

(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 枏^{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 枏 (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

豆产量最大的国家，也是主要出口国。其利尿通淋、除湿退黄之功应用历史悠久，成方较多，如《圣济总录》中赤小豆汤、《伤寒论》中麻黄连翘赤小豆汤、《圣惠方》中赤小豆散^[2]等。现代研究发现，其治疗急性肾炎、肝硬化腹水、水痘、腮腺炎、炎性外痔、皮肤病等疾病效果良好^[2]，同时还有抗氧化和雌激素样等多种作用^[3,4]，但鲜有其化学成分研究的报道^[5]，活性成分不明，难以有效控制其质量，2015 年版《中国药典》一部赤小豆项下仅有以标准药材为对照的薄层理化鉴别^[1]。为提高并完善赤小豆的质量控制标准，本实验对其抗氧化活性较强的乙酸乙酯部位成分进行了深入研究，共分离得到 12 个化合物，均为首次从该植物中发现，其中化合物 **4**、**8**、**9**、**11**、**12** 为首次从豇豆属植物中分得。

1 仪器与材料

AVANCE-600 超导核磁共振仪（德国布鲁克公司）；HP20 大孔吸附树脂（日本三菱公司）；Sephadex LH-20 凝胶（瑞士法玛西亚公司）；柱层硅胶（100 ~ 200 目，青岛海洋化工有限公司）；Cromasil 色谱柱（20 mm × 250 mm，5 μm）。甲醇为色谱纯（美国天地公司）；其他试剂均为分析纯（天津科密欧试剂有限公司）；水为娃哈哈纯净水；氘代试剂（北京恒思公司）。显色剂为 3% 三氯化铁乙醇溶液（自制）。赤小豆购自北京华邈中药工程技术开发中心（批号 407211，产地江苏），经辽宁中医药大学王冰教授鉴定为赤小豆 *Vigna umbellata* Ohwi et Ohashi 的成熟种子。

2 分离与鉴定

取赤小豆 8 kg，研碎，10 倍量 80% 乙醇回流提取 3 次，每次 1 h，合并提取液，减压回收溶剂，得浸膏 790.5 g，加水混悬，乙酸乙酯萃取，合并萃取液，回收溶剂得乙酸乙酯萃取物 186 g 及水层，抗氧化试验显示前者抗氧化活性更强。取乙酸乙酯萃取物 180 g 进行硅胶柱分离，氯仿-甲醇梯度洗脱（100 : 1 → 1 : 1），TLC 检识合并，得到 6 个组分（I ~ VI）。其中，组分 IV（1.3 g）经制备液相，甲醇-水（30 : 70）洗脱，得化合物 **1**（42.5 mg）、**2**（10 mg）；组分 III（79.4 g）经 Sephadex LH-20 纯化后，再反复经 ODS 柱，甲醇-水（40 : 60）洗脱，得化合物 **3**（45.3 mg）、**4**（65.2 mg）、**5**（55.0 mg）、**6**（22.4 mg）、**7**（27.6 mg）、**8**（27.6 mg）；组分 II（25.7 g）经 Sephadex LH-20 纯化后，再经制备液相色谱，甲

醇-水（50 : 50）洗脱，得化合物 **9**（13.9 mg）、**10**（9.5 mg）、**11**（8.2 mg）、**12**（89.5 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色粉末（甲醇）。ESI-MS m/z ：291 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR（CD₃OD，600 MHz） δ ：6.83（1H，d， $J = 1.8$ Hz，H-2'），6.75（1H，d， $J = 8.0$ Hz，H-5'），6.71（1H，dd， $J = 8.0$ ，1.8 Hz，H-6'），5.92（1H，brs，H-8），5.84（1H，brs，H-6），4.55（1H，d， $J = 7.5$ Hz，H-2），3.97（1H，m，H-3），2.84（1H，dd， $J = 16.0$ ，6.5 Hz，H-4a），2.50（1H，dd， $J = 16.0$ ，8.0 Hz，H-4b）。¹³C-NMR（CD₃OD，150 MHz） δ ：81.4（C-2），67.4（C-3），27.1（C-4），156.4（C-5），94.8（C-6），156.2（C-7），94.4（C-8），155.5（C-9），99.4（C-10），130.8（C-1'），114.7（C-2'），144.8（C-3'），144.8（C-4'），113.8（C-5'），118.6（C-6'）。以上数据与文献 [6] 基本一致，故鉴定该化合物为儿茶素。

化合物 **2**：ESI-MS m/z ：291 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR（CD₃OD，600 MHz） δ ：7.00（1H，d， $J = 1.8$ Hz，H-2'），6.82（1H，dd， $J = 8.0$ ，1.8 Hz，H-6'），6.79（1H，d， $J = 8.0$ Hz，H-5'），5.97（1H，d， $J = 2.4$ Hz，H-8），5.96（1H，d， $J = 2.4$ Hz，H-6），4.83（1H，s，H-2），4.19（1H，dd， $J = 4.8$ ，3.6 Hz，H-3），2.90（2H，dd， $J = 15.6$ ，4.8 Hz，H-4a），2.75（1H，dd， $J = 15.6$ ，3.6 Hz，H-4b）。¹³C-NMR（CD₃OD，150 MHz） δ ：78.5（C-2），66.2（C-3），29.8（C-4），155.3（C-5），94.6（C-6），156.1（C-7），95.1（C-8），156.6（C-9），98.8（C-10），130.9（C-1'），114.5（C-2'），144.5（C-3'，4'），114.0（C-5'），118.1（C-6'）。以上数据与文献 [6] 基本一致，故鉴定该化合物为（-）-表儿茶素。

化合物 **3**：白色粉末，ESI-MS m/z ：261 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR（CD₃OD，600 MHz） δ ：7.53（1H，d， $J = 0.6$ Hz，H-2），7.45（1H，dd， $J = 1.6$ ，0.6 Hz，H-5），6.50（1H，d， $J = 1.6$ Hz，H-4），4.77（1H，d， $J = 12.3$ Hz，H-6a），4.58（1H，d， $J = 12.3$ Hz，H-6b），4.32（1H，d， $J = 7.7$ Hz，H-1'）。¹³C-NMR（CD₃OD，150 MHz） δ ：141.1（C-2），121.7（C-3），110.3（C-4），143.1（C-5），61.8（C-6），101.4（C-1'），73.6（C-2'），76.6（C-3'），70.2（C-4'），76.5（C-5'），61.4（C-6'）。以上数据与文献 [7] 基本一致，故鉴定该

化合物为 3-羟甲基呋喃葡萄糖苷。

化合物 4: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 479 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.19 (2H, s, H-2', 6'), 6.37 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1''), 3.08 ~ 3.60 (5H, m)。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 145.9 (C-2), 134.0 (C-3), 177.9 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.7 (C-7), 93.8 (C-8), 156.7 (C-9), 104.4 (C-10), 120.5 (C-1'), 109.0 (C-2', 6'), 145.8 (C-3', 5'), 137.1 (C-4'), 101.4 (C-1''), 74.4 (C-2''), 77.1 (C-3''), 70.4 (C-4''), 78.1 (C-5''), 61.6 (C-6'')。以上数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定该化合物为杨梅素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 5: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 463 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.5 (1H, s, 5-OH), 7.72 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.42 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1''), 3.16 ~ 3.72 (5H, m)。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 148.0 (C-2), 136.5 (C-3), 176.5 (C-4), 160.8 (C-5), 99.2 (C-6), 163.1 (C-7), 94.7 (C-8), 156.2 (C-9), 105.1 (C-10), 122.2 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.5 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.0 (C-5'), 120.5 (C-6'), 101.4 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.8 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献 [9] 基本一致, 故鉴定该化合物为槲皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 6: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 453 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 6.84 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, dd, $J=8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 6.17 (1H, brs, H-8), 6.12 (1H, brs, H-6), 4.81 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 4.78 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-2), 3.89 (1H, m, H-3), 2.68 (1H, dd, $J=16.0, 6.5$ Hz, H-4), 2.60 (1H, dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, H-4)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 80.6 (C-2), 77.6 (C-3), 29.3 (C-4), 156.5 (C-5), 95.9 (C-6), 157.0 (C-7), 95.7 (C-8), 155.9 (C-9), 100.9

(C-10), 133.5 (C-1'), 114.7 (C-2'), 144.6 (C-3'), 144.6 (C-4'), 113.0 (C-5'), 117.4 (C-6'), 103.8 (C-1''), 73.4 (C-2''), 76.6 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.6 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定该化合物为儿茶素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 7: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 453 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 6.70 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.67 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.58 (1H, dd, $J=8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 6.07 (1H, brs, H-8), 5.97 (1H, brs, H-6), 4.68 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 4.54 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-2), 3.85 (1H, m, H-3), 2.68 (1H, dd, $J=16.0, 6.5$ Hz, H-4), 2.38 (1H, dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, H-4)。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 81.5 (C-2), 66.5 (C-3), 28.0 (C-4), 156.5 (C-5), 96.6 (C-6), 157.2 (C-7), 95.0 (C-8), 155.6 (C-9), 100.9 (C-10), 130.8 (C-1'), 114.8 (C-2'), 145.3 (C-3'), 145.3 (C-4'), 115.5 (C-5'), 118.8 (C-6'), 102.3 (C-1''), 73.6 (C-2''), 77.0 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.3 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献 [11] 基本一致, 故鉴定该化合物为儿茶素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 8: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 449 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.4 (1H, s, 5-OH), 7.53 (1H, brd, $J=8.0$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, brs, H-2'), 6.83 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.31 (1H, brs, H-1''), 3.15 ~ 3.80 (5H, m), 0.98 (3H, d, $J=6.0$ Hz)。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定该化合物为槲皮素-3'-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 9: 淡黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 305 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 6.88 (1H, brs, H-2'), 6.75 (2H, m, H-5', 6'), 5.89 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.85 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 4.97 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-2), 4.49 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-3)。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 83.5 (C-2), 72.0 (C-3), 198.0 (C-4), 163.0 (C-5), 96.5 (C-6), 167.7 (C-7), 95.5 (C-8), 163.7 (C-9), 100.8 (C-10), 128.5 (C-1'),

119.8 (C-2'), 145.3 (C-3'), 146.2 (C-4'), 115.5 (C-5'), 115.8 (C-6')。以上数据与文献[13]基本一致,故鉴定该化合物为二氢槲皮素。

化合物 10: 黄色粉末(甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 303 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.67 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6)。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 148.1 (C-2), 136.2 (C-3), 176.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.4 (C-7), 93.8 (C-8), 156.6 (C-9), 103.4 (C-10), 122.4 (C-1'), 116.0 (C-2'), 144.8 (C-3'), 144.8 (C-4'), 115.5 (C-5'), 120.4 (C-6')。以上数据与文献[14]基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素。

化合物 11: 淡黄色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 199 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 6.92 (2H, s, H-2, 6), 4.19 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-8), 1.26 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-9)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 119.9 (C-1), 108.9 (C-2, 6), 146.1 (C-3, 5), 138.9 (C-4), 166.3 (C-7), 60.5 (C-8), 14.7 (C-9)。以上数据与文献[15]基本一致,故鉴定该化合物为没食子酸乙酯。

化合物 12: 无色油状物。ESI-MS m/z : 77 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 3.76 (1H, m, H-2), 3.41 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1), 1.14 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3)。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 67.1 (C-1), 67.2 (C-2), 18.1 (C-3)。与丙二醇对照品进行 TLC 层析, 两

者 R_f 基本一致, 故鉴定该化合物为丙二醇。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 157.

[2] 闫 婕, 卫莹芳, 钟 熊, 等. 赤小豆对小鼠利尿作用有效部位的筛选[J]. 四川中医, 2010, 28(6): 53-55.

[3] 张幸国, 赵青威. 赤豆的雌激素样作用及其对人类乳腺癌 MCF-7 细胞孕激素受体水平的影响[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(15): 1261-1265.

[4] 王桃云, 周赛赛, 王金虎, 等. 赤小豆不同溶剂提取物的抗氧化活性研究[J]. 食品工业, 2015, 36(8): 154-158.

[5] 宁 颖, 孙 建, 吕海宁, 等. 赤小豆的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(12): 1938-1941.

[6] 张思巨, 王怡薇, 刘 丽, 等. 锁阳化学成分研究 II [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(13): 975-977.

[7] 张 扬, 许海燕, 谭俊杰, 等. 南蛇藤化学成分研究[J]. 中国医药工业杂志, 2010, 41(11): 823-826.

[8] 徐方方, 范春林, 王 磊, 等. 枳椇子的化学成分[J]. 暨南大学学报, 2011, 32(3): 304-306.

[9] 安海洋, 刘 顺, 单 淇, 等. 翻白草的化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(7): 1285-1288.

[10] Bae Y S, Burger J F, Steynberg J P, *et al.* Flavan and procyanidin glycosides from the bark of Blackjack oak[J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(2): 473-478.

[11] 徐正仁, 陆亚男, 柴云兴, 等. 南岭柞木化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2007, 16(3): 218-222.

[12] 董建勇, 贾忠建. 赶山鞭中黄酮类化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(12): 897-889.

[13] 胡 昆, 王振山, 刘显华, 等. 二氢槲皮素的全合成[J]. 化学试剂, 2011, 33(1): 85-87.

[14] 程战立, 时岩鹏, 种小桃, 等. 藏紫菀化学成分的研究[J]. 中药材, 2011, 42(1): 42-45.

[15] 苑 祥, 张 莉, 赵建强, 等. 短管兔耳草化学成分研究[J]. 中草药, 2015, 46(10): 1437-1440.