

鸢尾叶的化学成分

马雨涵, 林彬彬, 刘 慧, 秦民坚^①

(中国药科大学中药资源学研究室 教育部现代中药研究重点实验室, 江苏 南京 211198)

On chemical constituents in leaves of *Iris tectorum* MA Yu-han, LIN Bin-bin, LIU Hui, QIN Min-jian^① (Key Laboratory of Modern Traditional Chinese Medicines of Ministry of Education, Department of Resources Science of Traditional Chinese Medicines, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2011, 20(4): 88-89, 91

Abstract: Fourteen compounds were isolated and identified from ethyl acetate fraction in 95% ethanol extracts from leaves of *Iris tectorum* Maxim. These are 5-hydroxy-4',7-dimethoxyisoflavone (I), tectorigenin (II), 5,7,4'-trihydroxy-3',8-dimethoxyflavone (III), 5,3,3'-trihydroxy-7,4'-dimethoxyflavanone (IV), rhamnocitrin (V), irilin D (VI), hispidulin (VII), protocatechuic acid (VIII), embinin (IX), embigenin (X), swertisin (XI), tectoridin (XII), stigmasterol (XIII) and β -daucosterol (XIV). In which, compounds I and III are firstly isolated from *Iris* L. and compounds I, III, IV, VI, X and XI are firstly isolated from this species.

关键词: 鸢尾; 叶; 化学成分; 黄酮类

Key words: *Iris tectorum* Maxim.; leaf; chemical constituent; flavonoids

中图分类号: R284.1; S567.23⁺⁹ 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2011)04-0088-02

鸢尾(*Iris tectorum* Maxim.)主产四川、重庆、贵州、云南和广西等地,始载于《神农本草经》;其根茎作为“川射干”药用,具有清热解毒、消痰利咽的功效,被收录入2005年版和2010年版《中国药典》。有关鸢尾药用部位(根茎)化学成分的相关研究较多,其中异黄酮类成分为其主要有效成分^[1-2],具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤和雌激素样作用等^[3-4]。据记载:鸢尾全草有治疗皮肤瘙痒的作用,鸢尾叶泡酒可以治疗风湿^[5]。但目前对鸢尾叶化学成分的研究较少。鸢尾叶生物量较大、资源丰富,为充分利用这一植物资源、开发鸢尾新的药用部位,作者对鸢尾叶的化学成分进行了系统分析。

1 材料和方法

1.1 材料

供试鸢尾叶采自中国药科大学药用植物园。原植物由中国药科大学秦民坚教授鉴定,凭证标本保存于中国药科大学中药资源学研究室,标本号ITM20090705。

主要仪器包括X-4型显微熔点测定仪(温度未校正,上海精密科学仪器有限公司)、Bruker ACF-500核磁共振仪(德国Bruker公司)及Agilent 1100 MSD Trap电喷雾质谱仪(美国Agilent公司)。实验用Sephadex LH-20(50 μ m)购自瑞典Amersham Biosciences公司,薄层和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。质谱所用试剂为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

1.2 方法

取干燥鸢尾叶14kg,粉碎后用体积分数95%乙醇渗漉8d后回收溶剂,浸膏依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇反复萃取,得到乙酸乙酯部位浸膏570g,上硅胶柱,用三氯甲烷-甲醇系统洗脱[V(三氯甲烷):V(甲醇)=100:0~0:100],得9个流份,即F1~F9。经硅胶柱层析、Sephadex LH-20柱等反复分离纯化,从F1流份得到化合物I(70mg)和化合物XIII(30mg);从F2流份得到化合物II(约20g)和化合物III(20mg);从F3流份得到化合物IV(180mg)、化合物V(19mg)和化合物VII(233mg);从F4流份得到化合物VI(28mg);从F6流份得到化合物VIII(71mg);从F7流份得到化合物XIV(60mg)和化合物XII(0.9g);从F8流份得到化合物IX(120mg)、化合物X(10mg)和化合物XI(49mg)。采用MS和NMR等技术鉴定化合物I~XIV的结构。

2 结 果

化合物I:淡黄色针晶(三氯甲烷);mp:45℃~146℃;ESI-MS m/z :297[M-H]⁻。¹H-NMR(500MHz,CDCl₃) δ :13.13(1H,s,5-OH),7.87(1H,s,H-2),6.50(2H,s,H-6,8),7.45(2H,d,J=8.5Hz,H-2',6'),6.99(2H,d,J=8.5Hz,H-3',5'),4.04(3H,s,OCH₃-4'),3.85(3H,s,OCH₃-7)。将上述数据与文献[6]进行比对,鉴定此化合物为5-羟基-4',7-二甲

收稿日期:2011-09-09

作者简介:马雨涵(1988—),女,安徽安庆人,硕士研究生,主要从事药用植物种质资源及质量评价方面的研究。

^①通信作者 E-mail: minjianqin@163.com

氧基异黄酮(5-hydroxy-4',7-dimethoxyisoflavone)。

化合物II:白色或淡黄色针晶(甲醇);mp:215℃~216℃;ESI-MS m/z :299[M-H]⁻。¹H-NMR(500 MHz, CD₃COCD₃) δ :13.25(1H,s,5-OH),9.20(1H,s,7-OH),8.50(1H,s,4'-OH),8.19(1H,s,H-2),7.41(2H,d,J=8.5 Hz,H-2',6'),6.90(2H,dd,J=8.5 Hz,H-3',5'),6.50(1H,s,H-8),3.88(3H,s,OCH₃-6)。将上述数据与文献[7]进行比对,鉴定此化合物为鸢尾苷元(tectorigenin)。

化合物III:黄色针晶(甲醇)。¹H-NMR(500 MHz,CDCl₃) δ :6.61(1H,s,H-3),6.56(1H,s,H-6),7.32(1H,d,J=2.0 Hz,H-2'),6.93(1H,d,J=8.5 Hz,H-5'),7.48(1H,dd,J=8.5,2.0 Hz,H-6'),4.05(3H,s,OCH₃-3'),4.01(3H,s,OCH₃-8)。¹³C-NMR(125 MHz,CDCl₃) δ :183.0(C-4),164.2(C-2),155.0(C-7),153.2(C-5),152.2(C-4'),149.3(C-3'),130.4(C-8),123.5(C-1'),120.8(C-6'),115.1(C-5'),108.4(C-2'),105.8(C-10),104.0(C-3),93.4(C-6),60.9(OCH₃-8),56.2(OCH₃-3')。将上述数据与文献[8]进行比对,鉴定此化合物为5,7,4'-三羟基-3',8-二甲氧基黄酮(5,7,4'-trihydroxy-3',8-dimethoxyflavone)。

化合物IV:淡黄色针晶(三氯甲烷);ESI-MS m/z :331[M-H]⁻。¹H-NMR(500 MHz,CDCl₃) δ :11.2(s,5-OH),4.57(d,J=12.0 Hz,H-2),5.01(d,J=12.0 Hz,H-3),6.12(d,J=2.1 Hz,H-6),6.06(d,J=2.1 Hz,H-8),7.07(d,J=2.1 Hz,H-2'),7.06(dd,J=8.0,2.1 Hz,H-6'),6.99(d,H-5',J=8.0 Hz),3.95(s,3H),3.82(s,3H)。4.57和5.01的d峰说明该化合物为二氢黄酮类结构。将上述数据与文献[9]进行,鉴定此化合物为5,3,3'-三羟基-7,4'-二甲氧基黄烷酮(5,3,3'-trihydroxy-7,4'-dimethoxyflavanone)。

化合物V:黄色粉末(甲醇);mp:225℃~227℃;ESI-MS m/z :299[M-H]⁻。¹H-NMR(500 MHz,DMSO-*d*₆) δ :12.48(1H,s,5-OH),10.14(1H,s,3-OH),9.54(1H,s,4'-OH),6.75(1H,d,J=2.0 Hz,H-8),6.36(1H,d,J=2.0 Hz,H-6),8.10(2H,d,J=8.5 Hz,H-2',6'),6.94(2H,d,J=8.5 Hz,H-3',5'),3.87(3H,s,OCH₃-7)。将上述数据与文献[1]进行比对,鉴定此化合物为鼠李柠檬素(rhamnocitrin)。

化合物VI:白色或淡黄色针晶(甲醇);FeCl₃反应阳性,Molish反应阴性,碘熏显棕黄色。¹H-NMR(500 MHz,DMSO-*d*₆) δ :8.30(1H,s,H-2),13.10(1H,s),10.75(1H,s),9.06(1H,s)和8.99(1H,s)为4个活泼氢信号,7.00(1H,d,J=2.0 Hz,H-2'),6.79(1H,dd,J=8.0,2.0 Hz,H-6'),6.77(1H,d,J=8.0 Hz,H-5'),6.50(1H,s,H-8),3.75(3H,s,OCH₃)。将上述数据与文献[10]进行比对,鉴定此化合物为irilin D。

化合物VII:黄色粉末(三氯甲烷-甲醇);mp:290℃~291℃;ESI-MS m/z :299[M-H]⁻。¹H-NMR(500 MHz,DMSO-*d*₆) δ :13.08(1H,s,5-OH),10.71(1H,brs,7-OH),10.35(1H,brs,4'-OH),6.76(1H,s,H-3),6.59(1H,s,H-8),7.93

(2H,d,J=7.0 Hz,H-2',6'),6.92(2H,d,J=7.0 Hz,H-3',5'),3.75(3H,s,OCH₃)。将上述数据与文献[11]进行比对,鉴定此化合物为4',5,7-trihydroxy-6-methoxyflavone,即粗毛豚草素(hispidulin)。

化合物VIII:淡黄色粉末(丙酮);mp:199℃~200℃。¹H-NMR(500 MHz,CD₃COCD₃) δ :12.35(1H,s,1-COOH),9.71(1H,s,OH),9.32(1H,s,OH),7.52(1H,d,J=2.0 Hz,H-2),7.46(1H,dd,J=8.5,2.0 Hz,H-6),6.89(1H,d,J=8.5 Hz,H-5)。将上述数据与文献[12]进行比对,鉴定此化合物为原儿茶酸(protocatechuic acid)。

化合物IX:黄色针晶(甲醇);mp:178℃~180℃;ESI-MS m/z :607.4[M+H]⁺。¹H-NMR(500 MHz,DMSO-*d*₆) δ :13.42(1H,s,5-OH),8.10(2H,d,J=9.0 Hz,H-2',6'),7.13(2H,d,J=9.0 Hz,H-3',5'),6.96(1H,s,H-8),6.88(1H,s,H-3),3.87(3H,s,OCH₃),3.91(3H,s,OCH₃),0.6(3H,s,CH₃),5.09(1H,d,J=5.5 Hz)为鼠李糖的端基氢,4.65(1H,d,J=10.0 Hz)为葡萄糖端基氢信号。将上述数据与文献[13]进行比对,鉴定此化合物为恩比宁(embinin)。

化合物X:淡黄色粉末(甲醇);mp:235℃~238℃;ESI-MS m/z :461[M+H]⁺。¹H-NMR(500 MHz,DMSO-*d*₆) δ :3.87(3H,s)和3.90(3H,s)为7位和4'位甲氧基,8.09(2H,d,J=7.0 Hz,H-2',6'),7.13(2H,d,J=7.0 Hz,H-3',5'),6.94(1H,s,H-8),6.86(1H,s,H-3),4.71(1H,d,J=9.5 Hz)为葡萄糖端基氢信号。将上述数据与文献[13]进行比对,鉴定此化合物为embigenin。

化合物XI:黄色粉末(甲醇);mp:225℃~288℃;ESI-MS m/z :445[M-H]⁻。¹H-NMR(500 MHz,DMSO-*d*₆) δ :13.48(1H,s,5-OH),10.40(1H,s,4'-OH),6.86,6.85(1H,s,8-H),6.84,6.83(s,3-H),7.98(2H,d,J=8.5 Hz,H-2',6'),6.93(2H,d,J=8.5 Hz,H-3',5'),3.90,3.87(3H,s,-OCH₃),4.58(1H,d,J=12.0 Hz),4.64(1H,d,J=5.5 Hz,H-1'')为糖上端基氢质子,4.18,3.99(1H,dd,J=9.0,5.0 Hz,H-2''),3.17,3.20(1H,m,H-3''),3.09,3.07(1H,m,H-4''),3.14,3.16(1H,m,H-5''),3.39,3.36(1H,m,H-6'')。由于溶液中存在旋转变构体,因而峰有裂分。将上述数据与文献[14-15]进行比对,鉴定此化合物当药黄素(swertisin)。

化合物XII:白色粉末(甲醇);mp:212℃~214℃;ESI-MS m/z :461[M-H]⁻,299[M-H-Glc]⁻;FeCl₃和Molish反应阳性。¹H-NMR、Rf值及显色行为(H₂SO₄-香草醛:254 nm下暗斑不显色)与鸢尾苷对照品一致,与鸢尾苷对照品的混合熔点不下降。鉴定此化合物为鸢尾苷(tectoridin)。

化合物XIII:无色针晶(乙酸乙酯);mp:136℃~137℃。¹H-NMR、Rf值及显色行为(H₂SO₄-香草醛:显紫色)与豆甾醇对照品一致,与豆甾醇对照品的混合熔点不下降。鉴定此化合物为豆甾醇(stigmasterol)。

(下转第91页 Continued on page 91)