

绿豆的化学成分研究

刘定梅¹, 张玉梅², 谭宁华^{2*}, 聂四平¹, 周琳业¹

¹贵阳医学院公共卫生学院, 贵阳 550004;

²中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204

摘要:首次从常用食品绿豆(*Phaseolus radiatus* L.)中分离得到7个已知化合物,通过波谱解析等方法确定其结构为:7-甲氧基牡荆素(1),硬脂酸(2),1-硬脂酸甘油酯(3),色氨酸(4),尿嘧啶核苷(5), β -谷甾醇(6)和胡萝卜苷(7)。

关键词:绿豆;化学成分

中图分类号:Q946.91

文献标识码:A

Chemical Constituents of *Phaseolus radiatus*

LIU Ding-mei¹, ZHANG Yu-mei², TAN Ning-hua^{2*}, NIE Si-ping¹, ZHOU Lin-ye¹

¹School of Public Health, Guiyang Medical College, Guiyang 550004, China;

²State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

Abstract: Seven known compounds were isolated from the common food, *Phaseolus radiatus* L. for the first time. Their structures were identified as 7-methoxy vitexin (1), octadecanoic acid (2), glyceryl-1-octadecanoate (3), tryptophan (4), uridine (5), β -sitosterol (6), and daucosterol (7).

Key words: *Phaseolus radiatus*; chemical constituents

绿豆(*Phaseolus radiatus* L.),又名青小豆,为豆科(Leguminosae)草本植物菜豆属(*Phaseolus*)绿豆的成熟种子,在我国各地都有种植。人们食用绿豆用以清热解暑、消暑、利水,治暑热烦渴、水肿、泻利、丹毒、痈肿、解热药毒等^[1]。在过去近一个世纪以来,人们主要是从营养学的角度出发,研究其各种营养成分,对其小分子物质的化学研究则少见报道。到目前为止,傅翠真等曾对其药用有效成分进行过定性分析^[2],绿豆的黄酮和木脂素类成分有过报道^[3-5]。为了对绿豆作为功能性食品开发提供一定的实验依据,我们对其进行了深入的化学成分研究,首次从中分离得到7个化合物。

1 仪器和材料

核磁共振谱用DRX-500和Bruker AM-400型核磁共振仪测定,TMS为内标。质谱用VG Auto Spec-3000质谱仪测定。旋转蒸发器为Buchi R-200。薄

层层析硅胶板和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。Sephadex LH-20为Pharmacia公司产品,Rp-18为日本YMC公司产品。

2 提取和分离

将15 kg绿豆(*Phaseolus radiatus*,购于昆明超市)粉碎成细粉,分别用甲醇、甲醇/水(7:3)冷浸2次,合并浸出液,减压浓缩,得到总浸膏600 g。所得总浸膏用热水溶解冷却后再依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取并浓缩萃取液,得到石油醚部分263 g、氯仿部分158.5 g、正丁醇部分49.5 g,以及水部分134 g。氯仿部分经硅胶柱以石油醚/丙酮系统梯度洗脱,所得各部分分别经LH-20凝胶柱以及硅胶柱反复层析,得到化合物2(25 mg)、3(35 mg)、6(215 mg)和7(30 mg)。正丁醇部分经氯仿/甲醇/水系统梯度洗脱,所得各部分分别经硅胶柱以及Rp-18柱反复层析,得到化合物1(25 mg)、4(12 mg)和5(10 mg)。

3 结构鉴定

7-甲氧基牡荆素(1) $C_{22}H_{22}O_{10}$,黄色粉末(甲

收稿日期:2006-04-05 接受日期:2006-09-06

*通讯作者 Tel:86-871-5223800;E-mail:nhtan@mail.kib.ac.cn

醇)。FAB⁺-MS m/z :447[M+1]⁺; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ :164.4 (s, C-2), 102.7 (d, C-3), 182.4 (s, C-4), 156.3 (s, C-5), 98.5 (d, C-6), 163.1 (s, C-7), 104.9 (s, C-8), 160.7 (s, C-9), 104.3 (s, C-10), 121.9 (s, C-1'), 129.3 (d, C-2', 6'), 116.2 (d, C-3', 5'), 161.4 (s, C-4'), 73.7 (d, C-1''), 71.2 (d, C-2''), 78.9 (d, C-3''), 70.9 (d, C-4''), 82.0 (d, C-5''), 61.6 (t, C-6''), 48.9 (q, OCH₃)。

硬脂酸(2) C₁₈H₃₆O₂, 白色晶体(氯仿)。FAB⁺-MS m/z :285[M+1]⁺; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ :180.6 (s, C-1), 34.1 (t, C-2), 24.7 (t, C-3), 29.7~29.1 (t, C-4~15), 31.9 (t, C-16), 22.7 (t, C-17), 14.1 (q, C-18)。

1-硬脂酸甘油酯(3) C₂₁H₄₂O₄, 白色晶体(氯仿)。FAB⁺-MS m/z :359[M+1]⁺; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ :174.4 (s, C-1), 34.1 (t, C-2), 24.9 (t, C-3), 29.7~29.1 (t, C-4~15), 31.9 (t, C-16), 22.7 (t, C-17), 14.1 (q, C-18), 65.1 (t, C-1'), 70.2 (d, C-2'), 63.3 (t, C-3')。

色氨酸(4) C₁₁H₁₂N₂O₂, 淡黄色粉末(甲醇)。EI-MS m/z :204[M]⁺; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ :124.1 (d, C-2), 109.6 (s, C-3), 118.5 (d, C-4), 118.4 (d, C-5), 121.0 (d, C-6), 111.4 (d, C-7), 127.3 (s, C-3a), 136.4 (s, C-7a), 27.2 (t, C-8), 54.9 (d, C-9), 170.4 (s, C-10)。

尿嘧啶核苷(5) C₉H₁₂N₂O₆, 白色晶体(甲醇)。EI-MS m/z :244[M]⁺; ¹³C NMR (100 MHz, D₂O) δ :154.4 (s, C-2), 168.9 (s, C-4), 105.0 (d, C-5), 144.5 (d, C-6), 92.1 (d, C-1'), 72.1 (d, C-2'), 76.4 (d, C-3'), 86.9 (d, C-4'), 63.5 (t, C-5')。

β -谷甾醇(6) C₂₉H₅₀O, 白色针晶(氯仿)。与 β -谷甾醇标准品在TLC上的R_f值一致。

胡萝卜苷(7) C₃₅H₆₀O₆, 白色粉末(甲醇)。与胡萝卜苷标准品在TLC上的R_f值一致。

致谢:本文中MS和NMR由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室仪器组测定。

参考文献

- 1 Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). Zhongyao Dacidian(中药大辞典). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995. 2271-2272.
- 2 Fu CZ(傅翠真). 食用豆类药用有效成分的分析. *Shengwuxue Zazhi*(生物学杂志), 1990, 35:15-18.
- 3 Cheng S(程霜), Du LY(杜凌云), Wang Y(王勇), et al. 绿豆皮中抗氧化剂的初步研究. *J Chin Cereals Oils Association*(中国粮油学报), 2000, 15:40-43.
- 4 Jeong SJ, Kang TH, Ko EB, et al. Flavonoids from the seeds of *Phaseolus radiatus*. *Saengyak Hakhoechi*, 1998, 29:357-359.
- 5 Mazur WM, Duke JA, Wahala K, et al. Isoflavonoids and lignans in Legumes; Nutritional and health aspects in humans. *J Nutr Biochem*, 1998, 9:193-200.
- 6 Markham KR, Ternal B, Stanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III: Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron*, 1978, 34:1389-1397.
- 7 Darton FE, Himmelsbach DS, Walters DB. ¹³C Nuclear magnetic resonance of homologous methyl ester of saturated acids and the effect of chemical shift reagents. *American Oil Chemists' Society*, 1978, 55:574-576.
- 8 Mukherjee RK, Fujimoto Y, Kakinuma K. 1-(ω -Hydroxyfattyacyl) glycerols and two flavanols from *Cinnamomun camphora*. *Phytochemistry*, 1994, 37:1641-1643.
- 9 Morales-Rios MS, Joseph-Nathan P. Definitive assignment of ¹³C NMR signals in tryptophan and related molecules. *J Heterocyclic Chem*, 1986, 23:1617-1619.
- 10 Yu DQ(于德泉), Yang JS(杨俊山). Handbook of Analytical Chemistry-VII of Edition II(分析化学手册-第二版第七分册): Nuclear Magnetic Resonance(核磁共振波谱分析). Beijing: Chemical Industry Press, 1999. 908.