

## 扁豆花化学成分研究

梁侨丽<sup>1</sup> 林生

(中国药科大学天然药化教研室, 南京 210009)

**摘 要** 自扁豆 *Dolichos lablab* L. 花的正丁醇部分分得 5 个黄酮类化合物和 1 个多元醇, 通过化学反应和光谱分析, 分别鉴定为木犀草素 (luteolin, I), 大波斯菊甙 (cosmosiin, II), 木犀草素-4'-O-葡萄糖甙 (luteolin-4'-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, III), 木犀草素-7-O-葡萄糖甙 (luteolin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, IV), 野漆树甙 (rhoifolin, V) 和甘露醇 (D-mannitol, VI)。这些化合物系首次从扁豆属植物中分到。

**关键词** 扁豆花; 黄酮化合物; 木犀草素

扁豆花系豆科扁豆属植物扁豆 *Dolichos lablab* L. 的干燥花, 我国大部分地区有产, 主产浙江、安徽、河南等省。其味甘, 性平, 具有健脾和胃、清暑化湿的功效, 用于治疗痢疾、泄泻、赤白带下等症。实验证明: 62.5 mg/ml 扁豆花煎液在试管内可抑制宋内氏型、弗氏型痢疾杆菌生长, 临床用于治疗细菌性痢疾, 效果良好, 无副作用<sup>[1]</sup>。其化学成分未见报道。

我们对购自安徽亳州的扁豆花进行了研究, 从中分离到 6 个化合物, 通过化学反应和光谱分析, 分别鉴定为木犀草素 (luteolin, I), 大波斯菊甙 (cosmosiin, II), 木犀草素-4'-O-葡萄糖甙 (luteolin-4'-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, III), 木犀草素-7-O-葡萄糖甙 (luteolin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, IV), 野漆树甙 (rhoifolin, V) 和甘露醇 (D-mannitol, VI)。这些化合物系首次从扁豆属植物中分到。

### 1 仪器和试剂

熔点用 XF-4 双目镜视显微熔点测定仪测定 (温度未校正); 红外用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定 (KBr 压片); 紫外用

Shimadzu UV-2100 型紫外分光光谱仪测定 (无水甲醇为溶剂); 氢谱与碳谱用 Bruker AC-300 型核磁共振仪测定, <sup>1</sup>H 300 MHz, <sup>13</sup>C 75 MHz, 以 DMSO-d<sub>6</sub> 或 (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO 为溶剂, TMS 作内标。

药材购自安徽亳州, 经本校生药教研室吴家坤老师鉴定。

### 2 提取与分离

扁豆花 10 kg, 用 90% 工业乙醇回流提取 3 次, 合并醇提液, 减压浓缩得棕黑色浸膏, 搅拌加入适量蒸馏水, 依次以石油醚、氯仿、正丁醇萃取, 得正丁醇萃取物 160 g。

取正丁醇萃取物 98 g, 常压硅胶柱 (A) 层析, 以氯仿、氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 在氯仿-甲醇 (100: 4 和 100: 11) 的流份中分别得到晶 I 和晶 II。

柱 A 的氯仿-甲醇 (100: 10~13) 流份 (28 g), 进行酸化硅胶柱层析 (10~40  $\mu$ m 硅胶每 5 g 滴加 1% 盐酸 1 ml, 不断搅拌均匀后上柱), 以氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 得晶 II 和晶 III。

柱 A 的氯仿-甲醇 (100: 15~20) 流份

(8.5 g),进行酸化硅胶柱层析,以氯仿-甲醇系统梯度洗脱,得晶Ⅳ、晶Ⅴ和晶Ⅵ。

### 3 结构鉴定

化合物Ⅰ 黄色细针晶(氯仿-甲醇), mp 326~328℃, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光, Molish 反应阴性。UV (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> 255, 268, 293, 348 nm, UV (CH<sub>3</sub>ONa) λ<sub>max</sub> 268, 308, 403 nm, UV (NaOAc) λ<sub>max</sub> 273, 396 nm, UV (NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> 262, 370 nm, UV (AlCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> 272, 423 nm, UV (AlCl<sub>3</sub>+HCl) λ<sub>max</sub> 272, 386 nm; <sup>1</sup>HNM R ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ 13.04(1H, s, 5-OH), 9.30(1H, brs, OH), 7.55(2H, m, 2', 6'-H), 7.07(1H, d, J=8.2 Hz, 5'-H), 6.65(1H, s, 3-H), 6.59(1H, d, J=1.6 Hz, 8-H), 6.32(1H, d, J=1.6 Hz, 6-H); <sup>13</sup>CNM R ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ 164.9(C<sub>2</sub>), 104.1(C<sub>3</sub>), 182.9(C<sub>4</sub>), 163.2(C<sub>5</sub>), 99.6(C<sub>6</sub>), 165.1(C<sub>7</sub>), 94.6(C<sub>8</sub>), 158.7(C<sub>9</sub>), 105.3(C<sub>10</sub>), 120.1(C<sub>1'</sub>), 114.0(C<sub>2'</sub>), 146.4(C<sub>3'</sub>), 150.1(C<sub>4'</sub>), 116.5(C<sub>5'</sub>), 123.7(C<sub>6'</sub>)。鉴定为 3', 4', 5, 7-四羟基黄酮, 即文献报道的木犀草素(luteolin)<sup>[2-4]</sup>。

化合物Ⅱ 浅黄色细针晶(氯仿-甲醇), mp 218~220℃, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。UV (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> 268, 272, 332 nm, <sup>1</sup>HNM R (DM SO-d<sub>6</sub>) δ 12.97(1H, s, 5-OH), 10.44(1H, s, 4'-OH), 8.00(2H, d, J=8.7 Hz, 6'-H), 6.97(2H, d, J=8.7 Hz, 3', 5'-H), 5.06(1H, d, J=7.2 Hz, 1''-H), 3.10-3.80(m, 糖基氢); <sup>13</sup>CNM R (DM SO-d<sub>6</sub>) δ 163.1(C<sub>2</sub>), 103.3(C<sub>3</sub>), 182.1(C<sub>4</sub>), 161.3(C<sub>5</sub>), 99.7(C<sub>6</sub>), 164.4(C<sub>7</sub>), 95.0(C<sub>8</sub>), 157.1(C<sub>9</sub>), 105.5(C<sub>10</sub>), 120.2(C<sub>1'</sub>), 128.8(C<sub>2'</sub>), 116.2(C<sub>3'</sub>), 161.5(C<sub>4'</sub>), 116.2(C<sub>5'</sub>), 128.8(C<sub>6'</sub>) 100.1(C<sub>1''</sub>), 73.3(C<sub>2''</sub>), 77.4(C<sub>3''</sub>), 69.8(C<sub>4''</sub>), 76.6(C<sub>5''</sub>), 60.8(C<sub>6''</sub>)。

Ⅱ的水解 取Ⅱ 5 mg 溶于 2 ml 甲醇中, 加入 1 N 硫酸 4 ml, 直火加热回流 1 h, 蒸去甲醇, 用乙酸乙酯萃取, 萃取液浓缩后, 以聚酰胺薄层层析检查, 与标准品对照, 展开剂氯仿-甲醇(9:1), 检测出芹菜素; 水层用饱和氢氧化钡中和, 抽滤去沉淀, 滤液进行硅胶薄层层析检查, 并与糖标准品对照, 展开剂氯仿-甲醇(6:4), 检测出葡萄糖。

以上结果说明Ⅱ为 4', 5-二羟基黄酮-7-O-β-D-葡萄糖甙, 即文献报道的大波斯菊甙(cosmosiin)<sup>[3, 4]</sup>。

化合物Ⅲ 黄色无定形粉末(氯仿-甲醇), mp

163~165℃, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。UV (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> 268, 340 nm, UV (CH<sub>3</sub>ONa) λ<sub>max</sub> 267, 377 nm; <sup>1</sup>HNM R (DM SO-d<sub>6</sub>) δ 12.92(1H, s, 5-OH), 10.92(1H, s, 7-OH), 9.12(1H, s, 3'-H), 7.52(2H, d, m, 2', 6'-H), 6.21(1H, d, J=1.8 Hz, 5'-H), 5.84(1H, s, 3-H), 6.50(1H, d, J=1.8 Hz, 8-H), 6.21(1H, d, J=1.8 Hz, 6-H), 4.90(1H, d, J=6.9 Hz, 1''H), 3.50-4.00(m, 糖基氢); <sup>13</sup>CNM R (DM SO-d<sub>6</sub>) δ 164.5(C<sub>2</sub>), 104.0(C<sub>3</sub>), 182.0(C<sub>4</sub>), 161.7(C<sub>5</sub>), 99.2(C<sub>6</sub>), 163.4(C<sub>7</sub>), 94.3(C<sub>8</sub>), 157.6(C<sub>9</sub>), 104.1(C<sub>10</sub>), 124.9(C<sub>1'</sub>), 113.8(C<sub>2'</sub>), 147.1(C<sub>3'</sub>), 148.8(C<sub>4'</sub>), 116.3(C<sub>5'</sub>), 118.8(C<sub>6'</sub>) 101.4(C<sub>1''</sub>), 73.5(C<sub>2''</sub>), 77.5(C<sub>3''</sub>), 70.0(C<sub>4''</sub>), 76.1(C<sub>5''</sub>), 61.0(C<sub>6''</sub>)。

Ⅲ的水解 方法同Ⅱ的水解, 水解液中分别检测出木犀草素和葡萄糖。

因此鉴定Ⅲ为 3', 5, 7-三羟基黄酮-4'-O-β-D-葡萄糖甙, 即文献报道的木犀草素-4'-O-葡萄糖甙<sup>[4]</sup>。

化合物Ⅳ 土黄色无定形粉末(氯仿-甲醇), mp 252~254℃, 三氯化铝反应呈黄色荧光。UV (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> 254, 352 nm, UV (CH<sub>3</sub>ONa) λ<sub>max</sub> 262, 401 nm, UV (NaOAc) λ<sub>max</sub> 372 nm, <sup>1</sup>HNM R (DM SO-d<sub>6</sub>) δ 7.48(1H, dd, J=8.4, 2.0 Hz, 6'-OH), 7.43(1H, d, J=2.0 Hz, 2'-H), 6.92(2H, d, J=8.4 Hz, 5'-H), 6.82(1H, d, J=2.1 Hz, 8-H), 6.77(1H, s, J=2.0 Hz, 2'-H), 6.92(1H, d, J=8.4 Hz, 5'-H), 6.82(1H, d, J=2.1 Hz, 8-H), 6.77(1H, s, 3-H), 6.46(1H, d, J=2.1 Hz, 6-H), 5.07(1H, d, J=7.2 Hz, 1''-H), 3.25-3.50(6H, m, 糖基氢); <sup>13</sup>CNM R (DM SO-d<sub>6</sub>) δ 165.0(C<sub>2</sub>), 103.5(C<sub>3</sub>), 182.4(C<sub>4</sub>), 161.5(C<sub>5</sub>), 100.0(C<sub>6</sub>), 163.4(C<sub>7</sub>), 95.3(C<sub>8</sub>), 157.4(C<sub>9</sub>), 105.8(C<sub>10</sub>), 121.8(C<sub>1'</sub>), 113.9(C<sub>2'</sub>), 146.2(C<sub>3'</sub>), 150.4(C<sub>4'</sub>), 116.5(C<sub>5'</sub>), 119.7(C<sub>6'</sub>), 100.3(C<sub>1''</sub>), 73.5(C<sub>2''</sub>), 77.5(C<sub>3''</sub>), 70.0(C<sub>4''</sub>), 76.1(C<sub>5''</sub>), 61.1(C<sub>6''</sub>)。

Ⅳ的水解 方法同Ⅱ的水解, 水解液中分别检测出木犀草素和葡萄糖。

因此鉴定Ⅳ为 3', 4', 5'-三羟基黄酮-7-O-β-D-葡萄糖甙, 即文献报道的木犀草素-7-O-葡萄糖甙<sup>[5, 6]</sup>。

化合物Ⅴ 黄色无定形粉末(氯仿-甲醇), mp 201~203℃, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。UV (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> 267, 336 nm; <sup>1</sup>HNM R (DM SO-d<sub>6</sub>) δ 12.96(1H, s, 5-OH), 10.59(1H, s, 4'-H), 7.95(2H, d, J=8.6 Hz, 2', 6'-H), 6.96(2H, d, J=8.6 Hz, 3', 5'-H), 6.87(1H, s, 3-H), 6.81

(1H, d,  $J = 1.5$  Hz, 8-H), 6.37(1H, d,  $J = 1.5$  Hz, 6-H), 5.24(1H, d,  $J = 7.0$  Hz, 1''H), 5.12(1H, s, 1''-H), 3.00~3.80(m, 糖基氢), 1.20(3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 6'''-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ NMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  164.8(C<sub>2</sub>), 103.6(C<sub>3</sub>), 182.4(C<sub>4</sub>), 161.8(C<sub>5</sub>), 98.2(C<sub>6</sub>), 162.9(C<sub>7</sub>), 95.0(C<sub>8</sub>), 157.4(C<sub>9</sub>), 105.9(C<sub>10</sub>), 121.4(C<sub>1</sub>), 129.1(C<sub>2</sub>'), 116.5(C<sub>3</sub>'), 161.5(C<sub>4</sub>'), 116.5(C<sub>5</sub>'), 129.1(C<sub>6</sub>'), 100.9(C<sub>1</sub>''), 77.6(C<sub>2</sub>''), 76.8(C<sub>3</sub>''), 70.1(C<sub>4</sub>''), 77.4(C<sub>5</sub>''), 60.9(C<sub>6</sub>''), 99.8(C<sub>1</sub>'''), 70.8(C<sub>2</sub>'''), 70.9(C<sub>3</sub>'''), 72.3(C<sub>4</sub>'''), 68.8(C<sub>5</sub>'''), 18.4(C<sub>6</sub>''').

V的水解 方法同II的水解,水解液中分别检出葡萄糖和鼠李糖。

以上结果说明V为4',5-二羟基黄酮-7-O- $\beta$ -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-葡萄糖甙,即文献报道的野漆树甙(rhoifolin)<sup>[3,4]</sup>。

化合物VI 无色针晶(氯仿-甲醇), mp 164~

165 $^{\circ}\text{C}$ 。IR(KBr)  $\nu$  3300(OH), 2960, 2920(C-H), 1080, 1045, 1020(C-O-C)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ NMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  3.30~4.00(m);  $^{13}\text{C}$ NMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  64.1(C<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>), 69.9(C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>), 71.5(C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>), 与文献报道的甘露醇相符<sup>[7]</sup>。

## 参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1975. 1511
- 2 Ei-Moghzi A. M. et al. *Plant Medica*, 1980, **40** 382
- 3 于德泉等编. 分析化学手册. 北京: 化学工业出版社, 1989. 5 754
- 4 Markham K. R. et al. *Tetrahedron*, 1978, **34** 1389
- 5 Kartnig T. et al. *Pharm Acta Helv*, 1985, **60** 253
- 6 龚运淮编. 天然有机化合物的 $^{13}\text{C}$ 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986. 398
- 7 Sadtler *Standard Carbon-13 NMR spectra* 21 4205

# Chemical Study on the Flower of *Dolichos lablab* L.

Liang Qiaoli, Ding Lingsheng

Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009

**Abstract** 6 flavonoids are isolated from the flower of *Dolichos lablab* L. . On the basis of chemical and spectral methods (UV, IR,  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ NMR), these compounds are identified as luteolin(I), cosmosiin(II), luteolin-4'-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(III), luteolin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(IV), rhoifolin(V), D-manitol(VI), and they are isolated from genus *Dolichos* for the first time.

**Key words** flower of *Dolichos lablab*; flavonoids; luteolin

**【文摘 035】** 酶工程制备 1,6-二磷酸果糖的中试研究 王旻,王刚,吴梧桐,张宏兴. 药物生物技术, 1996, **3**(1): 40

本文报道了采用聚乙烯醇为介质包埋法制成固定化酵母细胞用以制备 1,6-二磷酸果糖的中试研究. 确定了以蔗糖为底物,通过固定化酶转化、阴离子交换、过滤除菌、冻干制备 1,6-二磷酸果糖工艺路线. 该工艺过程简单,产品质量稳定,可以连续操作,适合于工业化生产. 固定化酶表现活力大于 550 mg FDP/d $\cdot$ g $^{-1}$ 湿细胞,底物转化率大于 15%,固

定化酶半衰期大于 20 d

**【文摘 036】** 铁轴草中 Teucvidin 的衍生物研究 陈焕明,谢宁,闵知大. 高等学校化学学报, 1996, **17**(3): 405

从唇形科植物铁轴草 *Teucrium quadrifarium* Buch-Ham 中分离得去甲克罗烷二萜化合物 Teucvidin,通过催化氢化、酯交换、水解等反应合成了 8 个衍生物,用  $^1\text{H}$ NMR, MS 和 IR 确定其结构,初步生物活性测定结果表明,化合物 II 及 IV 的拒食用显著。