

木豆叶的化学成分研究

刘亚旻, 姜保平, 沈胜楠, 郭 智, 李宗阳, 斯建勇, 潘瑞乐*

中国医学科学院北京协和医学院 药用植物研究所, 北京 100193

摘 要: 目的 研究木豆 *Cajanus cajan* 叶的化学成分。方法 通过正相硅胶色谱、中压反相硅胶色谱 (ODS)、反相大孔树脂 (MCI)、Sephadex LH-20 凝胶等多种技术进行分离纯化, 并通过核磁共振谱、质谱等波谱数据鉴定其结构。结果 从木豆叶醇提物中分离得到 23 个化合物, 分别鉴定为木豆素 (1)、木豆素 A (2)、木豆素 C (3)、木豆内酯 A (4)、球松素 (5)、荭草苷 (6)、异牡荆苷 (7)、牡荆苷 (8)、cajanol (9)、cajanin (10)、樱黄素 (11)、红车轴草素 (12)、(2*R*, 3*R*)-2, 3-二氢-5-*H*, 4'-二甲氧基黄酮 (13)、10', 16'-二羟基棕榈酸乙酯 (14)、香草酸 (15)、十七烷酸乙酯 (16)、2-*O*-甲基肌醇 (17)、2, 3, 4-三羟基异戊酸 (18)、豆甾醇 (19)、桦木酸 (20)、十七烷酸 (21)、 β -谷甾醇 (22) 和 β -胡萝卜素 (23)。结论 化合物 10~19 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 木豆; 木豆素; 荭草苷; 牡荆苷; 樱黄素; 红车轴草素; 豆甾醇; 桦木酸; β -谷甾醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)04-0466-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.04.003

Chemical constituents from leaves of *Cajanus cajan*

LIU Ya-min, JIANG Bao-ping, SHEN Sheng-nan, GUO Zhi, LI Zong-yang, SI Jian-yong, PAN Rui-le

Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Science, Peking Union Medical College, Beijing 100193, China

Abstract: **Objective** To study the chemical compounds from the leaves of *Cajanus cajan*. **Methods** Normal phase silica gel, medium-pressure ODS, MCI, and Sephadex LH-20 gel column chromatographies were used to isolate and purify the constituents. And their structures were identified by their physical properties, nuclear magnetic resonance spectrum, mass spectrometry, etc. **Results** Twenty-three compounds were separated from the alcohol extract in the leaves of *C. cajan*. They were cajanine (1), longistylone A (2), longistylone C (3), cajanolactone A (4), pinostrobin (5), orientin (6), isovitexin (7), vitexin (8), cajanol (9), cajanin (10), prunetin (11), pratensein (12), (2*R*, 3*R*)-2, 3-dihydro-5-*H*, 4'-dimethoxyflavone (13), ethyl 10', 16'-dihydroxy hexadecanoate (14), vanillic acid (15), ethyl heptadecanoate (16), 2-*O*-quebrachitol (17), 2, 3, 4-trihydroxy-isovaleric acid (18), stigmaterol (19), betulinic acid (20), heptadecanoic acid (21), β -sitosterol (22), and β -daucosterol (23). **Conclusion** Compounds 10—19 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Cajanus cajan* (L.) Millsp.; cajanine; orientin; vitexin; prunetin; pratensein; stigmaterol; betulinic acid; β -sitosterol

木豆 *Cajanus cajan* (L.) Millsp. 属豆科 (Leguminosae) 木豆属 *Cajanus* DC. 植物, 为直立灌木, 又名鸽豆、树黄豆、柳豆、三叶豆、千年豆等, 在我国主要分布于云南、四川、江西、湖南、广西、广东、海南、浙江、福建、台湾、江苏。木豆常被作为驱虫剂、止痛药及消炎药, 木豆根、叶常被用于治疗创伤伤口、疟疾、咳嗽、腹泻及萎黄病^[1]。木豆叶脂溶性成分主要含芪类及黄酮苷元

类化合物, 具有抗氧化活性^[2-4]、抗菌抗炎^[5-8]、抗疟活性^[9]、抗癌活性^[10-11]、调血脂活性^[12]、治疗骨质疏松^[13]及增强认知^[14]等神经保护活性。而课题组前期对木豆叶脂溶性成分的细胞保护活性研究表明, 木豆叶的石油醚、二氯甲烷及醋酸乙酯部分均有不同程度的细胞保护活性, 故本实验在细胞保护活性指导下对木豆叶的脂溶性成分进行分离, 得到 23 个化合物。其中, 木豆芪类化合物 4 个, 分别为木豆素 (cajanine,

收稿日期: 2013-12-06

基金项目: 面向新药发现的数字化中药化学成分库 (2011ZX09307-002-01)

作者简介: 刘亚旻 (1987—), 女, 博士研究生, 研究方向为天然产物化学成分的分离及其活性研究。

Tel: (010)57853275 E-mail: vannesslou@126.com

*通信作者 潘瑞乐 Tel: (010)57863286 E-mail: rlpan@implad.ac.cn

1)、木豆素 A (longistylane A, 2)、木豆素 C (longistylane C, 3)、木豆内酯 A (cajanolactone A, 4); 黄酮类化合物 9 个, 分别为球松素 (pinostrobin, 5)、荭草苷 (orientin, 6)、异牡荆苷 (isovitexin, 7)、牡荆苷 (vitexin, 8)、cajanol (9)、cajanin (10)、樱黄素 (prunetin, 11)、红车轴草素 (pratensein, 12)、(2*R*, 3*R*)-2, 3-二氢-5-7, 4'-二甲氧基黄酮 [(2*R*, 3*R*)-2, 3-dihydro-5-7, 4'-dimethoxyflavone, 13]; 其他类型化合物 10 个, 分别为 10', 16'-二羟基棕榈酸乙酯 (ethyl 10', 16'-dihydroxy hexadecanoate, 14)、香草酸 (vanillic acid, 15)、十七烷酸乙酯 (ethyl heptadecanoate, 16)、2-*O*-甲基肌醇 (2-*O*-quebrachitol, 17)、2, 3, 4-三羟基异戊酸 (2, 3, 4-trihydroxy-isovaleric acid, 18)、豆甾醇 (stigmasterol, 19)、桦木酸 (betulinic acid, 20)、十七烷酸 (heptadecanoic acid, 21)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 22) 和 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, 23)。其中, 化合物 10~19 均为首次从该属植物中分离得到, 首次报道化合物 4 的光谱数据归属。

1 仪器与材料

BrukerAV600 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); LTQ-Orbitrap XL 质谱仪 (美国 Thermo 公司); 正相色谱用硅胶及薄层色谱硅胶板 GF₂₅₄ 均购自青岛海洋化工厂; Sephadex LH-20 凝胶购自 GE 公司 (美国); ODS (50 μ m) 反相填料购自 YMC 公司 (日本); MCI GEL (CHP20P, 75~150 μ m) 填料购买于三菱公司 (日本); 其他化学试剂均为分析纯。

木豆叶采自广西凤山县, 采收时间为 2009 年 6 月, 经中国医学科学院药用植物研究所张本刚教授鉴定为木豆属植物木豆 *Cajanus cajan* (L.) Millsp. 的干燥叶。

2 提取与分离

木豆 *Cajanus cajan* (L.) Millsp. 干燥叶 (3 kg), 经 80% 乙醇提取后, 浓缩溶剂得 760 g 总浸膏, 将其与 100~200 目硅胶拌样至于索氏提取器中, 依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、95% 乙醇回流洗脱, 得到 4 部分, 对其中 3 部分进行了系统分离。石油醚部分 (91.16 g) 经正相硅胶色谱柱分离, 石油醚-丙酮 (50:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱得到 8 个组分 (Fr. 1~8)。其中, Fr. 3 (17.96 g) 经正相硅胶色谱柱分离, 石油醚-丙酮 (20:1 $\rightarrow$ 0:1) 洗脱, 再经多次硅胶、Sephadex LH-20 凝胶分离纯化得到化合物 4 (25.33 mg)、5 (3.12 g)、14 (35.11 mg)、16

(5.04 mg)。Fr. 4 (21.34 g) 经正相硅胶色谱柱分离, 石油醚-丙酮 (20:1 $\rightarrow$ 0:1) 洗脱, 再经多次硅胶、Sephadex LH-20 凝胶、制备色谱分离纯化得到化合物 2 (60.52 mg)、3 (80.06 mg)、15 (3.15 mg)、18 (6.32 mg)、19 (7.45 mg)、20 (26.26 mg)、21 (32.15 mg)、22 (16.14 mg)。二氯甲烷部分 (46.52 g) 经中压 MCI 反相色谱柱分离, 20%~95% 甲醇水溶液洗脱, 再反复经反相 ODS 色谱柱、Sephadex LH-20 凝胶色谱柱及反相制备色谱柱分离, 得到化合物 1 (1.26 g)、9 (7.02 mg)、10 (5.23 mg)、11 (5.45 mg)、12 (4.67 mg)、13 (30.33 mg)。95% 乙醇部分 (278.89 g) 经正相硅胶色谱柱分离, 氯仿-甲醇 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 系统洗脱, 得到 4 个组分 (Fr. 1~4)。Fr. 2 (40.05 g) 经正相硅胶色谱分离, 氯仿-甲醇 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 洗脱, 得到 3 个亚组分 (Fr. 2-1~Fr. 2-3)。Fr. 2-1 经 MCI 色谱柱分离, 甲醇-水 (50%) 等度洗脱得到化合物 6 (23.06 mg)、7 (12.53 mg)、8 (25.14 mg)。Fr. 2-2 经正相硅胶色谱分离, 氯仿-甲醇 (10:1 $\rightarrow$ 4:1) 洗脱, 得到化合物 17 (30.67 mg)、23 (6.42 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (甲醇); C₂₁H₂₂O₄, ESI-MS m/z : 337 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.93 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 7.52 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-10, 14), 7.34 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-11, 13), 7.24 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-14), 6.81 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8), 6.74 (1H, s, H-6), 5.18 (1H, t, J = 6.6 Hz, H-2'), 3.93 (3H, s, -OCH₃), 3.33 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 1.77 (3H, s, H-4'), 1.66 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.1 (2-COOH), 163.2 (C-5), 162.9 (C-3), 142.4 (C-1), 139.4 (C-9), 132.1 (C-3'), 131.9 (C-8), 131.3 (C-7), 129.9 (C-11, 13), 128.8 (C-12), 123.8 (C-2'), 117.6 (C-4), 105.8 (C-2), 103.4 (C-6), 56.3 (7-OCH₃), 26.1 (C-5'), 23.1 (C-1'), 18.1 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 1 为木豆素。

化合物 2: 白色针状结晶 (氯仿-甲醇); C₂₀H₂₂O₂, ESI-MS m/z : 293 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.48 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-2', 6'), 7.34 (2H, t, J = 3.6 Hz, H-3', 5'), 7.24 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-4), 6.94 (1H, s, H-7), 6.91 (1H, s, H-8), 6.67 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 6.37 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 5.06 (1H, t, J = 1.2 Hz, H-2''), 3.78 (3H, s, -OCH₃), 3.39 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 1.79 (3H, s, H-4''),

1.66 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 158.8 (C-3), 154.5 (C-5), 138.2 (C-1'), 137.7 (C-1), 131.1 (C-3''), 130.7 (C-7), 128.8 (C-3', 5'), 127.8 (C-4'), 126.7 (C-2', 6'), 126.7 (C-8), 123.6 (C-2''), 121.3 (C-4), 104.2 (C-6), 98.7 (C-2), 55.8 (3-OCH₃), 25.9 (C-4''), 23.1 (C-1''), 18.1 (C-5''). 以上数据与文献报道一致^[16-17], 故鉴定化合物 **2** 为木豆素 A。

化合物 **3**: 白色针状结晶 (氯仿-甲醇); $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$, ESI-MS m/z : 293 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.51 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.32 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3', 5'), 7.22 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4), 7.05 (2H, d, $J = 3.0$ Hz, H-7, 8), 6.65 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-4), 6.63 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 5.12 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 3.29 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 1.76 (3H, s, H-4''), 1.65 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 160.2 (C-3), 157.1 (C-5), 139.2 (C-1'), 137.6 (C-1), 131.1 (C-3''), 130.4 (C-7), 129.9 (C-3', 5'), 128.8 (C-8), 128.6 (C-4'), 127.6 (C-2', 6'), 124.6 (C-2''), 117.9 (C-2), 107.6 (C-6), 102.1 (C-4), 55.8 (3-OCH₃), 25.9 (C-1''), 23.1 (C-4''), 18.1 (C-5''). 以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **3** 为木豆素 C。

化合物 **4**: 白色羽状结晶 (氯仿-甲醇); $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 335 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 11.30 (1H, s, OH), 7.84 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2', 6'), 7.46 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.05 (1H, s, H-7), 6.54 (1H, s, H-4), 5.07 (1H, s, H-2''), 3.91 (3H, s, -OCH₃), 3.46 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1''), 1.86 (3H, s, H-4''), 1.70 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 166.6 (-COO), 164.6 (C-5), 162.7 (C-3), 152.8 (C-8), 136.3 (C-1), 132.3 (C-1'), 132.1 (C-3''), 130.2 (C-4'), 129.2 (C-3', 5'), 125.4 (C-2', 6'), 122.8 (C-2''), 116.3 (C-6), 100.3 (C-7), 99.9 (C-2), 98.4 (C-4), 56.2 (-OCH₃), 25.9 (C-4''), 23.9 (C-1''), 18.2 (C-5''). 参考文献报道^[18], 鉴定化合物 **4** 为木豆内酯 A。

化合物 **10**: 白色结晶 (甲醇); $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 299 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.99 (1H, s, 5-OH), 9.40 (1H, s, 2'-OH), 9.32 (1H, s, 4'-OH), 8.23 (1H, s, H-1), 6.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6'), 6.64 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3'), 6.40 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.27 (1H, dd, $J = 1.8, 2.4$ Hz, H-8), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 180.6 (C-7), 161.6

(C-5), 158.6 (C-9), 157.5 (C-4'), 156.4 (C-2'), 155.7 (C-2), 132.1 (C-6'), 120.7 (C-3), 108.4 (C-1'), 106.2 (C-5'), 105.4 (C-10), 102.6 (C-3'), 97.9 (C-6), 92.3 (C-8), 56.0 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 cajanin。

化合物 **11**: 白色针状结晶 (甲醇); $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$, ESI-MS m/z : 283 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 9.59 (1H, s, 4'-OH), 8.41 (1H, s, H-2), 7.40 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-3', 5'), 6.66 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 180.4 (C-4), 165.2 (C-7), 161.7 (C-5), 157.5 (C-9), 157.4 (C-4'), 154.3 (C-2), 130.1 (C-2', 6'), 122.5 (C-1'), 121.0 (C-3), 115.0 (C-3', 5'), 105.4 (C-10), 98.0 (C-6), 92.4 (C-8), 56.0 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为 樱黄素。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (甲醇); $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 301 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 9.97 (1H, s, 7-OH), 9.07 (1H, s, 3'-OH), 8.31 (1H, s, H-2), 7.13 (H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-5'), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.35 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 3.82 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 180.0 (C-4), 164.9 (C-5), 157.6 (C-9), 154.0 (C-2), 147.3 (C-4'), 146.7 (C-3'), 122.2 (C-1'), 121.7 (C-3), 121.7 (C-6'), 115.3 (C-2'), 113.3 (C-5'), 104.2 (C-10), 99.2 (C-6), 93.7 (C-8), 55.7 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **12** 为红车轴草素。

化合物 **13**: 白色针状结晶 (丙酮); $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$, ESI-MS m/z : 301 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 12.02 (1H, s, 5-OH), 7.37 (2H, s, H-2', 6'), 6.95 (2H, s, H-3', 5'), 6.07 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.05 (H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.37 (1H, m, H-2), 3.83 (3H, s, 7-OCH₃), 3.80 (3H, s, 4'-CH₃), 2.95 (2H, m, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 196.2 (C-4), 168.2 (C-7), 164.4 (C-5), 163.1 (C-9), 160.3 (C-4'), 130.6 (C-1'), 127.9 (C-2', 6'), 114.5 (C-3', 5'), 103.4 (C-10), 95.3 (C-6), 94.4 (C-8), 79.2 (C-2), 55.9 (-OCH₃), 55.6 (-OCH₃), 44.4 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **13** 为 (2R, 3R)-2, 3-二氢-5-7, 4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **14**: 白色粉末(丙酮); $C_{18}H_{36}O_4$, ESI-MS m/z : 317 $[M+H]^+$. ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.2 (-CO), 73.9 (C-10), 65.1 (C-16), 64.5 (-OCH₂CH₃), 38.4 (C-9), 37.2 (C-11), 34.6 (C-2), 32.2 (C-15), 29.9, 29.8, 27.7, 29.6, 29.5, 28.9, 26.2, 25.3, 25.2, 22.9 (C-3~8, 12~14), 14.3 (-OCH₂CH₃). 以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **14** 为 10', 16'-二羟基棕榈酸乙酯。

化合物 **15**: 白色结晶(氯仿-甲醇); $C_8H_8O_4$, ESI-MS m/z : 167 $[M-H]^-$. 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, t, $J = 1.2$ Hz, H-6), 7.55 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 3.89 (3H, d, $J = 4.8$ Hz, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 170.2 (-COOH), 152.9 (C-4), 148.9 (C-3), 125.5 (C-6), 123.3 (C-5), 116.1 (C-2), 114.1 (C-1), 56.8 (-OCH₃). 以上数据与文献报道一致^[24-25], 故鉴定化合物 **15** 为香草酸。

化合物 **16**: 白色蜡状物(石油醚-丙酮); $C_{19}H_{38}O_2$, ESI-MS m/z : 297 $[M-H]^-$. 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.05 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, -OCH₂CH₃), 2.28 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, -OCOCH₂CH₃), 1.61 (28H, s, 14 $\times$ -CH₂), 0.88 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, -OCH₂CH₃, -CH₂CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.2 (C-1), 64.5 (-OCH₂CH₃), 34.6 (C-2), 32.1 (C-16), 29.9 (C-5), 29.8 (C-6), 29.8 (C-7), 29.7 (C-8), 29.7 (C-9), 29.7 (C-10), 29.6 (C-11), 29.5 (C-12), 29.5 (C-13), 29.4 (C-14), 28.9 (C-4), 25.2 (C-3), 22.8 (C-16), 14.3 (C-18), 14.3 (-OCH₂CH₃). 以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **16** 为十七烷酸乙酯。

化合物 **17**: 白色粉末(氯仿-甲醇), $C_7H_{14}O_6$, ESI-MS m/z : 192 $[M-H]^-$. 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 4.69 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, 4-OH), 4.6 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, 3-OH), 4.49 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, 6-OH), 4.43 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 1-OH), 4.31 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 5-OH), 3.62 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-2), 3.32~3.36 (4H, m, H-1, 3, 4, 6), 3.03 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 83.7 (C-2), 72.5 (C-4), 72.3 (C-3), 72.0 (C-6), 70.9 (C-5), 70.0 (C-1), 59.5 (2-OCH₃). 以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **17** 为 2-*O*-甲基肌醇。

化合物 **18**: 白色粉末(氯仿-甲醇); $C_5H_{10}O_5$, ESI-MS m/z : 149 $[M-H]^-$. 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.45 (1H, dd, $J = 10.2, 3.6$ Hz, H-4a), 4.17

(1H, dd, $J = 10.2, 4.6$ Hz, H-4b), 4.10 (1H, dd, $J = 3.6, 1.2$ Hz, H-3), 1.41 (3H, s, -CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 180.5 (C-1), 74.6 (C-2), 74.5 (C-3), 73.5 (C-4), 21.7 (-CH₃). 以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **18** 为 2, 3, 4-三羟基异戊酸。

化合物 **19**: 白色粉末(石油醚-丙酮); $C_{29}H_{48}O$, ESI-MS m/z : 413 $[M+H]^+$. ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 140.9 (C-5), 138.7 (C-22), 129.5 (C-23), 121.9 (C-6), 72.0 (C-3), 57.0 (C-14), 56.9 (C-17), 51.4 (C-24), 50.3 (C-9), 42.48 (C-4, 13), 40.6 (C-20), 39.8 (C-12), 37.4 (C-1, 10), 32.0 (C-2), 31.8 (C-7, 8), 29.1 (C-16), 24.5 (C-15), 21.4 (C-21), 21.3 (C-11), 19.5 (C-19), 12.4 (C-18). 以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **19** 为豆甾醇。

化合物 **22**: 白色针晶(丙酮), 与香草醛-浓硫酸反应显紫色, 且与 β -谷甾醇标准品 HP-TLC 的 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **22** 为 β -谷甾醇。

化合物 **23**: 白色粉末(氯仿-甲醇)与香草醛-浓硫酸反应显紫色, 高效薄层板上与胡萝卜苷对照品相对比, 其 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **23** 为 β -胡萝卜苷。

其他化合物中, 化合物 **5**~**9** 与 $FeCl_3$ 反应呈黄色确定为黄酮类化合物; 其中化合物 **5** 的 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 196.9 (C-4), 167.9 (C-7), 163.7 (C-5), 163.1 (C-5), 139.0 (C-1'), 129.01 (C-3', 4', 5'), 127.1 (C-2', 6'), 103.1 (C-10), 95.3 (C-6), 94.4 (C-8), 79.0 (C-2), 56.4 (-OCH₃), 42.6 (C-3)。显示该化合物为二氢黄酮, 与已报道文献对比, 确定其为球松素(**5**)^[30]。化合物 **6**~**9** 的 ^{13}C -NMR 显示, 这 3 个化合物均带有 1 个单糖, 故与已报道的从木豆中分离到的黄酮苷类对比, 鉴定化合物 **6**~**9** 分别为荭草苷(**6**)^[31]、异牡荆苷(**7**)^[32]、牡荆苷(**8**)^[32]、cajanol(**9**)^[33]。化合物 **20**、**21** 光谱数据与文献数据相对比分别为桦木酸(**20**)^[34]和十七烷酸(**21**)^[35]。

参考文献

- [1] Aiyeloja A A, Bello O A. Ethnobotanical Potentials of Common Herbs in Nigeria: A Case Study of Enugu State [J]. *Edu Res Rev*, 2006, 128(2): 16-22.
- [2] Wei Z F, Luo M, Zhao C J, et al. UV-induced changes of active components and antioxidant activity in postharvest pigeon pea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(6): 1165-1171.
- [3] Wu N, Kong Y, Fu Y, et al. In vitro antioxidant properties, DNA damage protective activity, and xanthine oxidase

- inhibitory effect of cajaninstilbene acid, a stilbene compound derived from pigeon pea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(1): 437-443.
- [4] Wu N, Fu K, Fu Y J, *et al.* Antioxidant activities of extracts and main components of pigeon pea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves [J]. *Molecules*, 2009, 14(3): 1032-1043.
- [5] Lai Y S, Hsu W H, Huang J J, *et al.* Antioxidant and anti-inflammatory effects of pigeon pea (*Cajanus cajan* L.) extracts on hydrogen peroxide and lipopolysaccharide-treated RAW264. 7 macrophages [J]. *Food Funct*, 2012, 3(12): 1294-1301.
- [6] Nwodo U U, Ngene A A, Iroegbu C U, *et al.* In vivo evaluation of the antiviral activity of *Cajanus cajan* on measles virus [J]. *Arch Virol*, 2011, 156(9): 1551-1557.
- [7] Zu YG, Liu X L, Fu Y J, *et al.* Chemical composition of the SFE-CO extracts from *Cajanus cajan* (L.) Huth and their antimicrobial activity *in vitro* and *in vivo* [J]. *Phytomedicine*, 2010, 17(14): 1095-1101.
- [8] 付玉杰, 祖元刚, 吴楠, 等. 木豆叶中木豆芪酸及球松素在制备抗疱疹病毒药物中的应用: 中国, CN200910071471.0 [P]. 2009-03-03.
- [9] Duker-Eshun G, Jaroszewski J W, Asomaning W A, *et al.* Antiplasmodial constituents of *Cajanus cajan* [J]. *Phytother Res*, 2004, 18(2): 128-130.
- [10] Luo M, Liu X, Zu Y, *et al.* Cajanol, a novel anticancer agent from Pigeonpea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] roots, induces apoptosis in human breast cancer cells through a ROS-mediated mitochondrial pathway [J]. *Chem Biol Interact*, 2010, 188(1): 151-160.
- [11] Ashidi J S, Houghton P J, Hylands P J, *et al.* Ethnobotanical survey and cytotoxicity testing of plants of South-western Nigeria used to treat cancer, with isolation of cytotoxic constituents from [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves [J]. *J Ethnopharmacol*, 2010, 128(2): 501-512.
- [12] Luo Q F, Sun L, Si J Y, *et al.* Hypocholesterolemic effect of stilbenes containing extract-fraction from *Cajanus cajan* L. on diet-induced hypercholesterolemia in mice [J]. *Phytomedicine*, 2008, 15(11): 932-939.
- [13] 郑元元, 杨京, 陈迪华, 等. 木豆叶提取物对人的类成骨细胞 TE85 成骨功能和体外破骨细胞分化的影响 [J]. *药学报*, 2007, 42(4): 386-391.
- [14] Ruan C J, Si J Y, Zhang L, *et al.* Protective effect of stilbenes containing extract-fraction from *Cajanus cajan* L. on Abeta (25-35)-induced cognitive deficits in mice [J]. *Neurosci Lett*, 2009, 467(2): 159-163.
- [15] Green P W, Stevenson P C, Simmonds M S, *et al.* Phenolic compounds on the pod-surface of pigeonpea, *Cajanus cajan*, mediate feeding behavior of *Helicoverpa armigera* larvae [J]. *J Chem Ecol*, 2003, 29(4): 811-821.
- [16] Ji X Y. Total synthesis of cajanine and its antiproliferative activity against human hepatoma cells [J]. *Acta Pharma Sin B*, 2011, 1(2): 93-99.
- [17] Kanatt S R A K. Antioxidant and antimicrobial activity of legume hulls [J]. *Food Res Int*, 2011, 44(10): 3182-3187.
- [18] 邱声祥, 沈小玲. 一种具有降血糖和减肥作用的芪类天然药物: 中国, CN200810199012.6 [P]. 2008-10-09.
- [19] Waffo A K, Azebaze G A, Nkengfack A E, *et al.* Indicanines B and C, two isoflavonoid derivatives from the root bark of *Erythrina indica* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(8): 981-985.
- [20] 马强, 雷海民, 周玉新, 等. 红车轴草化学成分的研究 [J]. *中国药学杂志*, 2005, 40(14): 1057-1059.
- [21] 黄胜阳, 屠鹏飞. 红车轴草异黄酮化合物的分离鉴定 [J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2004, 40(4): 544-549.
- [22] Rossi M H, Yoshida M, Maia J G S. Neolignans, styrylpyrones and flavonoids from an aniba species [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(6): 1263-1269.
- [23] Arrieta-Baez D, Cruz-Carrillo M, Gomez-Patino M B, *et al.* Derivatives of 10, 16-dihydroxyhexadecanoic acid isolated from tomato (*Solanum lycopersicum*) as potential material for aliphatic polyesters [J]. *Molecules*, 2011, 16(16): 4923-4936.
- [24] 郑聪聪, 苏艳芳, 陈磊, 等. 白花碎米荠的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(19): 2657-2660.
- [25] Singh B, Agrawal P, Thakur R S, *et al.* Long chain esters of *Aesculus indica* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(1): 180-183.
- [26] 李陆军, 宋杰, 冯丽彬. 变叶树参根醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. *现代药物与临床*, 2013, 28(2): 144-146.
- [27] 武海艳. 霞草花化学成分的研究 [D]. 济南: 济南大学, 2012.
- [28] 王珏, 王乃利, 姚新生, 等. 小花鬼针草中酚酸类成分及其抑制组胺释放活性 [J]. *中国药物化学杂志*, 2006, 16(3): 168-171.
- [29] 朱耀魁, 胡颖, 程妮, 等. 鸡骨香化学成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(10): 1231-1236.
- [30] Kong Y, Fu Y, Zu Y, *et al.* Cajanuslactone, a new coumarin with anti-bacterial activity from pigeon pea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves [J]. *Food Chem*, 2010, 121(4): 1150-1155.
- [31] Kato T, Morita Y. C-Glycosylflavones with acetyl substitution from *Rumex acetosa* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(8): 2277-2280.
- [32] 林励, 谢宁, 程紫骅. 木豆黄酮类成分的研究 [J]. *中国药科大学学报*, 1999, 30(1): 23-25.
- [33] Dahiya J S, Strange R N, Bilyard K G, *et al.* Two isoprenylated isoflavone phytoalexins from *Cajanus cajan* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(4): 871-873.
- [34] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R. ¹³C Nuclearmagnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(3): 1006-1008.
- [35] 张晓丹, 刘向前, 李丽丽, 等. 黄水枝化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(12): 1886-1888.