

- 3-acetic acid oxidase *in vitro* [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11 (12): 3393-3402.
- [9] Kriwacki R W, Pitner T P. Current aspects of practical two-dimensional (2D) nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: Applications to structure elucidation [J]. *Pharm Res*, 1989, 6(7): 531-554.
- [10] Forgacs P, Provost J. Olaxoside, a saponin from *Olax andronensis*, *Olax glabriflora* and *Olax psittacorum* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(7): 1689-1691.
- [11] Noboru S, Hideyuki T, Kazuo U, *et al.* Sterol analysis of DMI-resistant and -sensitive strains of *Venturia inaequalis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(5): 1301-1308.

花生茎叶化学成分研究(Ⅱ)

刘劲松¹, 王 刚^{1*}, 金家宏¹, 王 飞², 刘吉开²

(1. 安徽中医学院药学院, 安徽省高等学校现代中药重点实验室, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

摘 要:目的 研究花生茎叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和凝胶柱色谱 Sephadex LH-20 进行分离纯化, 通过理化方法和波谱数据分析进行结构鉴定。结果 从 70% 乙醇提取物中分离并鉴定了 11 个化合物, 分别为 β -胡萝卜素(I)、正二十六碳酸乙酯(Ⅰ)、棕榈酸(Ⅱ)、5,8-过氧化麦角甾-7,22-二烯-3 β -醇(N)、水杨酸(V)、尿嘧啶核苷(VI)、(22E,24R)-麦角甾-7,22-二烯-3 β -醇(VII)、2-O-甲基-肌醇(VIII)、9(Z),12(Z)-十八二烯酸(Ⅸ)、麦角甾-5,22-二烯-3-醇-7-酮(X)、正二十九烷(XI)。结论 除化合物 I、Ⅱ, 其余化合物均为首次从该属植物中分得。

关键词:花生;茎叶; β -胡萝卜素

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)05-0664-03

花生茎叶为豆科落花生属植物落花生 *Arachis hypogaea* L. 的茎叶,为一民间用中草药,始载于明《滇南本草》^[1],其后《福建药物志》和《浙江药用植物志》都有相关功效的记载。现代药理研究表明,花生茎叶具有镇静安眠、降压和止血凉血作用^[2,3],本实验通过硅胶及凝胶柱色谱分离,从其 70% 乙醇提取部位分离鉴定了 11 个化合物:分别为 β -胡萝卜素(β -daucosterol, I)、正二十六碳酸乙酯(ethyl hexacosanoate, Ⅰ)、棕榈酸(palmitic acid, Ⅱ)、5,8-过氧化麦角甾-7,22-二烯-3 β -醇(5,8-epidioxyergosta-6,22-dien-3-ol, N)、水杨酸(2-hydroxybenzoic acid, V)、尿嘧啶核苷(uridylyate, VI)、(22E,24R)-麦角甾-7,22-二烯-3 β -醇(ergosta-7,22-dien-3 β -ol, VII)、2-O-甲基-肌醇(2-O-methy-chiro-inositol, VIII)、9(Z),12(Z)-十八二烯酸(linolenic acid, Ⅸ)、麦角甾-5,22-二烯-3-醇-7-酮(ergosta-3 β -hydroxy-5,22-dien-7-one, X)、正二十九烷(nonacosane, XI)。其中除化合物 I、Ⅱ外,其他化合物均为首次从该属植物中分得。

1 仪器和材料

NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-

500,以 TMS 为内标;MS 用 VG Autospec-3000;熔点仪为 XRC-1 型显微镜熔点仪,四川大学科仪厂出品;薄层硅胶及柱色谱硅胶均由青岛海洋化工厂生产。其余试剂均为分析纯。花生茎叶采自河北省永年县,并经安徽中医学院中药教研室方成武副教授鉴定为落花生 *Arachis hypogaea* L. 的茎叶。

2 提取和分离

花生茎叶 5 kg,用 70% 乙醇回流提取 3 次,第 1 次 60 L 乙醇,第 2、3 次各 50 L 乙醇,每次 2 h,滤过,合并滤液。减压回收溶剂,至稠浸膏,加水使之成混悬液,依次用石油醚(60~90℃)、醋酸乙酯、水饱和和正丁醇萃取。分别合并各部分萃取液,减压回收溶剂,得各部分浸膏。

取醋酸乙酯部分 187 g,湿法上硅胶柱,用氯仿-甲醇梯度洗脱,收集洗脱液,每 1 000 mL 为一个流份,TLC 检测,合并相同流份。在氯仿-甲醇 100:0 部分,经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱纯化得化合物 I (32.4 mg)和 Ⅰ (7 mg)。在氯仿-甲醇 100:1 部分,经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱纯化,分别得化合物 Ⅱ (57.2 mg)、N (5 mg)和 VI (10 mg)。在氯仿-甲醇 100:2 部分,经硅胶柱色谱、Sephadex

收稿日期:2007-10-08

作者简介:刘劲松(1969-),男,医学硕士,安徽中医学院药学院,讲师,从事天然药物化学的教学、科研工作。

Tel:(0551)5169227 E-mail:jinsongliu108@sina.com

* 通讯作者 王 刚 Tel:(0551)5169227 E-mail:kunhong-8@163.com

LH-20柱处理纯化,分别得化合物Ⅹ(5.1 mg)、X(4 mg)和Ⅺ(14 mg)。

取正丁醇部分56 g,与水制成混悬液,用醋酸乙酯萃取,回收醋酸乙酯得干浸膏38 g(A),A部分湿法上硅胶柱,用醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱,收集洗脱液,每100 mL为一个流份,TLC检测,合并相同流份。在醋酸乙酯-甲醇10:1部分,经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱处理纯化得一组同系物Ⅺ(16.7 mg),在醋酸乙酯-甲醇5:1部分,经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱处理纯化得化合物V(14.2 mg)。在醋酸乙酯-甲醇5:2部分,经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱纯化得化合物Ⅵ(15 mg);将用醋酸乙酯萃取后的混悬液滤过,不溶物得到B部分,B部分用氯仿-甲醇(1:1)洗涤,重结晶得化合物Ⅶ(21.42 g)。

3 鉴定

化合物I:白色颗粒状结晶;分子式为 $C_{35}H_{60}O_6$,mp 296~297 °C;EI-MS m/z :414(M^+ -162)(10),396(80),255(45),145(90),83(100),与文献一致^[4],与对照品 β -胡萝卜素的混合熔点不下降,混合后共TLC,其 R_f 值为一个斑点,故确定化合物I为 β -胡萝卜素。

化合物II:无色针晶;易溶于氯仿、醋酸乙酯、丙酮等有机溶剂;分子式为 $C_{28}H_{56}O_2$,mp 59~60 °C;EI-MS m/z :424(M^+)(8),409(6),396(5),382(3),367(10),157(25),101(70),88(100),57(53),由以上质谱开裂途径可以推断是脂肪酸乙酯;¹H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :2.32(2H, t, $J=7.3$ Hz, CH_2-2),1.64(2H, m, CH_2-3),1.29~1.35(44H, H-4~25),0.88(3H, t, $J=4.0$ Hz, CH_3-26),以上¹H-NMR数据与文献一致^[5],证明这部分为二十六碳酸,而4.16(2H, q, $J=7.1$ Hz)示乙基中的 CH_2 ,1.58(3H, t, $J=7.1$ Hz)示乙基中的 CH_3 ,结合质谱,由此确定化合物II为正二十六碳酸乙酯。

化合物III:无色针状结晶;易溶于氯仿、丙酮、甲醇等有机溶剂;¹H-NMR和¹³C-NMR与文献对照一致^[6],并与棕榈酸标准品混合后共TLC,其 R_f 值为一个斑点,由此确定该化合物为棕榈酸。

化合物IV:无色针晶;易溶于氯仿、丙酮等有机溶剂;分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$;mp 182~184 °C(n-hexane); $[\alpha]_D^{20}=-34^\circ(c\ 0.6, CHCl_3)$;EM-MS m/z :428(M^+)(5),410(M^+-H_2O)(15),396(15),363(8),251(25),152(20),107(28),81(45),69(100),以上理化常数及光谱数据与文献一致^[7],确定该化

合物为5,8-过氧化麦角甾-7,22-二烯-3 β -醇。

化合物V:无色针晶;分子式为 $C_7H_6O_3$;mp 159~160 °C;EI-MS m/z :138(M^+)(67),120(100),92(65),与文献报道一致^[8],并与水杨酸标准品混合后共TLC,其 R_f 值为一个斑点,由此确定该化合物为水杨酸。

化合物VI:无色针状结晶;难溶于氯仿、丙酮等有机溶剂,易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂;mp 165~166 °C;MS、¹H-NMR谱数据与文献报道一致^[9],由此确定该化合物为尿嘧啶核苷。

化合物VII:无色针晶;分子式为 $C_{28}H_{46}O$;mp 154~156 °C(EtOAc); $[\alpha]_D^{25}-65.7^\circ(c\ 0.37, CHCl_3)$;EI-MS m/z :398(M^+)(18),383(15),380(2),337(5),271(90),255(70),213(37),161(40),147(60),145(43),125(20),107(92),69(100);¹H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :3.53(1H, m, H-3),5.35(1H, d, $J=5.2$ Hz, H-6),0.69(3H, s, CH_3-18),0.83(3H, s, CH_3-19),1.00(3H, d, $J=6.5$ Hz, H_3-21),5.17~5.20(2H, m, H-22,23),0.84(3H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3-26),0.93(3H, d, $J=6.8$ Hz, CH_3-27),1.01(3H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3-28);¹³C-NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :37.5(C-1),33.3(C-2),72.0(C-3),38.1(C-4),39.9(C-5),29.7(C-6),117.5(C-7),141.0(C-8),50.5(C-9),34.3(C-10),21.3(C-11),39.1(C-12),42.6(C-13),57.1(C-14),24.5(C-15),28.7(C-16),56.4(C-17),12.3(C-18),13.1(C-19),40.3(C-20),21.2(C-21),136.1(C-22),132.0(C-23),43.1(C-24),33.3(C-25),19.8(C-26),19.6(C-27),17.8(C-28)。以上MS、¹³C-NMR和¹H-NMR数据与文献基本一致^[10],故确定该化合物为(22*E*,24*R*)-麦角甾-7,22-二烯-3 β -醇。

化合物VIII:白色无定形粉末;分子式为 $C_7H_{14}O_6$;mp 185~186 °C;EI-MS m/z :194(M^+)(2),116(12),87(100),85(35),74(33),73(93);¹H-NMR(400 MHz, CD_3OD) δ :4.73~4.82(4H, m, H-2,3,5,6),4.65(1H, m, H-4),3.92(3H, s, CH_3-2');¹³C-NMR(100 MHz, CD_3OD) δ :60.9(OCH_3-2'),72.3(C-5),73.2(C-3),73.9(C-1),74.3(C-6),74.8(C-4),85.9(C-2),以上¹³C-NMR数据与文献基本一致^[11],故确定该化合物为2-*O*-甲基-肌醇。

化合物IX:无色针状结晶,易溶于氯仿、丙酮、甲醇等有机溶剂;分子式为 $C_{18}H_{32}O_2$;EI-MS m/z :280(M^+)(12),262(3),234(3),108(37),95(72),79

(100); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.34 (4H, m, H-9/10/12/13), 2.79 (2H, t, $J=6.8$ Hz, CH_2 -11), 2.34 (2H, t, $J=7.5$ Hz, CH_2 -2), 2.05 (4H, m, CH_2 -8, 14), 1.62 (2H, m, CH_2 -3), 0.86 (3H, t, $J=6.8$ Hz, CH_3 -18)。以上 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献一致^[12], 并与 9(Z), 12(Z)-十八二烯酸标准品混合后共 TLC, 其 R_f 值为一个斑点, 由此确定该化合物为 9(Z), 12(Z)-十八二烯酸。

化合物 X: 无色针晶, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$; mp 170~171 °C, EI-MS m/z : 412 [M^+] (35), 394 (5), 369 (15), 314 (63), 287 (80), 285 (50), 269 (25), 191 (35), 161 (43), 107 (72); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.66 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 5.16~5.20 (2H, m, H-22, 23), 3.66 (1H, bm, H_{ax} -3), 2.55 (1H, ddd, $J=14.2, 5.2, 2.2$ Hz, H_{eq} -4), 2.39 (1H, ddd, $J=14.2, 14.2, 1.5$ Hz, H_{ax} -4), 2.23 (1H, dd, $J=11.2, 11.2$ Hz, H-8), 2.00 (1H, m, H-20), 1.20 (3H, s, CH_3 -19), 1.09 (3H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3 -21), 0.90 (3H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3 -28), 0.82 (6H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3 -26, 27), 0.67 (3H, s, CH_3 -18)。以上 MS、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献基本一致^[13], 故确定该化合物为麦角甾-5, 22-二烯-3-醇-7-酮。

化合物 XI: 白色针晶; 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$; mp 59~60 °C; 易溶于氯仿, 醋酸乙酯, 丙酮, 难溶于甲醇等有机溶剂; EI-MS m/z : 380 (4), 365 (2), 351 (3), 337 (3), 323 (3), 309 (5), 295 (5), 281 (5), 267 (5), 253 (5), 239 (5), 225 (6), 211 (7), 197 (8), 183 (10), 169 (11), 155 (12), 141 (13), 127 (15), 113 (20), 99 (33), 85 (100), 71 (95), 具有链状烷烃的一系列特征峰, 与文献一致^[14], 为正二十九烷。

4 讨论

同系物 XI 是笔者从花生茎叶分离得到一组鞘脂类化合物, 目前有关花生茎叶文献中未见报道。鞘脂是一类以鞘氨醇为骨架的较复杂的化合物, 分为鞘磷脂、鞘糖脂和神经酰胺。鞘脂作为真核生物细胞质膜的成分, 主要以鞘氨醇、神经酰胺、脑苷、糖鞘脂、磷酸鞘脂和糖基磷酸鞘脂的形式存在于各种动、植物细胞的细胞膜、细胞器膜、载脂蛋白和富脂器官中, 鞘脂及其代谢物参与了许多重要的信号转导过程, 进而使细胞产生各种生物学效应^[15, 16]。此组同

系物结构正在鉴定中。

国内外学者近年来不断从海洋、陆地生物, 甚至人体中分离得到此类化合物, 并合成了大量的类似物, 发现其具有抗肿瘤、抗病毒、神经保护、免疫促进等作用, 由于鞘脂是细胞膜重要的结构和功能单元, 许多生物活性如抗 HIV-1 活性、抗肿瘤的细胞毒活性以及抗真菌活性等都涉及到膜的参与, 正是这一独特的性质使鞘脂及其代谢物与结构类似物有望成为理想的高活性、低毒性、可防治抗药性的新一代抗癌剂、抗 AIDS 剂和抗生素等的有效药物。

参考文献:

- [1] 张树人. 落花生的考辨 [J]. 时珍国医国药, 1997, 8(5): 393.
- [2] 胡鹏飞, 范荣培, 李亚萍, 等. 落花生茎叶提取物药理作用研究 [J]. 中成药, 2001, 23(12): 919-920.
- [3] 王义方, 李华芳, 徐一峰, 等. 落花生茎叶制剂治疗失眠症的临床双盲验证观察 [J]. 上海中医药杂志, 2001, 35(5): 11-14.
- [4] 丛浦珠, 李笋玉. 天然有机质谱学 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2003.
- [5] 成军, 梁鸿, 王媛, 等. 中药鸡血藤化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(12): 1153-1155.
- [6] Takaishi Y, Uda M, Ohashi T, et al. Glycosides of fergosterol derivatives from *Hericium erinaceus* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(12): 4117-4120.
- [7] 高锦明. 云南高等真菌中鞘脂类生物活性成分 [D]. 昆明: 中科院昆明植物研究所, 2001.
- [8] Wu X Y, Liu Y H, Qin G W, et al. Chemical constituents of *Isatis indigotica* [J]. *Planta Med*, 1997, 63: 55-57.
- [9] 杨学东, 徐丽珍, 杨世林. 蝉翼藤化学成分研究 [J]. 药理学学报, 2002, 37(5): 348-351.
- [10] Keller A C, Maillard M P, Hostettmann K. Antimicrobial steroids from the fungus *Fomitopsis pinicola* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41: 1041-1046.
- [11] Douglas E, Dorman S J, Angyal J D R. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. carbon-13 spectra of some inositols and their O-methylated derivatives [J]. *J Am Chem Soc*, 1970, (92): 1351-1354.
- [12] 王飞. 绿盖粉孢牛菌等 10 种高等真菌的化学成分 [D]. 昆明: 中国科学院昆明植物研究所, 2006.
- [13] Notaro G, Picilli V, Sica D. New steroidal hydroxyketones and closely related diols from the marine sponge *Cliona copiosa* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(11): 1588-1594.
- [14] 张前军, 杨小生, 朱海燕, 等. 假木豆脂溶性成分研究 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2006, 23(3): 270-271.
- [15] 黄韵, 余应年. 鞘脂类研究进展 [J]. 浙江大学学报(医学版), 2005, 34(4): 375-379.
- [16] 王静, 胡小松. 鞘脂与细胞凋亡 [J]. 生理科学进展, 2003, 33(3): 217-221.

花生茎叶化学成分研究(II)

作者: 刘劲松, 王刚, 金家宏, 王飞, 刘吉开
作者单位: 刘劲松,王刚,金家宏(安徽中医学院药学院, 安徽省高等学校现代中药重点实验室, 安徽, 合肥 230031), 王飞,刘吉开(中国科学院昆明植物研究所, 云南, 昆明, 650204)
刊名: 中草药 ISTIC PKU
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2008, 39(5)
被引用次数: 6次

参考文献(16条)

1. 张树人 落花生的考辨[期刊论文]-时珍国医国药 1997(05)
2. 胡鹏飞;范荣培;李亚萍 落花生茎叶提取物药理作用研究口[期刊论文]-中成药 2001(12)
3. 王义方;李华芳;徐一峰 落花生茎叶制剂治疗失眠症的临床双盲验证观察[期刊论文]-上海中医药杂志 2001(05)
4. 丛浦珠;李笋玉 天然有机质谱学 2003
5. 成军;梁鸿;王媛 中药鸡血藤化学成分的研究[期刊论文]-中国中药杂志 2003(12)
6. Takaishi Y;Uda M;Ohashi T Glycosides of fergosterol derivatives From Hericium erinaceum [外文期刊] 1991(12)
7. 高锦明 云南高等真菌中鞘脂类生物活性成分[学位论文] 2001
8. Wu X Y;Liu Y H;Qin G W Chemical constituents of Isatis indigotica [外文期刊] 1997
9. 杨学东;徐丽珍;杨世林 蝉翼藤茎化学成分研究[期刊论文]-药学报 2002(05)
10. Keller A C;Maillard M P;Hostettmann K Antimicrobial steroids from the fungus Fomitopsis pinicola [外文期刊] 1996(4)
11. Douglas E;Dorman S J;Angyal J D R Nuclear magnetic resonance spectroscopy. carbon-13 spectra of some inositols and their O-methylated derivatives 1970(92)
12. 王飞 绿盖粉孢牛菌等10种高等真菌的化学成分 2006
13. Notaro G;Piccilli V;Sica D New steroidal hydroxyketones and closely related diols from the marine sponge Cliona copiosa [外文期刊] 1992(11)
14. 张前军;杨小生;朱海燕 假木豆脂溶性成分研究[期刊论文]-贵州大学学报(自然科学版) 2006(03)
15. 黄韵;余应年 鞘脂类研究进展[期刊论文]-浙江大学学报(医学版) 2005(04)
16. 王静;胡小松 鞘脂与细胞凋亡口[期刊论文]-生理科学进展 2003(03)

本文读者也读过(9条)

1. 刘劲松, 王刚, 董超, 麻兵继, 刘吉开 花生茎叶化学成分研究[期刊论文]-中成药2008, 30(3)
2. 石慧, 崔炯谟, 关健, 赵余庆, SHI Hui, CUI Jiong-mo, GUAN Jian, ZHAO Yu-qing 通光藤的化学成分研究[期刊论文]-中草药2008, 39(7)
3. 花生壳茎叶等综合利用研究进展[期刊论文]-中国粮油学报2009, 24(10)
4. 董超 花生枝叶化学成分研究[学位论文]2006
5. 付红伟, 郑春辉, 曹家庆, 华会明, 裴月湖, FU Hong-wei, ZHENG Chun-hui, CAO Jia-qing, HUA Hui-ming, PEI Yue-hu 落花生枝叶化学成分的研究(II)[期刊论文]-中国药物化学杂志2006, 16(5)
6. 周萍, 王海燕, 胡燕 花生的药用价值研究进展[期刊论文]-时珍国医国药2009, 20(11)
7. 张正付, 边宝林, 杨健, 田秀峰 茉莉根化学成分的研究[期刊论文]-中国中药杂志2004, 29(3)
8. 海力茜·陶尔大洪, 徐建军, 凯赛尔·阿不都克热木, 张烜, 玛丽亚木, HAI Li-qian, XU Jian-jun, KAI

[Saier • abudukeremu](#), [ZHANG Xuan](#), [MA Li-ya](#) [新疆红芪的化学成分](#) [期刊论文]-[华西药学杂志](#) 2006, 21 (1)

9. [胡芳](#), [杨柳](#), [王慧娟](#), [罗添允](#), [李俐](#), [HU Fang](#), [YANG Liu](#), [WANG Hui-juan](#), [LUO Tian-yun](#), [LI Li](#) [花生中白藜芦醇提取条件](#) [期刊论文]-[贵州大学学报 \(自然科学版\)](#) 2009, 26 (5)

引证文献(6条)

1. [刘劲松](#), [王刚](#), [王国凯](#) [花生茎叶化学成分研究\(III\)](#) [期刊论文]-[中成药](#) 2009 (12)

2. [刘劲松](#), [李莉](#), [陈爱民](#), [王刚](#) [花生茎叶不同提取部位对小鼠镇静催眠作用的初步探讨](#) [期刊论文]-[中药材](#) 2012 (11)

3. [杨杰](#), [王丽莉](#), [张铁军](#), [刘方](#) [落花生茎叶化学成分及药理作用研究进展](#) [期刊论文]-[安徽农业科学](#) 2013 (26)

4. [郝子博](#), [王丽莉](#), [张铁军](#) [落花生茎叶HPLC指纹图谱研究](#) [期刊论文]-[中草药](#) 2012 (10)

5. [张慧清](#), [冯锋](#), [谢宁](#), [鞠建明](#) [落花生化学成分及药理作用研究](#) [期刊论文]-[中南药学](#) 2010 (1)

6. [白蒺藜果实的化学成分研究](#) [期刊论文]-[北京化工大学学报 \(自然科学版\)](#) 2009 (z1)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805008.aspx