

灰毛豆中异黄酮类、鱼藤酮类及 coumestan 类化合物分析

周荷盈^{1*}, 王粤峰², 莫小余³

(1. 广东省第二人民医院, 广州 510317; 2. 中山大学附属第五医院, 广东珠海 519000;
3. 广东省湛江市第一中医医院, 广东湛江 524043)

[摘要] 目的:探讨灰毛豆 *Tephrosia purpurea* 枝叶部位的化学成分;丰富灰毛豆属植物的化学成分数据库。方法:采用多种色谱分离手段和现代波谱分析方法以及通过对照文献,深入系统地灰毛豆 *T. purpurea* 的枝叶部分进行了化学成分分离提取及结构鉴定。结果:从灰毛豆 *T. purpurea* 中共分离鉴定出 10 个异黄酮类化合物,分别为 12a-dehydro-6-hydroxysumatrol (1), elongatin (2), tephcalostan C (3), 7,4'-dihydroxy-3',5'-dimethoxyisoflavone (4), 4'-demethyltoxicarol isoflavone (5), tephcalostan B (6), 5,7-di-*O*-prenylbiochanin A (7), tephcalostan D (8), tephcalostan (9), 6a, 12a-dehydro-2,3,6-trimethoxy-8-(3',3'-dimethylallyl)-9,11-dihydroxyrotenone (10), 3,4,8,9-dimethylenedioxypterocarpan (11), 12a-hydroxy- β -toxicarol (12)。结论:除化合物 4 外,其他 11 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 灰毛豆属; *Tephrosia purpurea*; 异黄酮; 鱼藤酮; coumestan

[中图分类号] R284.1;Q946-33 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)14-0074-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016140074

Analysis of Isoflavonids, Rotenoids and Coumestans From *Tephrosia purpurea*

ZHOU He-ying^{1*}, WANG Yue-feng², MO Xiao-yu³

(1. Guangdong No. 2 Provincial People's Hospital, Guangzhou 510317, China;
2. The Fifth Affiliated Hospital, Sun Yat-Sen University Guangdong, Zhuhai 519000, China;
3. Zhanjiang First Hospital of Traditional Chinese Medicine, Zhanjiang 524043, China)

[Abstract] **Objective:** There is a rich resource of *Tephrosia* in China. This paper is to investigate the chemical components from the genius of *Tephrosia purpurea*. **Method:** The chemical compounds of *T. purpurea* branches and leaves were isolated and extracted, and their structures were identified by using several chromatographic separation methods, modern spectrum analysis method and literature comparison. **Result:** Twelve isoflavones were obtained from the branches and leaves of *T. purpurea* and identified as follows: 12a-dehydro-6-hydroxysumatrol (1), elongatin (2), tephcalostan C (3), 7,4'-dihydroxy-3',5'-dimethoxyisoflavone (4), 4'-demethyltoxicarol isoflavone (5), tephcalostan B (6), 5,7-di-*O*-prenylbiochanin A (7), tephcalostan D (8), tephcalostan (9), 6a, 12a-dehydro-2,3,6-trimethoxy-8-(3',3'-dimethylallyl)-9,11-dihydroxyrotenone (10), 3,4,8,9-dimethylenedioxypterocarpan (11), 12a-hydroxy- β -toxicarol (12). **Conclusion:** All the other 11 compounds except compound 4 were obtained from this plant for the first time.

[Key words] genus *Tephrosia*; *Tephrosia purpurea*; isoflavonids; rotenoids; coumestans

豆科灰毛豆属植物广泛分布于热带,超过 350 种,具有重要的传统用途^[1]。灰毛豆 *Tephrosia*

purpurea 全株有毒,尤其根部毒性最大,中毒后极易引起腹泻^[2]。关于灰毛豆属植物化学成分的研究

主要集中在其根、茎部位^[3-4],着重探究其杀虫及医学活性,目前报道的主要化合物有黄酮、查尔酮、鱼藤酮、甾体等^[5-6],生物活性有抗病毒、抗原生动物、细胞毒素和抗疟原虫等。我国灰毛豆属植物资源丰富,广泛分布于我国台湾、云南、福建、广西、广东、海南等地区^[7]。本文对灰毛豆 *T. purpurea* 的枝叶部位进行系统的化学成分分离及其结构解析,一共分离鉴定了12个化合物,包括10个异黄酮类化合物。除化合物 **4** 外,其他11个化合物均为首次从 *T. purpurea* 中分离得到。这些研究成果有利于丰富灰毛豆属植物的化学成分数据库,强化其化学分类学意义。

1 仪器与材料

DRX-400 及 AM-500 型超导核磁共振波谱仪(德国 Bruker),GC-MS API 2000 型质谱仪(ESI-MS, 美国 PE 公司),WQF-401FT-IR 型红外光谱仪(Beifen-Ruili),PE Lamda 25 型紫外分光光度计(美国 Wellesley),N-1100V-W 型旋转蒸发器(日本东京理化株式会社)。正相硅胶(100~200,200~300目)均为青岛海洋所化工厂产品,羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, Pharmacia 公司);实验所用其他试剂均为分析纯及化学纯,由北京化工厂生产。

灰毛豆枝叶部位,采摘于广东省湛江市雷州市,经华南植物鉴定中心鉴定为灰毛豆 *T. purpurea*。

2 提取分离

灰毛豆枝叶的正己烷萃取物(180 g)经正相硅胶(100~200目)柱色谱,用正己烷-丙酮(99:1,49:1,20:1,10:1,5:1)进行洗脱,得到A1~A5流分;A2出现浅黄色固体,用乙酸乙酯多次洗滤,得到化合物 **1** (19 mg)。

灰毛豆枝叶的乙酸乙酯萃取物(220 g)经正相硅胶(100~200目)柱色谱,用正己烷-乙酸乙酯(99:1,49:1,20:1,10:1,5:1,2:1)进行洗脱,得到E1~E6流分;然后再分别经正相硅胶(100~200目)柱色谱,用正己烷-三氯甲烷-甲醇(200:100:1,200:100:2,200:100:5,200:100:10,200:100:20,200:100:50)进行洗脱,得到E1-1~E1-6,E2-1~E2-6,E3-1~E3-6,E4-1~E4-6,E5-1~E5-6,E6-1~E6-6等共36个流分。流分E1-2经硅胶柱色谱分离,三氯甲烷-甲醇(5:1)洗脱,正己烷-三氯甲烷-甲醇(1:1:2)洗脱,Sephadex LH-20 甲醇洗脱,得化合物 **2** (17 mg);流分E2-2经硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(8:1)洗脱得到E2-2-1~E2-3-5,E2-2-3再经Sephadex LH-20 甲醇洗脱从第2和4亚流分得化合

物 **3** (13 mg)和化合物 **4** (11 mg);E2-4经Sephadex LH-20 甲醇洗脱得到E2-4-1~E2-4-6,E2-4-4经硅胶(三氯甲烷-甲醇,6:1)柱色谱,E2-4-5再经Sephadex LH-20 用甲醇洗脱得化合物 **5** (7 mg)和化合物 **6** (21 mg);E3-1经Sephadex LH-20 三氯甲烷-甲醇(1:2)洗脱从第4亚流分得化合物 **7** (14 mg);E3-3经多次Sephadex LH-20 用甲醇洗脱得化合物 **8** (9 mg)。

灰毛豆枝叶的正丁醇萃取物(480 g)经正相硅胶(100~200目)柱色谱,用正己烷-乙酸乙酯(99:1,49:1,20:1,5:1,2:1)进行洗脱,得到T1~T5流分。T1-1经多次Sephadex LH-20 用甲醇洗脱,第3和5亚流分分别经硅胶(三氯甲烷-甲醇,6:1)柱色谱后得化合物 **9** (10 mg)和化合物 **10** (15 mg)。T2经硅胶柱色谱以正己烷-三氯甲烷-甲醇(1:1:2)洗脱,亚流分T2-4再经硅胶柱色谱以三氯甲烷-甲醇(8:1)洗脱得到化合物 **11** (5 mg);亚流分T2-5经3次Sephadex LH-20 甲醇洗脱得到化合物 **12** (10 mg)。

3 结构鉴定

运用NMR(25℃,内标法),MS(电喷雾电离质谱),IR(KBr压片法),UV(分光光度法)等方法测定获得的单体化合物 **1**~**12** 相关光谱数据,及与文献报道对比相关数据,从而确定获得的单体化合物 **1**~**12** 的结构。

化合物 **1** 浅黄色固体,UV λ_{\max} (CH₃OH) 225, 277, 328 nm; IR ν_{\max} (KBr) 3 345, 1 650, 1 605, 1 553, 1 235, 1 156, 1 036 cm⁻¹; ESI-MS m/z 437 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} : 12.99 (1H, s, OH-11), 8.10 (1H, s, H-1), 6.52 (1H, s, H-4), 6.21 (1H, s, H-10), 5.97 (1H, s, H-6), 5.25 (1H, t, *J* = 9.6, 8.2 Hz, H-5), 4.84/4.71 (1H, s, H-7'), 3.61 (3H, s, OCH₃-3), 3.53 (3H, s, OCH₃-2), 3.23 (H, q, *J* = 15.8, 8.2 Hz, H-4), 2.83 (1H, q, *J* = 15.8, 9.6 Hz, H-4'), 1.52 (3H, s, CH₃)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{C} : 179.9 (C-12), 165.9 (C-9), 162.4 (C-11), 156.4 (C-7 α), 154.9 (C-6a), 149.4 (C-3), 143.9 (C-4a), 142.4 (C-6'), 141.9 (C-2), 111.9 (C-1), 109.4 (C-4), 108.9 (C-12b), 106.4 (C-7'), 104.4 (C-12a), 103.4 (C-11a), 101.4 (C-8), 94.4 (C-10), 87.9 (C-6), 87.4 (C-5'), 55.9 (OCH₃-3), 54.9 (OCH₃-2), 29.4 (C-4'), 15.9 (C-8')。以上数据与文献

[8] 对照基本一致,因此将化合物 **1** 鉴定为 12a-dehydro-6-hydroxysumatrol。

化合物 **2** ESI-MS m/z 397 $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7.67 (1H, s, H-2), 6.71 (1H, d, H-6'), 6.56 (1H, d, H-1''), 6.50 (H-3'), 6.17 (H-8), 5.57 (1H, s, OH-5), 5.45 (1H, d, $J = 12$ Hz, H-2''), 3.70 (3H, s, OCH_3 -3), 3.57 (3H, s, OCH_3 -2), 3.30 (2H, d, H-4'), 1.31 (6H, s, 2CH_3 -4'', 5'')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 181.3 (C-4), 157.8 (C-7), 157.3 (C-9), 155.2 (C-2), 152.8 (C-2'), 147.3 (C-4'), 140.8 (C-5'), 128.5 (C-2''), 120.8 (C-3), 116.0 (C-1''), 114.9 (C-6'), 110.6 (C-1'), 106.7 (C-10), 106.0 (C-6), 95.4 (C-8), 78.1 (C-3''), 57.2 (OCH_3 -5'), 56.9 (OCH_3 -2'), 28.9 (2CH_3 -4'', 5'')。以上数据与文献[9]对照基本一致,因此将化合物 **2** 鉴定为 elongatin。

化合物 **3** ESI-MS m/z 381 $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} : 7.69 (1H, s, H-5), 7.52 (1H, s, H-6'), 7.09 (1H, s, H-8), 6.42 (1H, s, H-9), 3.57 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-6''), 2.22 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-5''), 1.69 (6H, s, 2CH_3 -3'', 4'')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{C} : 160.5 (C-2), 157.3 (C-3a), 149.8 (C-5'), 149.6 (C-8a), 148.3 (C-3'), 146.7 (C-7), 145.6 (C-6), 137.5 (C-2'), 115.5 (C-5, 4'), 115.4 (C-4), 103.8 (C-3), 102.7 (C-1'), 101.9 (C-9), 100.9 (C-6'), 98.4 (C-8), 73.6 (C-2''), 33.5 (C-5''), 26.2 (C-3'', 4''), 21.0 (C-6'')。以上数据与文献[3]对照基本一致,因此将化合物 **3** 鉴定为 tephecalostan C。

化合物 **4** ESI-MS m/z 315 $[M + H]^+$; UV λ_{max} (CH_3OH) 235, 250, 270, 310 nm; IR ν_{max} (KBr) 3 600 ~ 3 400, 2 925, 2 855, 2 360, 2 340, 1 615, 1 455, 1 300 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} : 8.54(1H, s, H-2), 8.19 (1H, s, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.16 (1H, d, $J = 8.7, 1.4$ Hz, H-6), 7.09 (1H, s, $J = 1.4$ Hz, H-8), 7.08 (2H, s, H-2', 6'), 4.00 (2H, s, OCH_3 -3', 5')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{C} : 173.3 (CO-4), 161.2 (C-7), 156.0 (C-9), 152.0 (C-2), 146.3 (C-3', 5'), 134.3 (C-4'), 126.0 (C-5), 122.3 (C-3), 120.6 (C-1'), 115.4 (C-10), 113.9 (C-6), 105.3 (C-2', 6'), 100.8 (C-8), 54.8 (OCH_3 -3', 5')。以上

数据与文献[10]对照基本一致,因此将化合物 **4** 鉴定为 7, 4'-dihydroxy-3', 5'-dimethoxyisoflavone。

化合物 **5** ESI-MS m/z 411 $[M + H]^+$; IR ν_{max} (KBr) 1 650, 1 575, 1 520, 1 460, 1 370, 1 325, 1 270, 1 215, 1 145, 1 020 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ [(500 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-d_6$)] δ_{H} : 13.26 (1H, s, OH-5), 8.29 (1H, s, H-2), 7.11 (1H, s, H-6), 6.94 (1H, s, H-3'), 6.86 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-4''), 6.34 (1H, s, H-6), 5.89 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-3''), 4.01 (3H, s, OCH_3 -2'), 3.91 (3H, s, OCH_3 -4'), 3.90 (3H, s, OCH_3 -5'), 1.61 (6H, s, 2CH_3 -2'')。 $^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-d_6$] δ_{C} : 176.5 (CO-4), 161.1 (C-7), 159.0 (C-5), 153.5 (C-2), 152.6 (C-2'), 151.6 (C-9), 150.1 (C-4'), 142.3 (C-5'), 121.9 (C-3), 116.2 (C-4''), 113.3 (C-1'), 105.3 (C-10), 101.7 (C-8), 100.0 (C-6), 98.9 (C-3'), 85.3 (C-3''), 56.8 (OCH_3 -2'), 56.5 (OCH_3 -4'), 56.1 (OCH_3 -5'), 28.3 (2CH_3 -2'')。以上数据与文献[11]对照基本一致,因此将化合物 **5** 鉴定为 4'-demethyltoxicarol isoflavone。

化合物 **6** ESI-MS m/z 349 $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} : 8.01 (1H, s, H-1), 7.64 (1H, s, H-10), 7.49 (1H, s, H-7), 6.34 (2H, s, CH_2 -1''), 6.29 (1H, m, H-6'), 5.66/5.49 (2H, m, H-7'), 5.64 (1H, m, H-5'), 3.79/3.34 (2H, t, $J = 15.0, 9.2, 7.3$ Hz, H-4')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{C} : 163.2 (C-3), 160.5 (C-11a), 157.9 (CO-6), 155.9 (C-4a), 150.7 (C-10a), 147.8 (C-9), 137.6 (C-6'), 126.1 (C-2), 117.8 (C-1), 117.6 (C-7'), 117.1 (C-6a), 102.6 (C-11b), 99.4 (C-10), 98.7 (C-4), 95.1 (C-7), 85.6 (C-5'), 34.7 (C-4')。以上数据与文献[3]对照基本一致,因此将化合物 **6** 鉴定为 tephecalostan B。

化合物 **7** ESI-MS m/z 421 $[M + H]^+$; UV λ_{max} (CH_3OH) 265, 321 nm; IR ν_{max} (KBr) 2 925, 1 650, 1 610, 1 570, 1 510, 1 435, 1 290, 1 245, 1 210, 1 180, 1 070, 950, 870, 830 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7.87 (1H, s, H-2), 7.60 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.07 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.57 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.52 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 5.73 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-2''), 5.65 (1H, t, $J = 6.9$ Hz, H-2''), 4.77 (2H, d, $J = 6.4$ Hz, CH_2 -1''), 4.72 (2H, d,

$J = 6.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-1''}$), $3.97 (3\text{H, s, OCH}_3\text{-4'})$, $1.97 (3\text{H, s, CH}_3\text{-4''})$, $1.93 (3\text{H, s, CH}_3\text{-4''})$, $1.90 (3\text{H, s, CH}_3\text{-5''})$, $1.86 (3\text{H, s, CH}_3\text{-5''})$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 174.5 (C-4), 162.2 (C-7), 159.8 (C-5), 159.1 (C-4'), 158.6 (C-9), 149.1 (C-2), 138.5 (C-3''), 136.5 (C-3'''), 129.7 (C-2', 6'), 125.3 (C-3), 123.8 (C-1'), 118.7 (C-2''), 117.9 (C-2'''), 113.0 (C-3', 5'), 105.7 (C-10), 97.0 (C-6), 92.5 (C-8), 65.7 (C-1''), 64.4 (C-1'''), 54.5 ($\text{OCH}_3\text{-4'}$), 25.1 (C-4''), 25.0 (C-4'''), 17.6 (C-5''), 17.4 (C-5''')。以上数据与文献[12]对照基本一致,因此将化合物 7 鉴定为 5,7-di-*O*-prenylbiochanin A。

化合物 8 ESI-MS m/z 379 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6) δ_{H} : 7.77 (1H, s, H-5), 7.65 (1H, t, $J = 10.0 \text{ Hz}$, H-6''), 7.53 (1H, s, H-6'), 7.15 (1H, s, H-8), 6.44 (1H, s, H-9), 6.35 (1H, t, $J = 10.0 \text{ Hz}$, H-5''), 1.79 (6H, s, $2\text{CH}_3\text{-3''}$, 4'')。 $^{13}\text{C-NMR}$ [(125 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{CO-d}_6$)] δ_{C} : 161.9 (C-2), 161.1 (C-4), 158.5 (C-3a), 151.0 (C-5'), 150.9 (C-8a), 149.5 (C-3'), 148.1 (C-7), 146.0 (C-6), 139.0 (C-2'), 134.6 (C-5''), 120.2 (C-6''), 107.0 (C-1'), 104.8 (C-3), 103.2 (C-9), 100.1 (C-6'), 99.6 (C-8), 95.6 (C-5), 95.5 (C-4'), 77.0 (C-2''), 28.1 (C-3'', 4'')。以上数据与文献[3]对照基本一致,因此将化合物 8 鉴定为 tephcalostan D。

化合物 9 ESI-MS m/z 363 $[\text{M} + \text{H}]^+$; UV λ_{max} (CH_3OH) 250, 315, 355nm; IR ν_{max} (KBr) 1 730, 1 635, 1 580, 1 470, 1 350, 1 260, 1 160, 1 040, 945 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7.53 (1H, s, H-1), 7.28 (1H, s, H-7), 6.92 (1H, s, H-10), 6.73 (1H, s, H-4), 5.88 (2H, s, $\text{OCH}_2\text{O-8}$, 9), 5.15 (1H, t, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-5'), 4.96 (1H, s, H-7'a), 4.80 (1H, s, H-7'b), 3.28 (1H, dd, $J = 16.5, 9.3 \text{ Hz}$, H-4'a), 2.95 (1H, d, $J = 15.5, 7.5 \text{ Hz}$, H-4'b), 1.62 (3H, s, $\text{CH}_3\text{-8'}$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 162.0 (C-3), 159.4 (C-11a), 157.7 (C-6), 153.7 (C-4a), 149.4 (C-10a), 146.3 (C-9), 145.1 (C-8), 142.0 (C-6'), 124.1 (C-2), 116.1 (C-6b), 116.0 (C-1), 112.1 (C-7'), 105.1 (C-11b), 102.2 (C-6a), 101.0 ($-\text{OCH}_2\text{O-}$), 99.1 (C-7), 97.6 (C-4), 93.0 (C-10), 86.6 (C-5'), 32.7 (C-4'), 16.3 (C-8')。以

上数据与文献[13]对照基本一致,因此将化合物 9 鉴定为 tephcalostan。

化合物 10 无定形粉末; ESI-MS m/z 441 $[\text{M} + \text{H}]^+$; UV λ_{max} (CH_3OH) 224, 277, 325 nm; IR ν_{max} (KBr) 3 400, 1 650 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 12.70 (1H, s, OH-11), 8.33 (1H, s, H-1), 6.54 (1H, s, H-4), 6.19 (1H, s, H-10), 5.92 (1H, s, OH-9), 5.63 (1H, s, H-6), 5.13 (1H, t, H-2'), 3.85 (3H, s, $\text{OCH}_3\text{-2}$), 3.80 (3H, s, $\text{OCH}_3\text{-3}$), 3.49 (3H, s, $\text{OCH}_3\text{-6}$), 3.38 (2H, d, H-1'), 1.75 (3H, s, $\text{CH}_3\text{-3'}$), 1.65 (3H, s, $\text{CH}_3\text{-3'}$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 180.3 (C-12), 164.7 (C-9), 161.3 (C-11), 158.3 (C-6a), 153.3 (C-7a), 150.6 (C-4a), 150.2 (C-3), 142.5 (C-2), 132.0 (C-3'), 123.5 (C-2'), 118.6 (C-1a), 114.3 (C-6), 110.1 (C-12a), 108.6 (C-1), 106.3 (C-11a), 105.3 (C-8), 98.5 (C-4), 98.0 (C-10), 88.5 (C-6), 56.4 ($\text{OCH}_3\text{-3}$), 55.6 ($\text{OCH}_3\text{-2}$), 25.1 (C-3'), 18.8 (C-3')。以上数据与文献[14]对照基本一致,因此将化合物 10 鉴定为 6a, 12a-dehydro-2, 3, 6-trimethoxy-8-(3', 3'-dimethylallyl)-9,11-dihydroxyrotenone。

化合物 11 白色晶体; ESI-MS m/z 313 $[\text{M} + \text{H}]^+$; UV λ_{max} (CH_3OH) 210, 240, 305 nm; IR ν_{max} (KBr) 2 940, 1 615, 1 485, 1 465, 1 365, 1 155, 1 055, 1 030, 1 015, 935, 835 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7.07 (1H, d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, H-1), 6.77 (1H, s, H-7), 6.66 (1H, d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, H-2), 6.48 (1H, s, H-10), 6.04 (2H, s, $\text{OCH}_2\text{O-8}$, 9), 5.95 (2H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $-\text{OCH}_2\text{O-3}$, 4), 5.54 (1H, d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, H-11a), 4.34 (1H, d, $J = 10.8, 5.1 \text{ Hz}$, H-6eq), 3.74 (1H, t, $J = 10.8 \text{ Hz}$, H-6ax), 3.56 (1H, t, $J = 10.8, 6.9, 5.1 \text{ Hz}$, H-6a)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 167.9 (C-4a), 161.1 (C-10a), 149.4 (C-8, 9), 144.2 (C-3, 4), 124.6 (C-1), 118.1 (C-6b), 115.9 (C-11b), 105.1 (C-7), 103.2 (C-2), 102.3 ($-\text{OCH}_2\text{O-8}$, 9), 101.8 ($-\text{OCH}_2\text{O-3}$, 4), 94.4 (C-10), 78.7 (C-11a), 67.1 (C-6), 40.7 (C-6a)。以上数据与文献[15]对照基本一致,因此将化合物 11 鉴定为 3,4,8,9-dimethylenedioxypterocarpan。

化合物 12 ESI-MS m/z 427.03 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 11.57 (1H, s, OH-11), 6.59 (1H, s, H-1), 6.46 (1H, d, $J = 10.1$

Hz, H-1'), 6.38 (1H, s, H-4), 5.76 (2H, s, H-8,10), 5.38 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-2'), 4.46 (1H, d, $J = 12.8$, 2.5 Hz, H-6ax), 4.41 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6a), 4.33 (1H, dd, $J = 12.8$ Hz, H-6eq), 3.73/3.64 (6H, s, OCH₃-2, 3), 1.33/1.27 (6H, d, 2CH₃-3')。 ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ_c : 193.9 (C-12), 162.3 (C-11), 160.0 (C-9), 157.4 (C-7a), 150.2 (C-3), 147.3 (C-4a), 143.0 (C-2), 126.5 (C-2'), 113.8 (C-1'), 108.3 (C-1a), 107.3 (C-1), 102.2 (C-11a), 100.1 (C-4), 98.7 (C-10), 95.5 (C-8), 77.5 (C-3'), 74.5 (C-6a), 65.8 (C-12a), 62.5 (C-6), 58.3 (OCH₃-2), 57.2 (OCH₃-3), 29.1 (2CH₃-3')。以上数据与文献[16]对照基本一致,因此将化合物 **12** 鉴定为 12a-hydroxy- β -toxicarol。

4 结论

本研究采自湛江雷州的 *T. purpurea* 的枝、叶部位进行了化学成分分离及其结构解析,从中共分离鉴定出 12 个异黄酮,分别为 12a-dehydro-6-hydroxysumatrol (**1**), elongatin (**2**), tephcalostan C (**3**), 7,4'-dihydroxy-3',5'-dimethoxyisoflavone (**4**), 4'-demethyltoxicarol isoflavone (**5**), tephcalostan B (**6**), 5,7-di-O-prenylbiochanin A (**7**), tephcalostan D (**8**), tephcalostan (**9**), 6a, 12a-dehydro-2,3,6-trimethoxy-8-(3',3'-dimethylallyl)-9,11-dihydroxyrotenone (**10**), 3,4:8,9-dimethylenedioxypterocarpan (**11**), 12a-hydroxy- β -toxicarol (**12**)。除化合物 **4** 外,其他 11 个化合物均为首次从 *T. purpurea* 中分离得到,有利于丰富灰毛豆属植物的化学成分数据库,强化其化学分类学意义。

[参考文献]

[1] Damre A S, Gokhale A B, Phadke A S, et al. Studies on the immunomodulatory activity of flavonoidal fraction of *Tephrosia purpurea* [J]. Fitoterapia, 2003, 74(3): 257-261.
[2] 罗深秋,俞守义. 南方有毒植物及其中毒的处理 [M]. 上海:第二军医大学出版社, 2000: 105-106.
[3] Ganapaty S, Srilakshmi G V K, Pannakal S T, et al. Cytotoxic benzil and coumestan derivatives from *Tephrosia calophylla* [J]. Phytochemistry, 2009, 70(1): 95-99.

[4] Wei H, Xu H, Xie H, et al. Sesquiterpenes and lignans from *Tephrosia vogelii* [J]. Helv Chim Acta, 2009, 92(2): 370-374.
[5] Reddy B A K, Khalivulla S I, Gunasekar D. A new prenylated isoflavone from *Tephrosia tinctoria* [J]. Ind J Chem Sect B-org Chem Incl Med Chem, 2007, 46(2): 366-369.
[6] Chen Y, Yan T, Gao C, et al. Natural products from the genus *Tephrosia* [J]. Molecules, 2014, 19(2): 1432-1458.
[7] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第 40 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1994: 213-224.
[8] Prashant A, Krupadanam G. Dehydro-6-hydroxyrotenoid and lupenone from *Tephrosia villosa* [J]. Phytochemistry, 1993, 32(2): 484-486.
[9] Abreu P M, Luis M H. Constituents of *Tephrosia uniflora* [J]. Nat Prod Lett, 1996, 9(2): 81-86.
[10] Chang L C, Gerhauser C, Song L, et al. Activity-guided isolation of constituents of *Tephrosia purpurea* with the potential to induce the Phase II enzyme, quinone reductase [J]. J Nat Prod, 1997, 60(9): 869-873.
[11] Dagne E, Mammo W, Sterner O. Flavonoids of *Tephrosia polyphlla* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(10): 3662-3663.
[12] Khalivulla S I, Reddy B A K, Gunasekar D, et al. A new di-O-prenylated isoflavone from *Tephrosia tinctoria* [J]. J Asi Nat Prod Res, 2008, 10(10): 953-955.
[13] Kishore P H, Reddy M, Gunasekar D, et al. A new coumestan from *Tephrosia calophylla* [J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(2): 194-196.
[14] Prashant A, Krupadanam G. A new prenylated dehydrorotenoid from *Tephrosia villosa* seeds [J]. J Nat Prod, 1993, 56(5): 765-766.
[15] Tarus P K, Machochi A K, Lang'At-Thoruwa C C, et al. Flavonoids from *Tephrosia aequilata* [J]. Phytochemistry, 2002, 60(4): 375-379.
[16] Andrei C C, Viera P C, Fernandes J B, et al. Dimethylchromene rotenoids from *Tephrosia candida* [J]. Phytochemistry, 1997, 46(6): 1081-1085.

[责任编辑 邹晓翠]