

## 山野豌豆黄酮类化学成分的研究

魏 锋 阎文玫\*

(深圳市药检所中药室, 深圳 518029; \*北京中医药大学中药学院中药鉴定教研室, 北京 100029)

摘要 自山野豌豆(*Vicia amoena* Fisch.)全草的乙醇提取物中分得6个化合物,经波谱和化学分析鉴定其中一个为新的黄酮甙,命名为山野豌豆甙(amoenin A<sub>3</sub>),其余5个化合物为槲皮素(quercetin D<sub>2</sub>)、山柰酚(kaempferol D<sub>1</sub>)、槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖甙(quercetin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnoside C<sub>1</sub>)、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucoside C<sub>2</sub>)、山柰酚-3,7-O- $\alpha$ -L-二鼠李糖甙(kaempferol-3,7-O- $\alpha$ -L-dirhamnoside A<sub>2</sub>)。以上黄酮类化合物均为首次从山野豌豆中分得。

关键词 山野豌豆; 山野豌豆甙

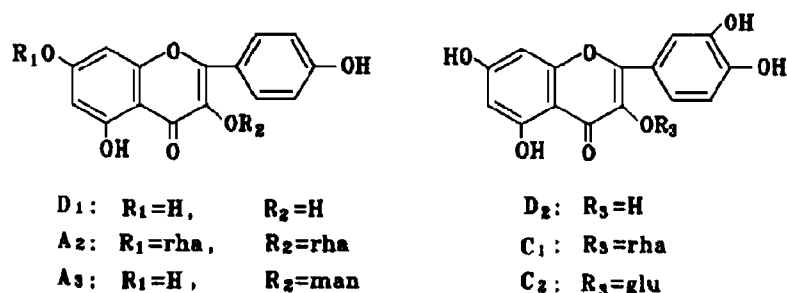
山野豌豆(*Vicia amoena* Fisch.)为豆科野豌豆属植物,主要分布于我国东北及华北地区。全草可供药用,东北地区以其做中药透骨草<sup>[1]</sup>,用于治疗风湿性关节炎、筋骨挛缩等症<sup>[2]</sup>。为探索其有效成分,我们从山野豌豆全草的乙醇提取物中分离鉴定了6个黄酮类化合物,其中一个为新化合物,命名为山野豌豆甙(amoenin)。本文主要报道黄酮类化合物的分离和结构鉴定。

山野豌豆甙(A<sub>3</sub>) 黄白色针状结晶, mp 235~236°C。分子式为C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>。HCl-Mg和Molish反应均呈阳性。UV $\lambda_{\max}$  nm: 351, 266, 209(MeOH); 360, 304, 274, 207(NaOAc)。FAB-MS(m/z): 447(M<sup>+</sup>-1, 60%), 285(M<sup>+</sup>-162-1, 62%)。<sup>1</sup>HNMR  $\delta$  ppm: 6.92(2H, d), 8.10(2H, d), <sup>13</sup>CNMR  $\delta$  ppm: 131.78, 115.95两峰信号约为其他峰的2倍,因此黄酮B环3',5',2'和6'位无其他取代基。氢谱 $\delta$  6.25(1H, d, 6-H), 6.45(1H, d, 8-H),有微弱的

间位偶合,碳谱 $\delta$  94.54, 99.60分别为黄酮C-8和C-6,证明5,7位有取代。由氢谱 $\delta$  ppm: 3~5.5之间的信号和碳谱 $\delta$  ppm: 61~103之间的信号以及质谱裂解可知,此化合物为含一个糖的甙,且为含氧6碳糖。由C-3  $\delta$  134.34可知3位为糖的连接位置。<sup>1</sup>HNMR  $\delta$ : 12.63(1H, s), 10.75(1H, s), 9.95(1H, s)分别为5位,7位和4'位羟基氢。<sup>13</sup>CNMR见表1。将A<sub>3</sub>酸水解所得的甙元和糖分别进行TLC检查,证明水解所得甙元为山柰酚,糖为甘露糖。由氢谱糖的端基氢偶合常数J=3 Hz及碳谱数据,结合文献报道<sup>[3~5]</sup>可知所连接糖为甘露糖。由文献<sup>[3]</sup>可知, $\alpha$ -D-甘露糖和 $\beta$ -D-甘露糖5''位碳的化学位移分别为73及77,化合物A<sub>3</sub>所连糖的C-5化学位移为76.68,证明A<sub>3</sub>为 $\beta$ -D-甘露糖甙。综上所述,化合物A<sub>3</sub>为山柰酚-3-O- $\beta$ -D-甘露糖甙,为一新化合物,命名为山野豌豆甙(amoenin)。

其他5个化合物分别为槲皮素(D<sub>2</sub>),山柰酚(D<sub>1</sub>),槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖甙(C<sub>1</sub>),槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(C<sub>2</sub>)和山柰酚-3,7-O- $\alpha$ -L-二鼠李糖甙(A<sub>2</sub>)。

本文于1996年7月12日收到。



Tab 1 <sup>13</sup>CNMR chemical shifts of compounds A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, D<sub>1</sub> and D<sub>2</sub> in DMSO-d<sub>6</sub> (ARX-300)

C	D <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
2	147.555	155.670	157.327	147.811	157.380	156.514
3	136.036	134.111	134.349	136.556	135.258	133.635
4	176.273	177.499	178.470	176.727	178.679	177.801
5	161.067	160.496	162.156	161.640	162.241	161.598
6	98.557	97.994	99.601	99.099	99.587	99.003
7	164.246	161.265	165.031	164.783	165.065	164.447
8	93.839	94.994	94.547	94.254	94.502	93.853
9	159.555	159.713	157.328	157.107	158.126	156.666
10	103.397	105.357	104.944	103.957	105.061	104.333
1'	122.021	119.925	121.854	122.935	121.982	121.965
2'	129.877	130.272	131.787	116.087	116.400	115.553
3'	115.803	114.991	115.957	145.957	146.104	145.169
4'	156.523	157.358	160.833	148.598	149.327	148.814
5'	115.803	114.991	115.957	116.516	116.683	116.539
6'	129.877	130.272	131.787	120.899	121.781	121.511
		3-O-rha	3-O-man		3-O-rha	3-O-glu
1''		101.438	102.885		102.838	101.136
2''		70.234	72.211		71.413	74.431
3''		69.779	74.161		71.413	76.831
4''		71.684	68.856		72.271	70.261
5''		69.641	76.689		70.980	77.963
6''		17.468	61.137		18.315	61.309
		7-O-rha				
1'''		99.029				
2'''		69.893				
3'''		69.799				
4'''		70.681				
5'''		69.369				
6'''		17.025				

## 实 验 部 分

熔点用德国 PHMK05 型显微熔点测定仪, 温度未校正。元素分析用意大利 Carlo-Erbal 106 型元素分析仪, 紫外吸收用岛津 UV-2100 型分光光度计, EI-MS 和 FAB-MS 用 KYKY-ZHP-5 型质谱仪测定, <sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR 用 ARX-300 型核磁共振仪测定, 内标为 TMS, 溶

剂为 DMSO-d<sub>6</sub>。柱色谱用聚酰胺粉为青岛海洋化工厂产品, 大孔吸附树脂 AB-8 型为南开大学化工厂产品。薄层色谱用硅胶 G 为青岛海洋化工厂产品, 聚酰胺薄膜为青岛海洋化工厂产品。聚酰胺 TLC 喷 AlCl<sub>3</sub>-EtOH 溶液在 UV 灯 365 nm 下观察荧光。TLC 展开剂 ① 正丁醇-丙酮-0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液(5:4:1); ② EtOAc-MeOH(3:2)。

野豌豆药材于 1994 年 8 月采自辽宁省抚

顺市西山,原植物由阎文玫教授鉴定。

## 1 提取和分离

山野豌豆的干燥地上部分 5 kg 用 95% EtOH 回流提取 3 次,提取物浓缩,得干浸膏 9.5 kg,取 200 g 浸膏水溶解后,通过大孔吸附树脂,用水醇梯度洗脱,合并流分得到 20%~50% 和 50%~100% EtOH 洗脱部分,分别浓缩,20%~50% EtOH 洗脱部分(24 g)经聚酰胺柱色谱, H<sub>2</sub>O—EtOH 梯度洗脱,经 TLC 检查合并相同的流分。得 A<sub>2</sub> 和 A<sub>3</sub> 两部分,分别用 MeOH 重结晶得 A<sub>2</sub>(45 mg), A<sub>3</sub>(18 mg)。50%~100% EtOH 洗脱部分(26 g)经聚酰胺柱色谱,用 EtOAc—MeOH 梯度洗脱,经 TLC 检查合并相同的流分,分得 B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 两部分。B<sub>1</sub> 再经聚酰胺柱色谱,用 EtOAc—MeOH(4:1)洗脱,分得 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 两部分,再分别用 MeOH 重结晶得到 C<sub>1</sub>(20 mg)和 C<sub>2</sub>(26 mg)。B<sub>2</sub> 部分经聚酰胺柱色谱,用 EtOAc—MeOH(3:2)洗脱,分得 D<sub>1</sub> 和 D<sub>2</sub> 两部分,再分别用 MeOH 重结晶得到 D<sub>1</sub>(15 mg)和 D<sub>2</sub>(17 mg)。

## 2 结构鉴定

槲皮素(D<sub>2</sub>) 黄白色针状结晶, mp 312~315°C; HCl-Mg 反应阳性, UVλ<sub>max</sub> nm: 371, 255, 207 (MeOH); 387, 322, 266, 206 (NaOAc)。EI-MS(m/z): 302(M<sup>+</sup>, 100%), 273(M<sup>+</sup> - 29, 11%), 228(M<sup>+</sup> - 74, 10%), 128(M<sup>+</sup> - 174, 13%), <sup>1</sup>HNMR δ ppm: 7.65(1H, dd, J = 1.87, 1.82 Hz), 9.12(1H, s), 9.13(1H, s), 9.40(1H, s), 10.67(1H, s), 12.51(1H, s), 7.75(1H, d, J = 1.87 Hz), 6.86(1H, d, J = 1.82 Hz), 6.25(1H, d, J = 1.84 Hz), 6.48(1H, d, J = 1.84 Hz)。<sup>13</sup>CNMR 见表 1。以上光谱数据均与文献<sup>[3,5,6]</sup>报道槲皮素的光谱数据基本一致。

山柰酚(D<sub>1</sub>) 黄白色针状结晶, mp 275~276°C; HCl-Mg 反应阳性, UVλ<sub>max</sub> nm: 371, 306, 255, 208 (MeOH); 376, 267, 206 (NaOAc)。EI-MS(m/z): 286(M<sup>+</sup>, 100%), 258(M<sup>+</sup> - 28, 11%), 229(M<sup>+</sup> - 57, 10%), 121(M<sup>+</sup> - 175, 18%)。 <sup>1</sup>HNMR δ ppm: 8.11

(2H, d, J = 8.76 Hz), 6.70(2H, d, J = 8.76 Hz), 9.29(1H, s), 10.74(1H, s), 12.51(1H, s), 10.06(1H, s), 6.26(1H, d, J = 1.86 Hz), 6.50(1H, d, J = 1.86 Hz)。 <sup>13</sup>CNMR 见表 1。以上光谱数据均与文献<sup>[3,5,6]</sup>报道山柰酚的光谱数据基本一致。

山柰酚-3,7-O-α-L-二鼠李糖甙(A<sub>2</sub>) 黄白色针状结晶, mp 188~189°C; HCl-Mg 反应及 Molish 反应均呈阳性。UVλ<sub>max</sub> nm: 343, 265, 207 (MeOH); 345, 264, 206 (NaOAc)。FAB-MS(m/z): 577(M<sup>+</sup> - 1, 100%), 431(M<sup>+</sup> - 146 - 1, 73%)。 <sup>1</sup>HNMR δ ppm: 0.85(3H, d, J = 2.76 Hz), 1.10(3H, d, J = 2.71 Hz), 6.95(2H, d, J = 8.68 Hz), 7.80(2H, d, J = 8.68 Hz), 12.63(1H, s), 10.30(1H, s), 6.45(1H, d, J = 1.92 Hz), 6.79(1H, d, J = 1.92 Hz)。 <sup>13</sup>CNMR 见表 1。以上光谱数据均与文献<sup>[3,5,6]</sup>报道山柰素-3,7-O-α-L-鼠李糖甙的光谱数据基本一致。

山野豌豆甙(A<sub>3</sub>) 黄白色针状结晶, mp 235~236°C; HCl-Mg 反应和 Molish 反应均呈阳性。UVλ<sub>max</sub> nm: 351, 266, 209 (MeOH); 360, 304, 274, 207 (NaOAc)。元素分析实验值%: C 56.62, H 4.77; 理论值%: C 56.25, H 4.46。FAB-MS(m/z): 447(M<sup>+</sup> - 1, 60%), 285(M<sup>+</sup> - 130 - 1, 62%)。推知分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>。 <sup>1</sup>HNMR δ ppm: 6.92(2H, d, J = 8.42 Hz), 8.10(2H, d, J = 8.42 Hz), 12.63(1H, s), 10.75(1H, s), 9.95(1H, s), 3~5.5(6H, m), 6.25(1H, d, J = 1.79 Hz), 6.45(1H, d, J = 1.79 Hz)。 <sup>13</sup>CNMR 见表 1。将 A<sub>3</sub> 用 10% 盐酸在水浴 100°C 条件下水解 30 min, 水解液调至中性, 进行 TLC 检查, 以葡萄糖、半乳糖及甘露糖为对照, 展开剂为①, 用邻苯二甲酸苯胺显色, 在 110°C 下烘烤 10 min。样品与对照品甘露糖 R<sub>f</sub> 值一致。证明水解所得糖为甘露糖。由氢谱糖的端基氢偶合常数 J = 3 Hz 及碳谱数据<sup>[3~5]</sup>可进一步确证为甘露糖。将水解所得甙元部分以山柰酚为对照进行薄层色谱, 展开剂为②, 在 UV 365 nm 灯下观察, 样

品与对照品 Rf 值一致,证明水解所得甙元为山奈酚。根据以上波谱数据及实验结果,结合文献报道,化合物 A<sub>3</sub> 鉴定为山奈酚-3-O-β-D-甘露糖甙,命名为山野豌豆甙(amoenin)。

槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖甙(C<sub>1</sub>) 黄白色针状结晶, mp 173 ~ 175°C; HCl-Mg 反应和 Molish 反应均呈阳性。UVλ<sub>max</sub> nm: 370, 255, 208(MeOH); 375, 267, 209(NaOAc)。FAB-MS (m/z): 447(M<sup>+</sup> - 1, 60%), 301(M<sup>+</sup> - 146 - 1, 62%)。<sup>1</sup>HNMR δ ppm: 3 ~ 5.5(5H, m), 7.20(1H, dd, J = 1.80, 1.84 Hz), 12.62(1H, s), 10.73(1H, s), 9.50(1H, s), 9.12(1H, s), 6.90(1H, d, J = 1.84 Hz), 7.31(1H, d, J = 1.80 Hz), 6.25(1H, d, J = 1.88 Hz), 6.49(1H, d, J = 1.88 Hz)。<sup>13</sup>CNMR 见表 1。以上光谱数据均与文献报道<sup>[3,5]</sup>槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖甙的光谱数据基本一致。

槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖甙(C<sub>2</sub>) 黄白色针状结晶, mp 226 ~ 228°C; HCl-Mg 反应和 Molish 反应均呈阳性。UVλ<sub>max</sub> nm: 359, 256, 211(MeOH); 367, 268, 209(NaOAc)。FAB-MS (m/z): 463(M<sup>+</sup> - 1, 60%), 301(M<sup>+</sup> - 162 - 1, 62%)。<sup>1</sup>HNMR δ ppm: 3 ~ 5.5(6H, m),

7.65(1H, dd, J = 1.81, 1.82 Hz), 12.69(1H, s), 10.93(1H, s), 9.75(1H, s), 9.31(1H, s), 6.95(1H, d, J = 1.82 Hz), 7.63(1H, d, J = 1.81 Hz), 6.24(1H, d, J = 1.85 Hz), 6.48(1H, d, J = 1.85 Hz)。<sup>13</sup>CNMR 见表 1。以上光谱数据均与文献<sup>[3,5]</sup>报道的槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖甙光谱数据基本一致。

致谢 中国科学院化学所代测质谱、氢谱和碳谱。中国医学科学院药物研究所李秀兰老师代测元素分析。

### 参 考 文 献

- 1 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编(上). 人民卫生出版社, 1992:298
- 2 江苏新医学院. 中药大辞典(下). 第一版. 上海人民出版社, 1977:1878
- 3 龚运淮编著. 天然有机化合物的<sup>13</sup>C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科学技术出版社, 1986:401
- 4 Pawan K. Agrawl. NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides. *Phytochemistry*, 1992, **31**:3307
- 5 陈德昌编著. 碳谱及其在中草药化学中的应用. 人民卫生出版社, 1991:273, 358
- 6 中国科学院上海药物研究所编译. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981:98

## STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUTENS OF VICIA AMOENA FISCH

F Wei and WM Yan\*

(Shenzhen Institute of Drug Control and Evaluation, Shenzhen 518029; \* Department of Pharmacognosy, Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100029)

**ABSTRACT** One new flavonoide was isolated from *Vicia amoena* Fisch. On the basis of spectral (UV, MS, NMR) and chemical reactions, it was elucidated to be kaempferol-3-O-β-D-mannoside, named amoenin(A<sub>3</sub>). Moreover, five known compounds have been isolated and identified as quercetin, kaempferol, quercetin-3-O-α-L-rhamoside, quercetin-3-O-β-D-glucoside, kaempferol-3, 7-O-α-L-dirhamoside. The total flavonoides showed significant effects on inducing hyperlipidemia and increasing micro-blood vessel elasticity.

**KEY WORDS** *Vicia amoena* Fisch; Amoenin