

[成分分析]

佩特曲霉菌次生代谢产物的研究

黄玉玲¹, 马丽英¹, 荣先国¹, 李德国², 刘德胜¹, 刘为忠^{1*}

(1. 滨州医学院药学院, 山东 烟台 264003; 2. 鲁中矿业有限公司医院, 山东 莱芜 271113)

摘要: **目的** 研究佩特曲霉菌 *Aspergillus petrakii* 的次生代谢产物。**方法** 佩特曲霉菌发酵液的乙酸乙酯萃取液采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20、RP-HPLC 柱进行分离纯化, 通过波谱数据和理化性质鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 *R*-(-)-mellein (**1**)、3-(1-羟乙基)-7-羟基异苯并呋喃酮 (**2**)、(-)-semiovioxanthin (**3**)、山扁豆酸 (**4**)、对羟基苯乙醇 (**5**)、对羟基苯乙酰胺 (**6**)、对苯二酚 (**7**)、腺嘌呤核苷 (**8**)、环(苯丙-缬)二肽 (**9**)、环(苯丙-异亮)二肽 (**10**)、环(酪-丙)二肽 (**11**)、环(亮-异亮)二肽 (**12**)、环(亮-亮)二肽 (**13**)。**结论** 所有化合物均为首次从佩特曲霉菌中分得。

关键词: 佩特曲霉菌; 次生代谢产物; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2017)07-1415-05
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.07.019

Secondary metabolites from *Aspergillus petrakii*

HUANG Yu-ling¹, MA Li-ying¹, RONG Xian-guo¹, LI De-guo², LIU De-sheng¹,
LIU Wei-zhong^{1*}

(1. College of Pharmacy, Binzhou Medical College, Yantai 264003, China; 2. Hospital of Luzhong Mining Co., Ltd., Laiwu 271113, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the secondary metabolites from *Aspergillus petrakii*. **METHODS** The ethyl acetate extract liquid of *A. petrakii* fermentation broth was isolated and purified by silica, ODS, Sephadex LH-20 and RP-HPLC column, then the structures of obtained compounds were identified by spectral data and physicochemical properties. **RESULTS** Thirteen compounds were isolated and identified as *R*-(-)-mellein (**1**), 3-(1-hydroxyethyl)-7-hydroxy-1-isobenzofuranone (**2**), (-)-semiovioxanthin (**3**), endocrocin (**4**), *p*-hydroxyphenylethanol (**5**), *p*-hydroxyphenylacetamide (**6**), hydroquinone (**7**), adenosine (**8**), cyclo (Phe-Val) (**9**), cyclo (Phe-Ile) (**10**), cyclo (Tyr-Ala) (**11**), cyclo (Leu-Ile) (**12**), cyclo (Leu-Leu) (**13**). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from *A. petrakii* for the first time.

KEY WORDS: *Aspergillus petrakii*; secondary metabolites; isolation and identification

真菌种类繁多, 分布广泛, 可以在各种极端环境中生存, 为了适应特殊的生长环境, 必然进化出更为特殊的代谢机制, 产生许多结构新颖和活性独特的代谢产物, 但作为自然界中第二大生物类群, 仅有 6% 真菌被认知, 而对其化学成分的研究更加稀少^[1]。另外, 真菌可以通过基因调控、菌株诱变、培养条件优化等方法来改变其代谢产物, 越来越受到药物研究工作者的青睐。

盐碱地作为一个特殊的生态环境, 孕育着独特的生物群体, 其中的真菌受环境影响, 可能产生结构独特和活性优良的化合物。课题组前期在对滨州地区盐碱地抗肿瘤真菌的研究中^[2-4], 从无棣沿海的盐碱地土壤中分离得到一株佩特曲霉菌 *Aspergillus petrakii*, 初步试验证实其对海虾幼虫有较强的生物致死活性 (IC₅₀ = 5.1 μg/mL)。本研究对该真菌进行了发酵, 再从其代谢产物中分离得到 13 个

收稿日期: 2016-07-03

基金项目: 山东省高等学校科技计划项目 (J13LD10); 山东省自然科学基金 (ZR2013HM042)

作者简介: 黄玉玲 (1979—), 女, 讲师, 从事天然产物化学成分研究。Tel: (0535) 6913205, E-mail: huangyuling1979@163.com

* 通信作者: 刘为忠 (1963—), 男, 教授, 硕士生导师, 从事天然产物化学成分研究。Tel: (0535) 6913205, E-mail: lwz1963@163.com

化合物, 分别为: *R*-(-)-mellein (**1**)、3-(1-羟乙基)-7-羟基异苯并呋喃酮 (**2**)、(-)-semivioxanthin (**3**)、山扁豆酸 (**4**)、对羟基苯乙醇 (**5**)、对羟基苯乙酰胺 (**6**)、对苯二酚 (**7**)、腺嘌呤核苷 (**8**)、环(苯丙-缬)二肽 (**9**)、环(苯丙-异亮)二肽 (**10**)、环(酪-丙)二肽 (**11**)、环(亮-异亮)二肽 (**12**)、环(亮-亮)二肽 (**13**)。

1 仪器与材料

XRC-1 显微熔点测定仪(四川大学科学仪器厂); Bruker Avance 400 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司), TMS 为内标; 1200RRLC-6520 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS 质谱仪(美国 Agilent 公司); 岛津 LC-6AD 型半制备高压液相(配置 SPD-20A 检测器, 日本岛津公司); HyperClone 反相 C_{18} 柱(250 mm × 10 mm, 5 μ m); ODS-A-HG 反相 C_{18} 硅胶(日本 YMC 公司, 50 μ m); 鲁道夫 Autopol® V Plus 旋光仪(美国 Rudolph 公司)。硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工有限公司产品。佩特曲霉菌 *Aspergillus petrakii* 于 2008 年 8 月分离于无棣县临海盐碱地土壤, 由中国海洋大学朱天骄教授鉴定为正品。

2 菌株发酵

将 4 $^{\circ}$ C 冰箱中保藏的菌株转接到新制备的葡萄糖琼脂(PDA)平板培养基(土豆 200 g/L、葡萄糖 20 g/L、琼脂 18 g/L, 海水, pH 自然)上, 28 $^{\circ}$ C 下培养 7 d, 不锈钢药匙刮取适量孢子和菌丝体, 接种于装有 180 mL 液体发酵培养基(葡萄糖 2%、麦芽糖 1%、甘露醇 1%、酵母膏 0.3%、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.03%、 KH_2PO_4 0.05%、pH 自然)的 500 mL 锥形瓶中, 28 $^{\circ}$ C、170 r/min 条件下摇床培养 9 d。

3 提取与分离

将发酵液用棉布过滤为上清液和菌丝体, 前者用乙酸乙酯萃取 3 次, 后者用甲醇浸提 3 次, 减压浓缩至不含甲醇后, 再用乙酸乙酯萃取 3 次。合并乙酸乙酯萃取液, 减压浓缩至干, 得到菌株浸膏 125 g, 硅胶柱(200~300 目)分离, 以石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)-氯仿、氯仿-甲醇为洗脱剂梯度洗脱, TLC 检并成 20 个组分(Fr. 1~Fr. 20)。其中, Fr. 4 (3.2 g) 用硅胶柱分离, 石油醚-乙酸乙酯(8:1~2:1)洗脱, 得到化合物 **2** (15 mg) 和 **3** (20 mg); Fr. 5 (2.6 g) 以石油醚-乙酸乙酯(5:1)为洗脱剂, 硅胶柱分离, 得到化合物 **1**

(36 mg); Fr. 9 (1.9 g) 甲醇洗涤后重结晶, 得到化合物 **4** (23 mg); Fr. 12 (8.7 g) 以甲醇-水为洗脱剂, 反相柱分离为 18 个组分(Fr. 12-1~Fr. 12-18), Fr. 12-5 (1.0 g) 经甲醇洗涤后得化合物 **9** (32 mg), Fr. 12-12 (1.4 g) 经半制备 HPLC (60% 甲醇) 纯化得化合物 **10** (22 mg); Fr. 15 (3.0 g) 经反相柱分离为 16 个组分(Fr. 15-1~Fr. 15-16), Fr. 15-3 (0.8 g) 经半制备 HPLC (40% 甲醇) 纯化得化合物 **12** (9 mg) 和 **13** (12 mg); Fr. 18 (13.2 g) 用反相柱分离, 甲醇-水梯度洗脱, 分离为 15 个组分(Fr. 18-1~Fr. 18-15), Fr. 18-9 (1.2 g) 和 Fr. 18-12 (0.8 g) 以甲醇为洗脱剂, Sephadex LH20 分离, 得到化合物 **5** (16 mg) 和 **6** (10 mg), Fr. 18-14 (2.4 g) 以氯仿-甲醇(20:1)为展开剂, 硅胶柱分离, 得到化合物 **11** (23 mg); Fr. 20 (5.0 g) 经甲醇重结晶, 得到化合物 **8** (15 mg), 再经反相柱分离为 14 个组分(Fr. 20-1~Fr. 20-14), Fr. 20-3 (1.0 g) 以甲醇为展开剂, Sephadex LH20 分离, 得到化合物 **7** (8 mg)。

4 结构鉴定

化合物 **1**: 无色固体(丙酮), $[\alpha]_D^{20} = -32.5$ ($c = 0.15$, CH_3OH)。ESI-MS m/z : 177 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{10}H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.03 (1H, s, 3-OH), 7.41 (1H, dd, $J = 8.4, 7.4$ Hz, H-5), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.69 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-4), 4.73 (1H, m, H-9), 2.93 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-8), 1.53 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-10)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 169.9 (C-1), 162.1 (C-3), 139.3 (C-7), 136.1 (C-5), 117.9 (C-4), 116.1 (C-6), 108.2 (C-2), 76.1 (C-9), 34.5 (C-8), 20.7 (C-10)。以上数据与文献[5]报道基本一致, 故鉴定化合物 **1** 为 *R*-(-)-mellein。

化合物 **2**: 无色固体(丙酮), $[\alpha]_D^{20} = -48.5$ ($c = 0.05$, CH_3OH)。ESI-MS m/z : 193 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{10}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 10.97 (1H, s, 7-OH), 7.55 (1H, dd, $J = 8.4, 7.4$ Hz, H-5), 7.03 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-4), 6.99 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 4.60 (2H, m, H-3, 1'), 2.44 (1H, s, 1'-OH), 1.51 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-2')。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.5 (C-1), 161.9 (C-7), 141.1 (C-9), 136.9 (C-5), 117.8 (C-6), 116.3 (C-4), 106.6 (C-8), 79.9

(C-1'), 69.1 (C-3), 17.9 (C-2')。以上数据与文献 [6] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为 3-(1-羟乙基)-7-羟基异苯并呋喃酮。

化合物 **3**: 褐色片状晶体 (丙酮), mp 182 ~ 183 °C, $[\alpha]_D^{20} = -39.5$ ($c=0.03$, CH₃OH)。ESI-MS m/z : 273 [M-H]⁻, 分子式 C₁₅H₁₄O₅。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 13.77 (1H, s, 10-OH), 9.49 (1H, s, 9-OH), 6.89 (1H, s, H-5), 6.57 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.53 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 4.75 (1H, m, H-3), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃), 2.99 (2H, m, H-4), 1.55 (3H, d, $J=6.3$ Hz, 3-CH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 171.5 (C-1), 162.9 (C-7), 162.7 (C-9), 158.5 (C-10), 140.5 (C-5a), 133.1 (C-4a), 116.0 (C-5), 108.3 (C-10a), 101.5 (C-6), 99.4 (C-8), 99.2 (C-9a), 76.5 (C-3), 55.4 (7-OCH₃), 34.7 (C-4), 20.8 (3-CH₃)。以上数据与文献 [7] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 (-)-semivioxanthin。

化合物 **4**: 橙红色粉末, ESI-MS m/z : 315 [M+H]⁺, 337 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₆H₁₀O₇。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.43 (1H, s, H-4), 7.10 (1H, s, H-5), 6.59 (1H, s, H-7), 2.48 (3H, s, H-12)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 188.6 (C-9), 181.6 (C-10), 167.8 (C-11), 165.0 (C-6), 164.4 (C-1, 8), 145.1 (C-3), 134.8 (C-4a), 132.9 (C-5a), 129.1 (C-2), 119.6 (C-4), 114.5 (C-1a), 109.5 (C-8a), 108.1 (C-7), 108.0 (C-5), 20.9 (C-12)。以上数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为山扁豆酸。

化合物 **5**: 无色针状晶体 (甲醇), mp 80 ~ 82 °C。ESI-MS m/z : 137 [M-H]⁻, 分子式 C₈H₁₀O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.10 (1H, s, 4'-OH), 7.05 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.73 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 3.68 (2H, t, $J=7.1$ Hz, H-1), 3.61 (1H, s, 1-OH), 2.70 (2H, t, $J=7.1$ Hz, H-2)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 156.5 (C-4'), 131.0 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 64.3 (C-1), 39.5 (C-2)。以上数据与文献 [9] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为对羟基苯乙醇。

化合物 **6**: 无色针状晶体 (甲醇), mp 172 ~ 174 °C。ESI-MS m/z : 150 [M-H]⁻, 分子式 C₈H₉NO₂。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.22

(1H, s, 4'-OH), 7.35 (1H, s, 1-NH₂), 7.03 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, s, 1-NH₂), 6.67 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-2', 6'), 3.22 (2H, s, H-2)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 172.8 (C-1), 155.8 (C-4'), 129.9 (C-2', 6'), 126.6 (C-1'), 114.9 (C-3', 5'), 41.4 (C-2)。以上数据与文献 [10] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为对羟基苯乙酰胺。

化合物 **7**: 无色针状晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 109 [M-H]⁻, 分子式 C₆H₆O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.73 (2H, s, -OH), 6.68 (4H, s, -H)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 151.1, 116.6。以上数据与文献 [11] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为对苯二酚。

化合物 **8**: 无色针状晶体 (甲醇), mp 228 ~ 230 °C, $[\alpha]_D^{20} = -57.7$ ($c=0.04$, CH₃OH)。ESI-MS m/z : 268 [M+H]⁺, 290 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₀H₁₃N₅O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.35 (1H, s, H-8), 8.13 (1H, s, H-2), 7.36 (2H, s, 6-NH₂), 5.87 (1H, d, $J=6.2$ Hz, H-1'), 5.45 (2H, s, -OH), 5.22 (1H, s, -OH), 4.61 (1H, m, H-2'), 4.14 (1H, m, H-3'), 3.96 (1H, m, H-4'), 3.67 (1H, m, H-5'), 3.54 (1H, m, H-5')。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.2 (C-6), 152.4 (C-2), 149.1 (C-4), 139.9 (C-8), 119.4 (C-5), 87.9 (C-1'), 85.9 (C-4'), 73.4 (C-2'), 70.7 (C-3'), 61.7 (C-5')。以上数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为腺嘌呤核苷。

化合物 **9**: 无色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} = -78.6$ ($c=0.03$, CH₃OH)。ESI-MS m/z : 247 [M+H]⁺, 分子式 C₁₄H₁₈N₂O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.09 (1H, s, 2-NH), 7.90 (1H, s, 2'-NH), 7.25 ~ 7.18 (5H, m, H-5 ~ 9), 4.21 (1H, m, H-2'), 3.53 (1H, m, H-2), 3.14 (1H, dd, $J=13.5, 4.1$ Hz, H-3a), 2.87 (1H, dd, $J=13.5, 4.9$ Hz, H-3b), 1.70 (1H, m, H-3'), 0.64 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-4'), 0.26 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-5')。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.5 (C-1), 166.4 (C-1'), 136.3 (C-4), 130.3 (C-5, 9), 127.9 (C-6, 8), 126.4 (C-7), 59.2 (C-2), 55.0 (C-2'), 37.8 (C-3), 31.0 (C-3'), 18.2 (C-4'), 16.2 (C-5')。以上数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为环 (苯丙-缬) 二肽。

化合物 **10**: 无色晶体 (甲醇), mp 249 ~

251 ℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -106.4$ ($c = 0.03$, CH_3OH)。ESI-MS m/z : 261 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.14 (1H, s, 2-NH), 7.90 (1H, s, 2'-NH), 7.30 ~ 7.17 (5H, m, H-5 ~ 9), 4.21 (1H, m, H-2'), 3.58 (1H, m, H-2), 3.17 (1H, dd, $J = 13.4$, 3.5 Hz, H-3a), 2.84 (1H, dd, $J = 13.4$, 4.7 Hz, H-3b), 1.40 (1H, m, H-3'), 0.62 (2H, m, H-4'), 0.56 (6H, overlapped, H-5', 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 166.4 (C-1), 166.3 (C-1'), 136.3 (C-4), 130.4 (C-5, 9), 127.9 (C-6, 8), 126.5 (C-7), 58.7 (C-2), 55.0 (C-2'), 37.8 (C-3), 37.6 (C-3'), 23.1 (C-4'), 14.4 (C-5'), 11.8 (C-6')。以上数据与文献 [14] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **10** 为环 (苯丙-异亮) 二肽。

化合物 **11**: 无色粉末 (甲醇), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9.3$ ($c = 0.03$, CH_3OH)。ESI-MS m/z : 235 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 9.24 (1H, s, 7-OH), 8.05 (1H, s, 2-NH), 7.99 (1H, s, 2'-NH), 6.93 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6, 8), 6.65 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5, 9), 4.07 (1H, m, H-2'), 3.60 (1H, m, H-2), 3.01 (1H, dd, $J = 13.6$, 3.3 Hz, H-3a), 2.72 (1H, dd, $J = 13.6$, 4.6 Hz, H-3b), 0.52 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 167.7 (C-1), 165.9 (C-1'), 156.2 (C-7), 131.3 (C-5, 9), 125.9 (C-4), 114.8 (C-6, 8), 55.6 (C-2), 49.8 (C-2'), 37.6 (C-3), 19.8 (C-3')。以上数据与文献 [14] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为环 (酪-丙) 二肽。

化合物 **12**: 无色粉末 (甲醇), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -81.8$ ($c = 0.03$, CH_3OH)。ESI-MS m/z : 227 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.18 (1H, s, 2-NH), 8.04 (1H, s, 2'-NH), 3.76 (1H, m, H-2), 3.69 (1H, m, H-2'), 1.84 (2H, m, H-4, 3'), 1.64 (1H, m, H-3a), 1.44 (2H, m, H-3b, 4'a), 1.15 (1H, m, H-4'b), 0.91 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-5'), 0.87 (9H, overlapped, H-5, 6, 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 168.4 (C-1), 166.9 (C-1'), 58.8 (C-2'), 52.3 (C-2), 43.7 (C-3), 38.3 (C-3'), 24.3 (C-4'), 23.5 (C-4), 23.1 (C-6), 21.7 (C-5), 15.2 (C-6'), 11.8 (C-5')。以上数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **12** 为环

(亮-异亮) 二肽。

化合物 **13**: 无色针状晶体 (甲醇), mp 226 ~ 229 ℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -57.6$ ($c = 0.02$, CH_3OH)。ESI-MS m/z : 227 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.21 (1H, s, 2-NH), 3.72 (1H, m, H-2), 1.80 (1H, m, H-4), 1.58 (1H, m, H-3a), 1.45 (1H, m, H-3b), 0.89 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-5), 0.86 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 168.5 (C-1), 52.7 (C-2), 43.6 (C-3), 23.6 (C-4), 23.1 (C-6), 21.7 (C-5)。以上数据与文献 [16] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **13** 为环 (亮-亮) 二肽。

参考文献:

- [1] 车永胜. 特殊生境真菌来源的新结构活性物质研究[J]. 国际药学研究杂志, 2011, 38(1): 12-27.
- [2] Ma L Y, Liu W Z, Shen L, *et al.* Spiroketal, isocoumarin, and indoleformic acid derivatives from saline soil derived fungus *Penicillium raistrickii* [J]. *Tetrahedron*, 2012, 68 (10): 2276-2282.
- [3] Liu W Z, Ma L Y, Liu D S, *et al.* Peniciketals A-C, new spiroketals from saline soil derived *Penicillium raistrickii*[J]. *Org Lett*, 2014, 16(1): 90-93.
- [4] Ma L Y, Liu W Z, Huang Y L, *et al.* Two acid sorbicillin analogues from saline lands-derived fungus *Trichoderma* sp. [J]. *J Antibiot*, 2011, 64(9): 645-647.
- [5] 周雅琳, 王 义, 朱伟明, 等. 环境胁迫对珊瑚共附生真菌 *Aspergillus ochraceus* LCJ11-102 次生代谢产物的影响[J]. 微生物学报, 2010, 50(8): 1023-1029.
- [6] 祁翠翠, 陈光英, 陈文豪, 等. 大果榕根的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(22): 3127-3130.
- [7] Yada H, Sato H, Toshima H, *et al.* (-) -Semiovioxanthin, a new abscisic active compound against *Hinoki cypress* leaves isolated from *Cryptosporiopsis abietina* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2001, 65(2): 484-486.
- [8] 喻明明, 苏 灿, 马亚团, 等. 土壤来源链霉菌 KIB-H91 次级代谢产物的分离鉴定[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27: 1003-1006.
- [9] 黄 鹰, 常睿洁, 金慧子. 观光木酚性成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24: 176-178.
- [10] 徐俞悦, 程 琳, 刘为忠, 等. 雷斯青霉菌次生代谢产物研究[J]. 中药材, 2014, 37(12): 2204-2206.
- [11] 李 俊, 李 甫, 陆园园, 等. 满山香种子中化学成分研究[J]. 广西植物, 2006, 26(5): 690-691.
- [12] 唐金山, 高 昊, 姚新生, 等. 红树林细菌 *Bacillus* sp. 次生代谢产物研究[J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(3): 206-209.
- [13] 曾雪容, 焦伟华, 姚新生, 等. 海洋放线菌 *Streptomyces* sp.

(No. 30701) 次生代谢产物研究[J]. 中国药物化学杂志, 2010, 20(4): 298-303.

[14] Stark T, Hofmann T. Structures, sensory activity, and dose/response functions of 2, 5-diketopiperazines in roasted cocoa nibs (*Theobroma cacao*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(18): 7222-7231.

[15] 霍培元, 陈华红, 姜 怡, 等. 傣药黑面神内生菌 *Bacillus pumilus* 化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2012, 22(1): 38-43.

[16] 高 昊, 唐金山, 姚新生, 等. 红树林真菌泡盛酒曲霉中的环二肽和核苷类成分[J]. 中草药, 2008, 39(4): 502-504.

赤小豆化学成分的研究

陈 俏¹, 刘晓月¹, 石亚因², 曹 佳¹, 张婷婷¹, 许 枬^{1*}

(1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600; 2. 大连市药品检验所, 辽宁 大连 116021)

摘要: **目的** 研究赤小豆 *Vigna umbellata* Ohwi et Ohashi 的化学成分。**方法** 赤小豆 80% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱进行分离纯化, 通过波谱数据和理化性质鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为儿茶素 (1)、表儿茶素 (2)、3-羟甲基呋喃葡萄糖苷 (3)、杨梅素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (4)、槲皮素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (5)、儿茶素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (6)、儿茶素-5-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (7)、槲皮素-3'-*O*-α-*L*-鼠李糖苷 (8)、(±) 二氢槲皮素 (9)、槲皮素 (10)、没食子酸乙酯 (11)、丙二醇 (12)。**结论** 所有化合物均为首次从该植物中分得, 化合物 4、8、9、11、12 为首次从豇豆属植物中分得。

关键词: 赤小豆; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2017)07-1419-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.07.020

Chemical constituents from *Vigna umbellata*

CHEN Qiao¹, LIU Xiao-yue¹, SHI Ya-nan², CAO Jia¹, ZHANG Ting-ting¹, XU Nan^{1*}

(1. School of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China; 2. Dalian Municipal Institute for Drug Control, Dalian 116021, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Vigna umbellata* Ohwi et Ohashi. **METHODS** The ethyl acetate fraction of 80% ethanol extract from *V. umbellata* was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20 and ODS column, then the structures of obtained compounds were identified by spectral data and physico-chemical properties. **RESULTS** Twelve compounds were isolated and elucidated as (+) catechin (1), (−) epicatechin (2), 3-furanmethanol-β-*D*-glucopyranoside (3), myricetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (4), quercetin-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), (+) catechin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (6), (+) catechin-5-*O*-β-*D*-glucopyranoside (7), quercetin-3'-*O*-α-*L*-rhamnoside (8), (±) dihydroquercetin (9), quercetin (10), ethyl gallate (11), propanediol (12). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from *V. umbellata* for the first time, and compounds 4, 8, 9, 11, 12 are first obtained from genus *Vigna*.

KEY WORDS: *Vigna umbellata* Ohwi et Ohashi; chemical constituents; isolation and identification

赤小豆 *Vigna umbellata* Ohwi et Ohashi 味甘酸、性平、无毒, 具有利水消肿, 解毒排脓的功效, 常用于水肿胀满、脚气浮肿、黄疸尿赤、风湿热痹、痈肿疮疡、肠痈腹痛等症^[1], 我国是世界上赤小

收稿日期: 2016-10-18
基金项目: 2015 年国家公益性行业专项项目 (201507004-03)
作者简介: 陈 俏 (1991—), 女, 硕士生, 从事天然化学成分研究。Tel: (0411) 85890191, E-mail: 465419448@qq.com
* 通信作者: 许 枬 (1968—), 女, 博士, 教授, 从事中药有效成分及其质量研究。Tel: (0411) 85890191, E-mail: xudanbs@163.com