

交趾黄檀异黄酮类化学成分研究

刘荣华, 温新潮, 张普照, 邵峰, 杨尊华, 黄慧莲, 王艳

江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

摘要: 目的 研究交趾黄檀 *Dalbergia cochinchinensis* 中异黄酮类化学成分。方法 采用正、反相以及凝胶柱色谱等方法进行分离纯化, 通过理化性质及波谱分析进行结构鉴定。结果 从交趾黄檀心材 70%乙醇提取物中分离得到 14 个异黄酮类成分, 分别鉴定为紫苜蓿酮(1)、7-羟基-2',4'-二甲氧基异黄烷(2)、4,7,2'-三羟基-4'-甲氧基异黄烷醇(3)、5,7-二羟基-2',3',4'-三甲氧基二氢异黄酮(4)、芒柄花黄素(5)、2'-羟基芒柄花黄素(6)、2',5,7-三羟基-4'-甲氧基异黄酮(7)、染料木黄酮(8)、3'-O-methylviolanonone(9)、3-hydroxyvestitone(10)、鹰嘴豆芽素 A(11)、后莫弗里素(12)、美迪紫檀素(13)、isodarparvinol B(14)。结论 化合物 3、4、12 为首次从该属植物分离得到, 化合物 1~2、6~11、13~14 首次从该植物分离得到。

关键词: 交趾黄檀; 异黄酮; 4,7,2'-三羟基-4'-甲氧基异黄烷醇; 5,7-二羟基-2',3',4'-三甲氧基二氢异黄酮; 后莫弗里素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)19-2851-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.19.006

Chemical constituents of isoflavonoids from *Dalbergia cochinchinensis*

LIU Rong-hua, WEN Xin-chao, ZHANG Pu-zhao, SHAO Feng, YANG Zun-hua, HUANG Hui-lian, WANG Yan
Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine,
Nanchang 330004, China

Abstract: **Objective** To investigate the isoflavonoids from *Dalbergia cochinchinensis*. **Methods** To isolate and purify the compounds by various column chromatographic methods. Spectral analysis was used to identify the structures. **Results** Fourteen isoflavonoids were isolated and identified as sativanone (1), 7-hydroxy-2',4'-dimethoxyisoflavan (2), 4,7,2'-trihydroxy-4'-methoxyisoflavanol (3), 5,7-dihydroxy-2',3',4'-trimethoxyisoflavanone (4), formononetin (5), 2'-hydroxyformononetin (6), 2',5,7-trihydroxy-4'-methoxyisoflavone (7), genistein (8), 3'-O-methylviolanonone (9), 3-hydroxyvestitone (10), biochanin A (11), homoferreirin (12), medicarpin (13), and isodarparvinol B (14), respectively. **Conclusion** Compounds 3, 4, and 12 are isolated from the plants of *Dalbergia* Linn. f. for the first time, and compounds 1—2, 6—11, and 13—14 are isolated from this plant for the first time. **Key words:** *Dalbergia cochinchinensis* Pierre; isoflavonoids; 4,7,2'-trihydroxy-4'-methoxyisoflavanol; 5,7-dihydroxy-2',3',4'-trimethoxyisoflavanone; homoferreirin

交趾黄檀 *Dalbergia cochinchinensis* Pierre, 俗称大红酸枝, 为豆科 (Fabaceae) 黄檀属 *Dalbergia* Linn. f. 植物, 主产于泰国、越南和柬埔寨^[1], 我国云南省的西双版纳有引种^[2]。在泰国, 交趾黄檀心材在临床上主要用于治疗血瘀和癌症^[3]。在我国, 与交趾黄檀同属的植物降香也有着化瘀止血、理气止痛的功效^[4]。现代研究表明, 交趾黄檀主要含有黄酮类、异黄酮类、黄烷类及萜类等成分^[5-10], 其中, 异黄酮类成分具有抗心律失常、降血压等多种药理作用^[11-12]。目前从该植物中仅分离得到 6 个异黄酮类成分^[8,10]。为此, 本实验对交趾黄檀中异黄酮

类成分进行了深入研究, 分离得到 14 个异黄酮类成分, 分别为紫苜蓿酮 (sativanone, 1)、7-羟基-2',4'-二甲氧基异黄烷 (7-hydroxy-2',4'-dimethoxyisoflavan, 2)、4,7,2'-三羟基-4'-甲氧基异黄烷醇 (4,7,2'-trihydroxy-4'-methoxyisoflavanol, 3)、5,7-二羟基-2',3',4'-三甲氧基二氢异黄酮 (5,7-dihydroxy-2',3',4'-trimethoxyisoflavanone, 4)、芒柄花黄素 (formononetin, 5)、2'-羟基芒柄花黄素 (2'-hydroxyformononetin, 6)、2',5,7-三羟基-4'-甲氧基异黄酮 (2',5,7-trihydroxy-4'-methoxyisoflavone, 7)、染料木黄酮 (genistein, 8)、3'-O-methylviolanonone (9)、

收稿日期: 2015-06-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81360629)

作者简介: 刘荣华 (1964—), 男, 教授, 博士, 主要从事中药药效物质基础研究。Tel: (0791)87118992 E-mail: rhliu@163.com

3-hydroxyvestitone (10)、鹰嘴豆芽素 A (biochanin A, 11)、后莫弗里素 (homoferreirin, 12)、美迪紫檀素 (medicarpin, 13)、isodarparvinol B (14)。其中, 化合物 3、4、12 为首次从该属植物分离得到, 化合物 1~2、6~11、13~14 为首次从该植物分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III HD 600 MHz 核磁共振波谱仪; Anglient 1260 型高效液相色谱仪; Agilent 1000 Series LC-MSD-Trap-SL 型 ESI-MS 质谱仪; LC3000 型半制备高效液相色谱仪; Luna 10 μm C₁₈ (250 mm $\times$ 21.2 mm, 10 μm) 型制备液相色谱柱 (广州菲罗门科学仪器有限公司); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 及薄层色谱硅胶板 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (GE Healthcare 公司); D-101 型大孔吸附树脂 (天津海光化工有限公司); 其余试剂均为分析纯。

交趾黄檀购于广西防城港, 经江西中医药大学刘荣华教授鉴定为豆科黄檀属植物交趾黄檀 *Dalbergia cochinchinensis* Pierre 的心材, 凭证标本 (201306) 存于江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室标本室。

2 提取与分离

交趾黄檀心材 20 kg, 粉碎, 用 1 倍量 70% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h。合并提取液, 减压浓缩得到浸膏 5.4 kg。取浸膏 4.2 kg 加水混悬, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯以及正丁醇萃取, 得到石油醚萃取部位 381.2 g、氯仿萃取部位 902.6 g、醋酸乙酯萃取部位 1 397.7 g 及正丁醇萃取部位 462.7 g。石油醚萃取物经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (50:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 Frp. 1~9。Frp. 6 (13.1 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱得到 8 个流分 Frp. 6A~6H。Frp. 6H (2.2 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-二氯甲烷 (1:2) 等度洗脱得到化合物 2 (13.7 mg); Frp. 7 (6.0 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-二氯甲烷 (2:1 $\rightarrow$ 1:2) 梯度洗脱得到 10 个流分 Frp. 7A~7J, Frp. 7I (201.3 mg) 经 Sephadex LH-20 (二氯甲烷-甲醇) 纯化得到化合物 3 (139.8 mg); Frp. 8 (1.4 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (8:1) 等度洗脱得到 4 个流分 Frp. 8A~8D。Frp. 8C (617.5 mg) 经 Sephadex LH-20 (二氯甲烷-甲醇) 纯化得到化合物 1 (543.7 mg); 氯仿萃取物

经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (50:1 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 Fr. 1~9。Fr. 5 (11.2 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:1 $\rightarrow$ 25:1) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 Fr. 5A~5I。Fr. 5F (303.5 mg) 经 Sephadex LH-20 (二氯甲烷-甲醇) 纯化得到化合物 4 (89.7 mg)、5 (27.1 mg)、6 (97.6 mg)。Fr. 7 (30.2 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (200:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得到 7 个流分 Fr. 7A~7G。Fr. 7F (1.1 g) 经 Sephadex LH-20 (二氯甲烷-甲醇) 纯化得到化合物 7 (81.8 mg)、8 (5.4 mg)、9 (26.7 mg)、10 (9.3 mg)。醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得到 11 个流分 Fr. 1~11。Fr. 8 (2.1 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱进行分离, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 得到 6 个流分 Fr. 8A~8F。Fr. 8D (517 mg) 经制备型 HPLC, 以甲醇-水 (70:30) 为流动相, 得到化合物 11 (10.9 mg)、12 (19.2 mg)、13 (34.0 mg)。正丁醇萃取物经大孔树脂柱色谱分离, 乙醇-水 (0:1 $\rightarrow$ 1:0) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 Frb. 1~9。Frb. 3 (10.2 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱进行分离, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 得到 5 个流分 Frb. 3A~3E。Frb. 3C (116 mg) 经 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水 (50:50) 等度洗脱, 得到化合物 14 (3.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末, 分子式为 C₁₇H₁₆O₅。ESI-MS m/z : 299 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.75 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 6.99 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 6.55 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.50 (1H, dd, J = 8.6, 2.3 Hz, H-6), 6.46 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-5'), 6.32 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-3'), 4.53 (1H, dd, J = 11.5, 10.9 Hz, H-3), 4.40 (1H, dd, J = 10.9, 5.5 Hz, H-2 α), 4.15 (1H, dd, J = 11.5, 5.5 Hz, H-2 β), 3.77 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 192.3 (C-4), 163.9 (C-7), 162.7 (C-9), 160.5 (C-4'), 158.4 (C-2'), 130.7 (C-5), 129.9 (C-6'), 115.8 (C-1'), 115.9 (C-10), 110.4 (C-3'), 104.6 (C-5'), 103.1 (C-6), 99.1 (C-8), 71.1 (C-2), 55.5 (4'-OCH₃), 55.4 (2'-OCH₃), 47.4 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 1 为紫苜蓿酮。

化合物 2: 白色无定形粉末, 分子式为 C₁₇H₁₈O₄。ESI-MS m/z : 285 [M-H]⁻。¹H-NMR (400

MHz, CDCl₃) δ : 7.02 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6'), 6.94 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.49 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 6.47 (1H, d, J = 8.3, 2.0 Hz, H-5'), 6.39 (1H, dd, J = 8.0, 2.5 Hz, H-6), 6.36 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 4.98 (1H, brs, 7-OH), 4.29 (1H, ddd, J = 10.3, 3.2, 2.0 Hz, H-2 α), 4.00 (1H, t, J = 10.1 Hz, H-2 β), 3.81 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.56 (1H, dt, J = 9.8, 4.3 Hz, H-3), 2.96 (1H, dd, J = 15.6, 10.7 Hz, H-4 α), 2.85 (1H, dd, J = 15.8, 5.0 Hz, H-4 β); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 159.6 (C-4'), 158.2 (C-2'), 155.2 (C-7), 154.8 (C-9), 130.4 (C-5), 127.5 (C-6'), 121.8 (C-1'), 114.8 (C-10), 107.8 (C-6), 104.1 (C-5'), 103.2 (C-8), 98.7 (C-3'), 70.1 (C-2), 55.4 (4'-OCH₃), 55.3 (2'-OCH₃), 31.5 (C-3), 30.3 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **2** 为 7-羟基-2',4'-二甲氧基异黄酮。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, 分子式为 C₁₆H₁₆O₅。ESI-MS m/z : 287 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.62 (1H, s, 2'-OH), 7.24 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.21 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6'), 6.46 (1H, dd, J = 8.4, 2.3 Hz, H-6), 6.42 (1H, dd, J = 8.1, 2.2 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-3'), 6.25 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 5.52 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-4), 4.23 (1H, dd, J = 16.0, 10.0 Hz, H-2 β), 3.67 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.59 (1H, m, H-2 α), 3.57 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 160.9 (C-4'), 160.7 (C-2'), 159.1 (C-7), 156.7 (C-9), 132.5 (C-5), 125.6 (C-6'), 119.8 (C-1'), 111.7 (C-10), 110.1 (C-6), 106.4 (C-5'), 103.3 (C-8), 96.8 (C-3'), 78.5 (C-4), 66.3 (C-2), 55.7 (4'-OCH₃), 39.3 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **3** 为 4,7,2'-三羟基-4'-甲氧基异黄酮醇。

化合物 **4**: 无色透明油状物, 分子式为 C₁₈H₁₈O₇。ESI-MS m/z : 345 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.21 (1H, s, 5-OH), 6.82 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'), 6.65 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 5.96 (1H, s, H-6), 5.91 (1H, s, H-8), 4.52 (1H, t, J = 11.3 Hz, H-3), 4.41 (1H, dd, J = 11.0, 5.6 Hz, H-2 α), 4.24 (1H, dd, J = 11.5, 5.6 Hz, H-2 β), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (1H, s, 2'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 197.6 (C-4), 164.4 (C-5), 70.6 (C-2), 47.2 (C-3), 96.7 (C-6), 165.5 (C-7), 163.5 (C-9), 153.7 (C-4'), 151.9 (C-2'), 142.0 (C-3'), 124.7 (C-6'), 120.4 (C-1'), 107.5 (C-5'), 103.0 (C-10),

95.4 (C-8), 60.9 (3'-OCH₃), 60.7 (2'-OCH₃), 56.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **4** 为 5,7-二羟基-2',3',4'-三甲氧基二氢异黄酮。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, 分子式为 C₁₆H₁₂O₄。ESI-MS m/z : 267 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.81 (1H, s, 7-OH), 8.34 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 7.51 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.99 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.94 (1H, dd, J = 8.8, 2.3 Hz, H-6), 6.87 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.0 (C-4), 162.8 (C-7), 159.4 (C-4'), 157.9 (C-9), 153.6 (C-2), 130.5 (C-2', 6'), 127.7 (C-5), 124.7 (C-1'), 123.6 (C-3), 117.0 (C-10), 115.6 (C-6), 114.0 (C-3',5'), 102.6 (C-8), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 鉴定化合物 **5** 为 芒柄花黄素。

化合物 **6**: 淡黄色无定形粉末, 分子式为 C₁₆H₁₂O₅。ESI-MS m/z : 283 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.16 (1H, s, H-2), 7.92 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 7.08 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6'), 6.92 (1H, dd, J = 8.7, 2.3 Hz, H-6), 6.85 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-3'), 6.45 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.42 (1H, dd, J = 8.3, 2.5 Hz, H-5'), 3.70 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.5 (C-4), 162.8 (C-7), 160.6 (C-4'), 157.9 (C-9), 154.9 (C-2), 154.9 (C-2'), 132.6 (C-6'), 127.7 (C-5), 121.9 (C-3), 117.0 (C-10), 115.5 (C-6), 112.2 (C-1'), 105.0 (C-5'), 102.5 (C-8), 101.9 (C-3'), 55.4 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为 2'-羟基芒柄花黄素。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末, 分子式为 C₁₆H₁₂O₆。ESI-MS m/z : 299 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.86 (1H, s, 2'-OH), 9.50 (1H, s, 7-OH), 8.16 (1H, s, H-2), 7.10 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6'), 6.47 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 6.44 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.70 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.6 (C-4), 162.3 (C-7), 162.0 (C-5), 160.8 (C-4'), 158.1 (C-9), 156.8 (C-2'), 155.8 (C-2), 132.7 (C-6'), 120.6 (C-3), 110.7 (C-1'), 104.9 (C-5'), 101.8 (C-10), 101.7 (C-3'), 99.2 (C-6), 94.1 (C-8), 55.5 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **7** 为 2',5,7-三羟基-4'-甲氧基异黄酮。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$ 。ESI-MS m/z : 269 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.03 (1H, s, H-2), 7.35 (2H, d, $J=7.9$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.33 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 182.2 (C-4), 166.1 (C-7), 163.8 (C-5), 159.7 (C-4'), 158.8 (C-9), 154.8 (C-2), 131.4 (C-2', 6'), 124.7 (C-3), 123.3 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 106.2 (C-10), 100.2 (C-6), 94.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为染料木黄酮。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末, 分子式为 $C_{18}H_{18}O_6$ 。ESI-MS m/z : 329 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.52 (1H, s, 7-OH), 7.88 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5), 6.81 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6'), 6.63 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5'), 6.51 (1H, dd, $J=8.7, 2.3$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 4.57 (1H, t, $J=11.8, 11.1$ Hz, H-3), 4.46 (1H, dd, $J=11.0, 5.6$ Hz, H-2 α), 4.18 (1H, dd, $J=11.9, 5.5$ Hz, H-2 β), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (3H, s, 2'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 192.2 (C-4), 163.9 (C-7), 162.9 (C-9), 153.6 (C-4'), 152.0 (C-2'), 142.2 (C-3'), 129.9 (C-5), 124.5 (C-1'), 121.2 (C-6'), 115.3 (C-10), 110.6 (C-6), 107.3 (C-5'), 103.1 (C-8), 71.3 (C-2), 60.8 (2'-OCH₃), 60.7 (4'-OCH₃), 56.0 (3'-OCH₃), 48.1 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **9** 为 3'-O- methylviolanone。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{16}H_{14}O_6$ 。ESI-MS m/z : 301 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5), 7.45 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-6'), 6.60 (1H, dd, $J=8.7, 2.3$ Hz, H-6), 6.52 (1H, dd, $J=8.6, 2.5$ Hz, H-5'), 6.44 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8), 6.41 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-3'), 4.96 (1H, d, $J=11.8$ Hz, H-2 α), 4.25 (1H, d, $J=11.8$ Hz, H-2 β), 3.82 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 190.6 (C-4), 165.0 (C-9), 163.4 (C-7), 161.0 (C-4'), 155.4 (C-2'), 129.5 (C-5), 127.8 (C-6'), 117.2 (C-1'), 112.4 (C-10), 110.6 (C-6), 104.2 (C-5'), 102.1 (C-8), 101.5 (C-3'), 74.1 (C-3), 73.6 (C-2), 54.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **10** 为 3-hydroxyvestitone。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$ 。ESI-MS m/z : 283 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400

MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.90 (1H, s, 5-OH), 10.91 (1H, brs, 7-OH), 8.34 (1H, s, H-2), 7.49 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.23 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 3.78 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 180.1 (C-4), 164.4 (C-7), 162.0 (C-5), 159.2 (C-4'), 157.6 (C-9), 154.3 (C-2), 130.2 (C-2', 6'), 122.9 (C-3), 123.0 (C-1'), 113.7 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 99.1 (C-6), 93.8 (C-8), 55.2 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **11** 为鹰嘴豆芽素 A。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{17}H_{16}O_6$ 。ESI-MS m/z : 315 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.98 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 6.54 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-3'), 6.46 (1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-5'), 5.89 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 5.86 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 4.46 (1H, t, $J=11.0$ Hz, H-3), 4.33 (1H, dd, $J=10.9, 5.5$ Hz, H-2 β), 4.20 (1H, dd, $J=11.1, 5.5$ Hz, H-2 α), 3.76 (3H, s, OCH₃), 3.74 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 197.5 (C-4), 166.7 (C-7), 164.4 (C-9), 163.7 (C-5), 160.9 (C-4'), 158.4 (C-2'), 130.7 (C-6'), 115.3 (C-1'), 104.6 (C-5'), 102.3 (C-10), 98.5 (C-3'), 95.7 (C-6), 94.6 (C-8), 70.0 (C-2), 54.6 (2'-OCH₃), 54.4 (4'-OCH₃), 46.8 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **12** 为后莫弗里素。

化合物 **13**: 淡棕色粉末, 分子式为 $C_{16}H_{14}O_3$ 。ESI-MS m/z : 253 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.26 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-1), 7.12 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-7), 6.48 (1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-2), 6.41 (1H, dd, $J=8.2, 2.3$ Hz, H-8), 6.35 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-4), 6.30 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-10), 5.41 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-11a), 4.17 (1H, dd, $J=9.8, 3.7$ Hz, H-6 α), 3.61~3.36 (2H, m, H-6a, 6 β), 3.70 (3H, s, 9-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 161.2 (C-3), 160.6 (C-4a), 157.0 (C-9), 156.8 (C-10a), 132.2 (C-1), 124.7 (C-7), 119.0 (C-6b), 112.6 (C-11b), 109.7 (C-2), 106.3 (C-8), 103.6 (C-4), 96.9 (C-10), 78.5 (C-11a), 66.5 (C-6), 55.6 (-OCH₃), 39.4 (C-6a)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **13** 为美迪紫檀素。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{16}H_{14}O_7$ 。ESI-MS m/z : 317 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.76 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5), 6.96

(1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6'), 6.54 (1H, dd, $J = 8.5$, 2.4 Hz, H-6), 6.52 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 4.92 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-2 α), 4.19 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-2 β), 3.85 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 190.7 (C-4), 165.0 (C-7), 163.4 (C-9), 148.5 (C-4'), 142.9 (C-2'), 134.0 (C-3'), 129.6 (C-5), 118.3 (C-1'), 116.8 (C-6'), 112.6 (C-10), 110.5 (C-6), 102.3 (C-5'), 102.1 (C-8), 74.3 (C-2), 73.6 (C-3), 55.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **14** 为 isodarparvinol B。

参考文献

- [1] 林国网. 国标红木包括哪些主要木材 [J]. 湖南林业, 2010, 58(3): 24.
- [2] 何凌. 西双版纳珍稀用材树种栽培利用现状及建议 [J]. 热带农业科技, 2014, 38(3): 40-42.
- [3] Palasuwan A, Soogarun S, Lertlum T, et al. Inhibition of heinz body induction in an *in vitro* model and total antioxidant activity of medicinal Thai plants [J]. *Asian Pac J Cancer P*, 2005, 6(4): 458-463.
- [4] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [5] Zhong Y X, Huang R M, Zhou X J, et al. Chemical constituents from the heartwood of *Dalbergia cochinchinensis* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2013, 25(11): 1515-1518.
- [6] Shiota O, Pathak V, Sekita S, et al. Phenolic constituents from *Dalbergia cochinchinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(8): 1128-1131.
- [7] Donnelly D M X, Nangle B J, Prendergast J P, et al. *Dalbergia* species-V. Isolation of *R*-5-*O*-methylatitofolin from *Dalbergia cochinchinensis*, Pierre [J]. *Phytochemistry*, 1968, 7(4): 647-649.
- [8] Pornputtapitak W. Chemical constituents of the branches of *Anomianthus dulcis* and the branches of *Dalbergia cochinchinensis* Pierre [D]. Nakhon-Pathom, Thailand: Silpakorn University, 2008.
- [9] Pathak V, Shiota O, Sekita S, et al. Antiandrogenic phenolic constituents from *Dalbergia cochinchinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(7): 1219-1223.
- [10] Svasti J, Srisomsap C, Techasakul S, et al. Dalcocinin-8'-*O*- β -D-glucoside and its β -glucosidase enzyme from *Dalbergia cochinchinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(5): 739-743.
- [11] Adlercreutz H. Phytoestrogens: epidemiology and a possible role in cancer protection [J]. *Environ Health Perspect*, 1995, 103 (Suppl 7): 103-112.
- [12] 王国杰, 韩正康. 植物异黄酮研究新进展 [J]. 天然产物研究与开发, 1994, 6(3): 81-83.
- [13] 郭丽冰, 王蕾. 降香中黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(8): 1147-1149.
- [14] Huang X, Mu B, Lin W, et al. Pterocarpin and isoflavan derivatives from *Canavalia maritima* (Aubl.) Thou. [J]. *Rec Nat Prod*, 2012, 6(2): 166-170.
- [15] Tang R, Qu X, Guan S, et al. Chemical constituents of *Spatholobus suberectus* [J]. *Chin J Nat Med*, 2012, 10(1): 32-35.
- [16] Zhao M, Duan J, Che C. Isoflavanones and their *O*-glycosides from *Desmodium styracifolium* [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(10): 1471-1479.
- [17] Ding P, Qiu J Y, Ge Y, et al. Chemical constituents of *Milletia speciosa* [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(4): 332-334.
- [18] 刘荣霞. 中药降香的质量控制和体内代谢研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2005.
- [19] Santos S A D, de Carvalho M G. Unambiguous ¹H- and ¹³C-NMR assignments of isoflavones from *Virola caducifolia* [J]. *J Brazilian Chem Soc*, 1995, 6(4): 349-352.
- [20] Durango D, Qui O W, Torres F, et al. Phytoalexin accumulation in Colombian bean varieties and aminosugars as elicitors [J]. *Molecules*, 2002(7): 817-832.
- [21] 王昊, 梅文莉, 杨德兰, 等. 降香中的酚性化合物 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(6): 856-859.
- [22] Kulesh N I, Maksimov O B, Denisenko V A, et al. Isoflavonoids from heartwood of *Maackia amurensis* Rupr. et Maxim [J]. *Chem Nat Compd*, 2001, 37(1): 29-31.
- [23] Fokialakis N, Alexi X, Aligiannis N, et al. Ester and carbamate ester derivatives of biochanin A: synthesis and *in vitro* evaluation of estrogenic and antiproliferative activities [J]. *Bioorg Med Chem*, 2012, 20(9): 2962-2970.
- [24] 马学琴. 菱叶山蚂蝗抗骨质疏松物质基础及作用机制研究 [D]. 上海: 第二军医大学, 2013.
- [25] Martínez-Sotres C, López-Albarrán P, Cruz-de-León J, et al. Medicarpin, an antifungal compound identified in hexane extract of *Dalbergia congestiflora* Pittier heartwood [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2012, 69: 38-40.
- [26] Umehara K, Nemoto K, Matsushita A, et al. Flavonoids from the heartwood of the Thai medicinal plant *Dalbergia parviflora* and their effects on estrogenic-responsive human breast cancer cells [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(12): 2163-2168.