

· 化学成分 ·

落花生枝叶正丁醇部位的化学成分研究

何晶晶, 解 静, 韩竹箴, 邵衣慈, 钱伏刚*

(上海医药工业研究院, 上海 200040)

摘 要:目的 研究落花生枝叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱、Sephadex L H-20 柱色谱等方法分离纯化, 根据化合物的波谱数据鉴定结构。结果 从落花生枝叶水提取物中分离鉴定了 17 个化合物, 本实验主要研究从正丁醇萃取部分分离得到的 4 个降倍半萜类化合物: 落花生苷 A (arachiside A,)、狗筋蔓内酯 (cucubalactone,)、长春花苷 (roseoside,)、柑橘苷 A (citroside A,)。结论 化合物 为新的化合物, 命名为落花生苷 A (arachiside A), 化合物 ~ 为首次从该属植物中分离得到。

关键词:落花生枝叶; cucubalactone; 落花生苷 A; roseoside; citroside A

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2009)05-0681-03

Chemical constituents in butanol extraction from stems and leaves of *Arachis hypogaea*

HE Jing-jing, XIE Jing, HAN Zhu-zhen, SHAO Yi-ci, QIAN Fu-gang

(Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200040, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the stems and leaves of *Arachis hypogaea*. **Methods** The isolated compounds — were obtained by the combination of silica gel, ODS-18, and Sephadex L H-20 column chromatographies. Structural elucidation was conducted by the modern spectral method. **Results** Seventeen compounds were isolated and identified from the water extraction, and there were four norsesquiterpene compounds from butanol extraction. They are arachiside A (), cucubalactone (), roseoside (), and citroside A (). **Conclusion** Compound is a new compound named arachiside A and compounds — are isolated from the plants of *Arachis* Linn. for the first time.

Key words: *Arachis hypogaea* Linn.; cucubalactone; arachiside A; roseoside; citroside A

落花生枝叶为豆科落花生属落花生 *Arachis hypogaea* L. 的茎和叶, 是落花生干燥的地上部分, 味甘、淡, 性平。有止血、降压和镇静催眠等作用, 毒性很小^[1]。以往的研究多集中在花生仁和花生衣上, 对其枝叶的化学成分研究非常少。近 5 万临床病例证实落花生枝叶有很好的治疗失眠的作用, 所以近年来越来越受到人们的重视, 希望从中发现有镇静催眠活性的单体化合物。本课题组对其地上部分进行了化学成分研究, 从落花生枝叶水提取物中分离鉴定了 17 个化合物, 本实验主要研究从正丁醇部分分离得到的 4 个降倍半萜类化合物: 落花生苷 A (arachiside A,)、狗筋蔓内酯 (cucubalactone,)、长春花苷 (roseoside,)、柑橘苷 A (citroside A,)。其中, 化合物为新的化合物, 命名为落花生苷 A (arachiside A), 化合物 ~ 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

RY-2 型熔点测定仪 (温度未校正); Varian INOVA-400 型和 ANANCE-600 型核磁共振仪; 硅胶 H: 青岛海洋化工厂; Sephadex L H-20: Pharmacia 公司; ODS-C₁₈: Merck 公司。所用柱色谱试剂为化学纯。

落花生枝叶为 2005 年 10 月采收于江苏姜堰 (经上海职工医学院顺庆生教授鉴定)。

2 提取与分离

落花生枝叶 7 kg, 用 13 倍量水煮沸 1 h, 保温 2 h, 滤过, 再用 11 倍量水煮沸 1 h, 保温 2 h, 滤过, 合并滤液, 浓缩至每毫升相当于生药 1.5 g, 加入适量 95% 乙醇, 使醇浓度达 70%, 静置过夜, 滤取上清液, 浓缩至干, 用水分散, 分别用石油醚 (60 ~ 90)、醋酸乙酯、正丁醇萃取。其中正丁醇部分经反

* 收稿日期: 2008-10-17

作者简介: 何晶晶 (1982—), 女, 黑龙江人, 从事天然产物活性成分研究。E-mail: beibei0042720@163.com

* 通讯作者: 钱伏刚 Tel: (021) 62479808-428 E-mail: Qianfg@hotmail.com

相硅胶柱色谱、Sephadex L H-20 和正相硅胶柱色谱得到化合物 。

3 结构鉴定

化合物 :淡黄色油状物。Molish 反应为阳性,推测有糖苷的存在。ESI-MS:437[M + Cl],839[2M + Cl],高分辨质谱测得化合物 的相对分子质量为437. 158 2[M + Cl],计算值为437. 157 8,故化合物 的相对分子质量为 402。结合¹ H-NMR和¹³ C-NMR确定分子式为C₁₉ H₃₀ O₉。化合物 的红外光谱显示有羟基(3 360 cm⁻¹)和羧酸酯峰(1 770 cm⁻¹, 1 075 cm⁻¹, 1 046 cm⁻¹)。¹ H-NMR 中 δ 4. 35(1H, d, J = 7. 6 Hz)为糖的端基质子,经薄层水解确定为 β- D-葡萄糖。HMBC 图谱中提示糖的 H-1 与 C-3 相关,故 β- D-葡萄糖连接在 C-3 上。对照化合物 和化合物 的波谱数据,化合物 中 C-8 比化合物 中 C-8 向高场位移了 23. 3,且为一个 CH。对照化合物 文献^[2],δ 1. 72,1. 76 分别为 H-2β, H-4β,δ 1. 89,2. 26 分别为 H-2α, H-4α。NOE-SY 谱中提示, H-3 分别与 H-2α, H-4α 相关,故推测糖处在 β 位;由于 H-9 分别与 H-2β, H-4β 相关,所以推测 H-8 处在 α 位。化合物 的化学结构式及其主要 HMBC 相关见图 1,¹ H-NMR、¹³ C-NMR 和 HMBC 数据及归属见表 1。经文献查阅,化合物 为新化合物,命名为落花生苷 A(arachiside A)。

化合物 :白色颗粒状固体。ESI-MS: 279[M + Na],535[2M + Na],推知化合物 的相对分子质量为 256。结合¹ H-NMR和¹³ C-NMR推测其分子式为 C₁₃ H₂₀ O₅, 不饱和度为 4。¹ H-NMR (CD₃ OD) δ: 1. 04 (3H, s, H-14), 1. 27 (3H, d, J = 6. 6 Hz, H-12), 1. 29 (3H, s, H-13), 1. 73 (1H, m, H-2), 1. 83 (1H, m, H-4), 1. 86 (1H, m, H-2), 2. 22 (1H, m, H-4), 3. 82 (1H, m, H-3), 4. 36 (1H, m, H-11), 6. 05 (1H, d, J = 15. 0 Hz, H-9), 6. 09 (1H, dd,

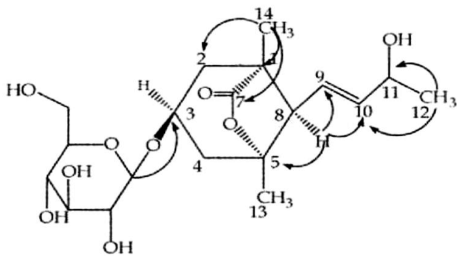


图 1 化合物 的化学结构式及其主要 HMBC 相关
Fig 1 Chemical structure and HMBC correlation of compound

表 1 化合物 的波谱数据
Table 1 NMR Spectral data of compound

位置	落花生苷 A (CD ₃ OD)		
	δ _C	δ _H	HMBC (H-C)
1	47. 5	—	
2	35. 7	1. 76 (1H, m) 1. 89 (1H, m)	C-1, 3, 4, 7, 8
3	73. 5	3. 94 (1H, m)	
4	36. 1	1. 72 (1H, m) 2. 26 (1H, m)	C-2, 3, 5, 8
5	86. 7	—	
7	181. 3	—	
8	58. 9	2. 46 (1H, d, J = 8. 8 Hz)	C-5, 9, 10
9	121. 7	5. 78 (1H, dd, J = 15. 6, 9. 0 Hz)	C-5, 11
10	143. 8	5. 85 (1H, dd, J = 15. 6, 10. 2 Hz)	C-5, 11
11	68. 6	4. 29 (1H, m)	
12	23. 8	1. 25 (3H, d, J = 6. 4 Hz)	C-10, 11
13	23. 7	1. 35 (3H, s)	C-4, 5, 8
14	19. 2	1. 07 (3H, s)	C-1, 2, 7, 8
1'	103. 0	4. 35 (1H, d, J = 7. 6 Hz)	C-3
2'	75. 1	3. 14 (1H, t, J = 8. 4 Hz)	
3'	78. 0	3. 27 ~ 3. 37 (3H, m, H-3', 4', 5')	
4'	71. 6		
5'	77. 8		
6'	62. 7	3. 66 (1H, m) 3. 84 (1H, m)	

J = 15. 6, 4. 8 Hz, H-10)。¹³ C-NMR (CD₃ OD) δ: 14. 4 (C-14), 18. 3 (C-13), 23. 8 (C-12), 40. 9 (C-2), 42. 1 (C-4), 53. 1 (C-1), 65. 2 (C-3), 68. 7 (C-11), 82. 2 (C-8), 89. 9 (C-5), 124. 5 (C-7), 141. 3 (C-10), 181. 4 (C-7), 以上数据与已知化合物 cucubalactone^[2]的波谱数据基本一致,鉴定化合物 为狗筋蔓内酯。

化合物 :无定形粉末, mp 163 ~ 165 。Molish 反应为阳性,推测化合物为一糖苷。ESI-MS: 421[M + Cl],807[2M + Cl],确定化合物 的相对分子质量为 386。结合¹ H-NMR和¹³ C-NMR确定其分子式为 C₁₉ H₃₀ O₈, 不饱和度为 5。¹ H-NMR (CD₃ OD) δ: 1. 03 (6H, s, H-11, 12), 1. 29 (3H, d, J = 6. 6 Hz, H-10), 1. 91 (3H, s, H-13), 2. 14 (1H, d, J = 16. 8 Hz, H-2), 2. 51 (1H, d, J = 16. 8 Hz, H-2), 3. 16 (1H, d, J = 8. 4 Hz, H-2'), 3. 27 ~ 3. 35 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3. 62 (1H, m, H-6'), 3. 84 (1H, m, H-6'), 4. 33 (1H, d, J = 7. 8 Hz, H-1'), 4. 41 (1H, m, H-9), 5. 86 (3H, m, H-4, 7, 8)。¹³ C-NMR (CD₃ OD) δ: 19. 6 (C-13), 21. 2 (C-10), 23. 4 (C-12), 24. 7 (C-11), 42. 4 (C-1), 50. 7 (C-2), 62. 8 (C-6'), 71. 7 (C-4'), 75. 2 (C-2'), 77. 3 (C-9), 78. 0 (C-5'), 78. 1 (C-3'), 80. 0 (C-6), 102. 7 (C-1), 127. 2 (C-4), 131. 5 (C-7), 135. 3 (C-8), 167. 2 (C-5), 201. 2 (C-3)。以上数据与文献报道^[3]基本一致,鉴

定化合物 为长春花苷。

化合物 :淡黄色油状物。Molish 反应为阳性,推测有糖苷的存在。ESI-MS:409[M + Na],795[2M + Na],确定化合物 的相对分子质量为 386,结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 推测其分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_8$ 。不饱和度为 5。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ : 1.12(3H, s, H-12), 1.36(3H, s, H-11), 1.36(2H, H-2, 4), 1.45(3H, s, H-13), 1.91(1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-4), 2.18(3H, s, H-10), 2.49(1H, d, $J = 12.4$ Hz, H-2), 3.16(1H, t, $J = 8$ Hz, H-2'), 3.24~3.38(3H, m, H-4', 5', 3'), 3.63(1H, m, H-6), 3.80(1H, m, H-6), 4.32(1H, m, H-3), 4.53(1H, d, $J = 8$ Hz, H-8), 5.89(1H, s, H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ : 26.6(C-13), 26.7(C-10), 30.0(C-11),

32.4(C-12), 36.9(C-1), 47.9(C-4), 49.7(C-2), 62.8(C-6), 63.7(C-3), 71.6(C-4), 75.1(C-2), 77.5(C-5), 78.4(C-3), 78.7(C-5), 98.4(C-1), 101.2(C-8), 119.0(C-6), 200.8(C-9), 212.8(C-7)。以上数据与文献报道^[4]基本一致,鉴定化合物 为柑橘苷 A。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] Cheng Y X, Zhou J, Deng S M, et al. New norsesquiterpenoids from *Cucubalus baccifer* [J]. *Planta Med*, 2002, 68(1): 91-94.
- [3] Yuniko Y, Masayoshi I. Synthesis of optically active vomifolol and roseoside stereoisomers [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(5): 541-546.
- [4] Kaoru U, Itsuno H. Studies on the constituents of leaves of *Citrus unshiu* Marcov [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(12): 5004-5008.

苎麻根化学成分研究

陈国庆^{1,2}, 刘艳丽¹, 谢茜³, 李笑然¹, 许琼明^{1*}, 杨世林^{1,2}

(1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123; 2. 江西中医学院, 江西 南昌 330004;
3. 江西省化学工业学校, 江西 南昌 330012)

摘要:目的 研究苎麻科苎麻属植物苎麻 *Boehmeria nivea* 根中的化学成分。方法 反复利用色谱方法进行分离纯化, 通过波谱分析、化学方法及参考文献鉴定单体成分结构。结果 从苎麻根石油醚部位分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为胡萝卜苷-10, 13-二十碳二烯酸酯(), 胡萝卜苷(), β -谷甾醇(), 三油酸甘油酯(), 白桦酸(), 齐墩果酸(), 19 α -羟基乌苏酸()。结论 化合物 为新化合物, 命名为苎麻根甲素(niveain A), 化合物 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 苎麻; 化学成分; 胡萝卜苷-10, 13-二十碳二烯酸酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)05-0683-04

Chemical constituents in roots of *Boehmeria nivea*

CHEN Guo-qing^{1,2}, LIU Yan-li¹, XIE Qian³, LI Xiao-ran¹, XU Qiong-ming¹, YANG Shi-lin^{1,2}

(1. College of Pharmacy, Suzhou University, Suzhou 215123, China; 2. Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 3. Jiangxi School of Chemical Industry, Nanchang 330012, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the roots of *Boehmeria nivea*. **Methods** The constituents were isolated by repeated column chromatography and their structures were elucidated by chemical properties and spectroscopic analyses. **Results** Seven compounds were isolated and their structures were identified to be daucosterol-10, 13-eicosdienoate (), daucosterol (), β -sitosterol (), olein (), betulinic acid (), oleanolic acid (), 19 α -hydroxyursolic acid (). **Conclusion** Compound is a new compound named niveain A, compound is obtained from the plants of *Boehmeria Jacq* for the first time.

Key words: *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich.; constituents; daucosterol-10, 13-eicosenoate

苎麻 *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich. 为荨麻 科苎麻属植物, 全球有 120 种, 主要分布于热带、亚

* 收稿日期: 2008-09-11

作者简介: 陈国庆(1984—), 男, 江西高安人, 硕士研究生, 研究方向为中草药活性成分研究, 主要从事天然药物活性成分研究及中药新药开发。 E-mail: chenguoqing2015@163.com

* 通讯作者: 许琼明 Tel: (0512) 65880301 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn