), 130.1 (C-2'), 115.0 (C-3'), 153.8 (C-4'), 115.0 (C-5'), 130.0 (C-6'), 133.5 (C-1''), 111.1 (C-2''), 144.9 (C-3''), 142.8 (C-4''), 114.0 (C-5''), 120.8 (C-6''), 57.8 (5-OCH₃), 55.6 (3''-OCH₃)。根据 NMR 数据与文献报道^[4],鉴定化合物 I 为 1-(4'-羟基苯基)-7-(3'-甲氧基-4''-羟基苯基)-5-甲氧基-3-庚酮。

化合物 III 灰白色无定形粉末 (MeOH),根据 NMR 数据与文献报道^[5],鉴定化合物 III 为 1-(4'-羟基苯基)-7-(3'-甲氧基苯基)-2-羟基-3'-A'-环氧-3-庚酮。

化合物 IV 淡黄色油状物,根据 NMR 数据与文献报道^[5],鉴定化合物 IV 为 4''-epoxy-1-(4'-羟基苯基)-7-(3'-甲氧基苯基)-3'-A'-环氧-3-庚醇。

化合物 V 白色无定形粉末 (MeOH),根据 NMR 数据与文献报道^[6],鉴定化合物 V 为 galeon。

【参考文献】

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典:下册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986:1544.
- [2] 王晓泊,张翠,刘颖. 青龙衣药用研究现状[J]. 上海医药 2007,28(3):120.
- [3] Kyung-Seon Lee, Gao Li, Sung Hwan Kim, et al. Cytotoxic diarylheptanoids from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. J Nat Prod 2002, 6(5):1707.
- [4] LI Gao, XU Ming-Lu, CHOI Han-Gon, et al. Four new diarylheptanoids from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. Chem Pharm Bull 2003, 51(3):262.
- [5] 刘红兵. 中草药东京枫杨 *Pterocarya tonkinesis* (Franch.) Dode. 抗肿瘤活性成分的研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2004:21.
- [6] Morihara M, Sakurai N, Inoue T, et al. Two novel diarylheptanoid glucosides from *Myrica gale* var. *tomentosa* and absolute structure of plane-chiral galeon [J]. Chem Pharm Bull, 1997, 45(5):820.

【责任编辑 邹晓翠】