

花生茎叶化学成分研究

刘劲松¹,王 刚^{1*},董 超¹,麻兵继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)

关键词:花生茎叶;分离鉴定;化学成分

摘要:目的:研究花生茎叶的化学成分。方法:利用各种色谱技术进行分离,根据光谱数据鉴定结构。结果:从花生茎叶中分离了 11个化合物,经光谱分析鉴定了其中 9个化合物,依次为 β -谷甾醇()、正三十一烷()、大豆皂醇 B()、胡萝卜苷()、二十六烷酸 α -单甘油酯()、棕榈酸()、豆甾烷- $3\beta,6\alpha$ -二醇()、十六烷酸 α -单甘油酯()、十八烷酸 α -单甘油酯()。结论:除化合物 、 、 外,其它化合物均为首次从该植物中分离得到。

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:1001-1528(2008)03-0419-03

花生茎叶为豆科植物落花生属落花生 *Arachis hypogaea* L. 的茎叶,味甘、淡,性平,具有清热解毒,宁神降压功效,主治跌打损伤,痈肿疮毒,失眠,高血压^[1]。现代研究证明,花生茎叶具有显著的镇静安眠、降压、止血凝血等多种生理活性^[2~7],而其化学成分研究较少,为此我们对花生茎叶进行了系统的化学成分研究,共得分 11个化合物,并鉴定了其中的 9个: β -谷甾醇(β -sitosterol,)、正三十一烷(hentriacontane,),大豆皂醇 B(soyasapogenol B,),胡萝卜苷(daucosterol,),二十六烷酸 α -单甘油酯(hexacosanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester,),棕榈酸(palmitic acid,),豆甾烷- $3\beta,6\alpha$ -二醇(stigmastane- $3\beta,6\alpha$ -diol,),十六烷酸 α -单甘油酯(dauric acid 2, 3-dihydroxypropyl ester,),十八烷酸 α -单甘油酯(monostearin acid 2, 3-dihydroxypropyl ester,),其中除化合物 、 、 外,其它化合物均为首次从该植物中分离得到。

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,温度计未校正,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。

2 提取和分离

花生茎叶 5 kg,粉碎,用 70%乙醇回流提取两次,过滤,合并滤液。减压回收乙醇至无醇味,加水悬浮,依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取。取醋酸乙酯部分干浸膏 50 g,湿法上硅胶柱,用石油醚-丙酮梯度洗脱,每 500 mL 为一个流份,收集洗脱液。TLC 检测,合并相同流份。在石油醚-丙酮(100:1)部份,流份 1 放置,析出白色颗粒状晶体,氯仿重结晶后得到化合物 (10 mg);在石油醚-丙酮(90:10)部份,流份 5 放置,析出无色针状结晶,丙酮反复重结晶后得到化合物 (20 mg),其余流份经 MC 柱脱色, Sephadex LH-20 柱纯化后得到化合物 (85 mg);在石油醚-丙酮(80:20)部份,流份 7 经 MC 柱脱色处理后,经反复硅胶柱色谱处理, Sephadex LH-20 柱纯化,依次得到化合物 (11 mg), (6 mg), (5 mg)和 (5 mg);在石油醚-丙酮(70:30)部份,流份 9 经 MC 柱脱色处理后,硅胶柱色谱处理,氯仿中重结晶后得到化合物 (5 mg);在石油醚-丙酮(60:40)部份,流份 20 放置,析出白色粉末,氯仿-甲醇(1:1)反复重结晶后得到化合物 (15 mg)。

3 鉴定

化合物 :无色针状结晶,分子式为 $C_{29}H_{50}O$; mp 137 ~ 138 $^{\circ}C$; EIMS (m/z): 414 (M^{+}) (81), 399 (35), 396 (55), 381 (45), 329 (75), 303 (64), 255

收稿日期:2007-07-17

作者简介:刘劲松(1969~),男,医学硕士,讲师,从事天然药物化学的教学、科研工作,电话:0551-5169227, E-mail: Jinsong.Liu108@sina.com。

*通讯作者:王 刚(1958~),男,硕士生导师,副研究员,从事天然药物化学的教学、科研工作,电话:0551-5169227, E-mail: kunhong8@163.com。

(71), 213 (95), 145 (100), 55 (54), 与文献报道的 β 谷甾醇 EIMS 一致^[8], 与已知化合物 β 谷甾醇的混合熔点不下降, 且与对照品 β 谷甾醇混合后共 TLC, 其 R_f 值为一个斑点, 故确定为 β 谷甾醇。

化合物 : 白色粉末状结晶。分子式为 $C_{31}H_{64}$; mp 66 ~ 67 °C; MS 呈烃类裂解规律, 分子离子峰 (m/z) 436 (M^+), 并与文献^[9]对照, 确证为正三十一烷。

化合物 : 无色针状结晶, 分子式为 $C_{30}H_{50}O_3$; mp 258 ~ 259 °C; FAB-MS: 457 ($M^+ - 1$); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ ppm: 145.4 (s, C-13), 122.9 (d, C-12), 80.7 (d, C-3), 76.1 (d, C-22), 64.7 (t, C-23), 56.8 (d, C-5), 48.6 (d, C-9), 47.3 (t, C-19), 45.8 (d, C-18), 43.4 (s, C-14), 42.8 (s, C-4), 42.4 (t, C-21), 40.5 (s, C-8), 39.3 (t, C-1), 38.2 (s, C-10), 37.5 (s, C-17), 33.9 (t, C-7), 33.3 (q, C-30), 31.1 (s, C-20), 29.5 (q, C-28), 29.3 (t, C-15), 28.9 (t, C-16), 28.6 (t, C-2), 28.4 (q, C-27), 26.8 (t, C-11), 24.5 (q, C-24), 23.3 (q, C-29), 20.9 (t, C-6), 19.4 (q, C-26), 16.5 (q, C-25), 依据光谱分析, 并与文献^[10]对照, 确定化合物 为大豆皂醇 B。

化合物 : 白色颗粒状结晶, 分子式为 $C_{35}H_{60}O_6$; mp 297 ~ 298 °C; EIMS m/z (%): 414 ($M^+ - 162$) (10), 396 (80), 255 (45), 145 (90), 83 (100), 与文献一致^[8], 与对照品胡萝卜苷的混合熔点不下降, 且与对照品胡萝卜苷混合后共 TLC, 其 R_f 值为一个斑点, 故确定化合物 为胡萝卜苷。

化合物 : 无色针状结晶; 分子式为 $C_{29}H_{58}O_4$; mp 97 ~ 98 °C; EIMS m/z (%): 413 ($M^+ - C_4H_9$) (5), 134 (50), 98 (100); 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ ppm: 4.08 (2H, m, H-1), 3.82 (1H, m, H-2), 3.56 (2H, m, H-3), 2.29 (2H, t, H-5), 1.19 ~ 1.58 (46H, m), 0.82 (3H, t, H-29); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ ppm: 174.5 (s, C-4), 69.9 (d, C-2), 65.0 (t, C-1), 63.1 (t, C-3), 34.1 (t, C-5), 22.5 ~ 31.8 (t, C-6 ~ 28), 13.9 (q, C-29), 依据光谱分析, 并与文献^[11]对照, 确定化合物 为二十六烷酸 α 单甘油酯。

化合物 : 无色针状结晶, 分子式为 $C_{16}H_{32}O_2$; mp 60 ~ 62 °C; EIMS m/z (%): 256 (M^+) (36), 231 (60), 129 (50), 115 (15), 98 (10), 85 (15), 73 (40), 60 (28); 1H -NMR (C_5D_6N , 400 MHz) δ ppm: 0.83 (3H, t, $J = 6.5$ Hz), 1.22 ~ 1.37 (24H, brs, $12CH_2$),

1.77 (2H, m), 2.5 (2H, m); ^{13}C -NMR (C_5D_6N , 100 MHz) δ ppm: 176.1 (s, C-1), 23.1 ~ 34.9 (t, C-2 ~ 15), 14.3 (q, C-16), 依据光谱分析, 并与文献^[10]对照, 确定化合物 为棕榈酸。

化合物 : 无色针状结晶, 分子式为 $C_{29}H_{52}O_2$; mp 214 ~ 215 °C; EIMS m/z (%): 432 (M^+) (10), 414 (20), 249 (19), 231 (80), 123 (46), 95 (100), 55 (50); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ ppm: 71.2 (d, C-3), 69.5 (d, C-6), 56.4 (d, C-14), 56.3 (d, C-17), 54.0 (d, C-9), 51.8 (d, C-5), 46.0 (d, C-24), 42.8 (t, C-7), 41.5 (s, C-13), 40.0 (t, C-12), 37.5 (t, C-1), 36.5 (s, C-10), 36.3 (d, C-20), 34.5 (t, C-22), 34.1 (d, C-8), 32.1 (t, C-2), 30.9 (t, C-4), 29.4 (d, C-25), 28.4 (t, C-16), 26.3 (t, C-23), 24.4 (t, C-15), 23.3 (t, C-28), 21.3 (t, C-11), 19.9 (q, C-27), 19.2 (q, C-26), 18.9 (q, C-21), 13.6 (q, C-19), 12.2 (q, C-29), 12.1 (q, C-18), 依据光谱分析, 并与文献^[12]对照, 确定化合物 为豆甾烷- $\beta 3$, 6α -二醇。

化合物 : 无色针状结晶, 分子式为 $C_{19}H_{38}O_4$; mp 68 ~ 69 °C; EIMS m/z (%): 330 ($M^+ + 1$) (2), 299 (5), 239 (60), 134 (55), 98 (100); 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ ppm: 4.18 (2H, m, H-1), 3.93 (1H, m, H-2), 3.68 (2H, m, H-3), 2.35 (2H, t, H-5), 1.16 ~ 1.25 (26H, m), 0.87 (3H, t, H-20); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ ppm: 174.3 (s, C-4), 70.3 (d, C-2), 65.5 (t, C-1), 63.3 (t, C-3), 34.1 (t, C-5), 22.7 ~ 31.9 (t, C-6 ~ 19), 14.1 (q, C-20), 依据光谱分析, 并与文献^[13]对照, 确定化合物 为十六烷酸 α 单甘油酯。

化合物 : 无色针状结晶, 分子式为 $C_{21}H_{42}O_4$; mp 67 ~ 69 °C; EIMS m/z (%): 327 ($M^+ - 31$) (5), 299 (25), 239 (100), 135 (50), 98 (60); 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ ppm: 4.09 (2H, m, H-1), 3.81 (1H, m, H-2), 3.53 (2H, m, H-3), 2.29 (2H, t, H-5), 1.27 ~ 1.59 (30H, m), 0.86 (3H, t, H-21); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ ppm: 174.5 (s, C-4), 70.3 (d, C-2), 65.5 (t, C-1), 63.5 (t, C-3), 34.1 (t, C-5), 22.6 ~ 32.1 (t, C-6 ~ 20), 14.4 (q, C-21), 依据光谱分析, 并与文献^[14]对照, 确定化合物 为十八烷酸 α 单甘油酯。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会, 中华本草四卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996, 333-334

[综 述]

苍耳子的化学成分及其分离分析研究进展

阮贵华^{1,2}, 李攻科^{1*}

(1 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2 桂林工学院材料与化学工程系, 广西 桂林 541004)

关键词: 苍耳子; 化学成分; 分离分析; 综述

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-1528(2008)03-0421-05

苍耳子广泛分布于美洲北部和中部、欧洲、亚洲及非洲北部。种类繁多, 主要品种有苍耳 *Xanthium sibiricum* (*X. strumarium*), 蒙古苍耳 *X. mongolicum*, 刺苍耳 *X. spinosum*, 卡氏苍耳 *X. cavanillesii*, 大果苍耳 *X. macrocarpum*, 意大利苍耳 *X. italicum*, 加拿大苍耳 *X. canadense*, 巴西苍耳 *X. brasiliense* 等。苍耳子适应性强, 资源丰富, 在中国以苍耳及其变种, 蒙古苍耳为主要种类, 另外, 偏基苍耳 *X. inaequilatum* DC 及刺苍耳等在中国也有分布^[1]。其成熟带总苞的果实苍耳子为传统中药, 中国药典各版均有记载。苍耳子性味辛苦, 具有散风湿、通鼻窍的作用。中药临床应用中, 主要以治疗风寒头痛、鼻渊流涕、湿痹拘挛、风疹瘙痒等症为主, 为鼻科常用药^[2]。苍耳植物全株均有毒性, 病理特征表现为动物和人在误食一定量后出现血糖下降, 昏迷, 严重者出现肾衰竭甚至死亡。

苍耳子所含化学成分复杂。主要包括挥发油、倍半萜内酯、糖苷(甙)类以及脂肪油成分等。有关苍耳子的研究, 国内主要以中医临床应用及药效为主, 国外则更侧重于化学物质的分离提纯及单化合物的药理活性及毒性的研究。本文

主要对苍耳子所包含化学成分及其分离分析研究现状进行综述, 希望能为苍耳子的研究提供参考作用。

1 苍耳子中化学成分及其分离分析

1.1 挥发油成分

苍耳子果实中所含挥发油成分含量较低, 从中药入药角度考虑, 苍耳子入药过程中主要以炒制品为主, 因此挥发油成分对苍耳子的药效作用影响不大。挥发油成分的研究主要以苍耳属植物叶为研究对象。通常采用水蒸汽蒸馏方法提取, 以 GC-MS 作为分析工具^[3-7]。

苍耳属植物种类较多, 各种属植物叶中所含挥发油组成及含量各有差异。苍耳 *X. strumarium* 叶中主要挥发油成分为 d-柠檬烯 (d-limonene), 香芹醇 (carveol), α -紫罗兰酮 (α -ionone), 萜品油烯 (terpinolene), β -石竹烯 (β -caryophyllene), 散花烃 (p-cymene) 等^[3]。加拿大苍耳 (*X. canadense*) 叶中主要挥发油成分为大根香叶烯 (gemacrene D) 以及反式-2-己烯醇 ((Z)-2-hexenol), 柠檬烯, δ -榄香烯 ([δ -elemene]), β -石竹烯以及 α -律草烯 ([α -humulene]) 等^[4]。卡氏苍耳 (*X. cavanillesii*) 叶中挥发油成分主要为单

收稿日期: 2007-03-12

基金项目: 国家自然科学基金 (20375050); “十一五” 国家科技支撑计划重大项目 (2006BAK03A08)

作者简介: 阮贵华 (1969~), 男, 博士研究生, 药物分析化学专业。

*通讯作者: 李攻科, 女, 教授, 博士生导师, 电话: 020-84110922, E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn。

- | | |
|--|---|
| <p>[2] 韦国锋, 覃道光, 黄志文. 花生叶的镇静催眠作用 [J]. 中草药, 1987, 18(2): 22-23.</p> <p>[3] 赵成春, 沙红, 张文敏, 等. 花生叶酸枣仁汤治疗失眠 59 例 [J]. 中国民间医药杂志, 1999, 38: 133.</p> <p>[4] 居跃君, 王翘楚, 施明, 等. “891 安神合剂治疗失眠症 50 例疗效观察 [J]. 江西学院学报, 2000, 12(4): 158.</p> <p>[5] 王翘楚, 徐建, 施明, 等. 落花生枝叶制剂治疗失眠症疗效观察 [J]. 上海中医药杂志, 2001, 5: 8-10.</p> <p>[6] 胡鹏飞, 范荣培, 李亚萍, 等. 落花生枝叶提取物药理作用研究 [J]. 中成药, 2001, 23(12): 919-920.</p> <p>[7] 张晓峰, 庞传宇, 王翘楚, 等. 花生枝叶制剂的镇静催眠作用研究 [J]. 中药药理与临床, 2002, 18(2): 23-24.</p> <p>[8] 丛浦珠, 李笋玉编著. 天然有机质谱学 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2003: 1136.</p> | <p>[9] 李雅臣, 李德玉, 吴寿金. 芋头化学成分的研究 [J]. 中草药, 1995, 26(10): 555.</p> <p>[10] 王植柔, 白先忠, 刘锋. 广金钱草化学成分的研究 [J]. 广西医科大学学报, 1998, 15(3): 10-14.</p> <p>[11] 王刚, 麻兵继, 刘吉开. 滇产苦葛化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(4): 496.</p> <p>[12] Takaishi Y, Uda M, Ohashi T, et al. Glycosides of fegosterol derivatives from <i>Hericium erinaceus</i> [J]. <i>Phytochem</i>, 1991, 30(12): 4117-4120.</p> <p>[13] Zhao M, Duan J, Huang W Z, et al. Steroids and Anthraquinones from <i>Astragalus hoan-tschy</i> [J]. <i>J China Pharm Univ</i>, 2003, 34(3): 216-219.</p> <p>[14] 高锦明, 张鞍灵, 姚焕英, 等. 黄磷多孔菌的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(10): 943-945.</p> |
|--|---|