

薄叶鸢尾的化学成分研究

李 蓉, 秦民坚*

(中国药科大学中药资源研究室, 南京 210038)

【摘要】 目的: 从鸢尾属植物薄叶鸢尾(*Iris leptophylla* Lingel.)根茎中分离出黄酮类化合物。方法: 采用80%乙醇提取, 硅胶柱层析及重结晶等方法从鸢尾属植物薄叶鸢尾中分离其化学成分。通过波谱及化学方法进行结构鉴定。结果: 分离得到8个化合物, 其中5个为异黄酮类成分, 分别为: 次野鸢尾黄素 irisflorentin(I)、德鸢尾苷元 irilone(II)、野鸢尾苷 iridin(III)、鸢尾苷 tectoridin(IV)、德鸢尾苷 irilone-4'-glucoside(V), 其余3个化合物分别为胡萝卜苷(VI)、 β -谷甾醇(VII)、十八烷酸(VIII)。这些化合物都为在该植物中首次发现。

【关键词】 薄叶鸢尾; 异黄酮; 次野鸢尾黄素; 德鸢尾苷元; 野鸢尾苷; 鸢尾苷; 德鸢尾苷; 胡萝卜苷; β -谷甾醇; 十八烷酸

【中图分类号】 R284.1 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1000-5048(2003)02-0122-03

薄叶鸢尾(*Iris leptophylla* Lingel.)是鸢尾科鸢尾属的多年生草本植物, 主产于四川、甘肃, 是我国特有的植物资源, 且资源极其丰富。其根状茎具有一定的药用价值, 在四川当地作泻药用^[1], 而国内外对其所含化学成分均未见报道, 故对其化学成分进行研究, 为进一步开发该种药用植物资源提供依据。通过硅胶柱层析分离, 得到8个化合物, 其中5个鉴定为异黄酮, 分别为鸢尾花素 irisflorentin(I)、德鸢尾苷元 irilone(II)、野鸢尾苷 iridin(III)、鸢尾苷 tectoridin(IV)、德鸢尾苷 irilone-4'-glucoside(V), 其余三个化合物为胡萝卜苷(VI)、 β -谷甾醇(VII)、十八烷酸(VIII)。这些化合物都为在该植物中首次发现。

1 仪器与试剂

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪测定, 温度未经校正。红外光谱用 Nicolet Avatar 360 型红外分光光度计(KBr 压片)测定。核磁共振谱用 Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定, 薄层板和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均为分析纯。薄叶鸢尾(*Iris leptophylla* Lingel.)采自四川汶川, 经中国药科大学秦民坚鉴定。

2 提取和分离

薄叶鸢尾根茎 1.3 kg, 粉碎后用 80%乙醇加热

提取 3 次, 每次 2 h, 减压回收乙醇得浸膏。浸膏依次用乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。乙醚部分浸膏经反复柱层析, 以乙酸乙酯-石油醚洗脱, 得化合物 II、VII、VIII。乙酸乙酯部分浸膏经反复柱层析, 以甲醇-氯仿洗脱, 得化合物 III、IV。正丁醇部分浸膏经反复柱层析, 以甲醇-氯仿洗脱, 得化合物 V、VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶, mp. 168 ~ 169 °C(丙酮), FeCl₃ 反应呈阳性。UV λ_{max} (nm): 265, 320(MeOH), 异黄酮的特征吸收谱。IR(KBr) ν : 1 664(ArC=O), 1 628, 1 582, 1 479, 1 435(C=C), 934(O-CH₂-O)。¹HNMR(CDCl₃) δ 7.81(1H, s) 异黄酮 2-H 的特征信号, 6.92(2H, s, 2'-H, 6'-H), 6.65(1H, s, 8-H), 6.08(2H, s, -O-CH₂-O), 为亚甲二氧基的信号, 4.09(3H, s, 5-OCH₃), 3.89(6H, s, 3'-OCH₃, 5'-OCH₃), 3.87(3H, s, 4'-OCH₃)。¹³CNMR(CDCl₃) δ 175.2(C-4), 说明 5 位为甲氧基, 93.2(8-C), 说明 8 位无取代, 具体数据如表 1 所列。上述理化性质和光谱数据与文献^[2]报道一致, 鉴定此化合物为 6, 7-亚甲二氧基-5, 3', 4', 5'-四甲氧基异黄酮(6, 7-methylenedioxy-5, 3', 4', 5'-tetramethoxyisoflavone), 即次野鸢尾黄素(irisflorentin)。

化合物 II: 淡黄色针晶, mp. 233 ~ 234 °C(丙酮), FeCl₃ 反应呈阳性。UV λ_{max} (nm): 271, 332(MeOH), 异黄酮的特征吸收谱。IR(KBr) ν : 3 388(b_g-OH), 1 625(ArC=O), 1 567, 1 471(C=C), 922(O-CH₂-O)。¹HNMR(DMSO) δ 12.94(1H, s)

*【收稿日期】 2002-10-09 【*通讯作者】 Tel: 025-5391290 E-mail: minjianqin@sohu.com

【基金项目】 国家自然科学基金资助项目(编号 30170103)

和 9.59(1H, s) 为羟基氢的峰, 8.43(1H, s) 为异黄酮的特征峰, 7.39(2H, d, $J=8.3$ Hz), 6.83(2H, d, $J=8.3$ Hz), 为一对 AA'BB' 邻位偶合峰, 为 B 环上的 3', 5' 与 2', 6' 氢, 6.89(1H, s) 为 8 位上的氢, 6.18(2H, s) 为亚甲二氧基峰。¹³CNMR(DMSO- d_6) δ 89.6(8-C), 证明 8 位无取代, 具体数据如表 1 所列。上述理化性质和光谱数据与文献^[3]报道一致, 鉴定此化合物为 5, 4'-二羟基-6, 7-亚甲二氧基异黄酮(5, 4'-dihydroxy-6, 7-methylenedioxyisoflavone), 即德鸢尾苷(inlone)。

Tab 1. ¹³CNMR data of the compounds I to V

| C | I | II | III | IV | V |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2 | 152.9 | 153.1 | 155.5 | 153.1 | 153.1 |
| 3 | 125.7 | 122.3 | 122.3 | 122.2 | 122.0 |
| 4 | 175.2 | 180.9 | 180.9 | 180.9 | 180.9 |
| 5 | 154.6 | 154.9 | 155.0 | 152.6 | 155.1 |
| 6 | 135.6 | 130.3 | 132.7 | 132.6 | 129.8 |
| 7 | 141.7 | 141.5 | 156.7 | 156.8 | 141.5 |
| 8 | 93.2 | 89.6 | 94.2 | 94.2 | 89.7 |
| 9 | 153.1 | 154.6 | 153.1 | 154.9 | 154.2 |
| 10 | 113.8 | 115.5 | 106.6 | 106.6 | 107.6 |
| 1' | 127.4 | 121.1 | 126.0 | 121.2 | 124.1 |
| 2' | 106.7 | 130.3 | 110.5 | 130.4 | 130.3 |
| 3' | 150.7 | 115.2 | 150.4 | 115.5 | 116.3 |
| 4' | 138.1 | 157.6 | 147.0 | 157.6 | 157.5 |
| 5' | 150.7 | 115.2 | 152.6 | 115.3 | 116.3 |
| 6' | 106.7 | 130.3 | 104.8 | 130.4 | 130.3 |
| O-CH ₂ -O | 102.2 | 130.0 | | | 103.1 |
| 4'-OCH ₃ | 60.8 | | 60.4 | | |
| 3', 5'-OCH ₃ | 56.0 | | 56.0 | | |
| 5-OCH ₃ | 61.2 | | | | |
| 6-OCH ₃ | | | 55.9 | 55.9 | |
| Glu-1 | | | 100.3 | 100.3 | 100.5 |
| -2 | | | 73.3 | 73.3 | 73.4 |
| -3 | | | 77.4 | 77.5 | 77.2 |
| -4 | | | 69.8 | 69.8 | 69.9 |
| -5 | | | 76.9 | 76.9 | 76.8 |
| -6 | | | 60.8 | 60.8 | 60.9 |

化合物 III: 白色粉末, mp. 212~214℃(甲醇), FeCl₃ 及 Molish 反应呈阳性。UV λ_{\max} (nm): 266(MeOH), 异黄酮的特征吸收谱。IR(KBr) ν : 3 434(b_w OH), 1658(Ar-C=O), 1589, 1515, 1459(C=C)。¹HNMR(DMSO) δ 12.95(1H, s), 9.18(1H, s) 为羟基氢的信号; 8.50(1H, s) 为异黄酮 2-H 特征信号; 6.85(1H, s) 是 8-H 的峰; 6.74(1H, d, $J=2.0$), 6.69(1H, d, $J=2.0$) 为一对 AX 系统偶合氢信号, 即 2', 6' 的氢信号; 5.10(1H, d, $J=6.9$) 是糖的端基氢的峰; 3.80(3H, s), 3.77(3H, s), 3.70(3H, s) 为甲氧基氢的信号。与野鸢尾苷元相比, 少了 7 位羟基氢, 多了糖的羟基氢峰, 同 8-H 峰向低场位移了 0.34。¹³CNMR(DMSO) δ 与野鸢尾苷元相比, 6-C 向低场位移了 0.4, 10-C 向低场位移了 1.0, 糖的端基碳向低场发生位移, 说明糖的 C-1 羟基与苷元的 7-OH 结合成苷, 具体数

据如表 1 所示。上述理化性质和光谱数据与文献^[2]报道一致, 鉴定此化合物为野鸢尾苷元-7-O-葡萄糖苷, 即野鸢尾苷(indin)。

化合物 IV: 白色粉末, mp. 273~275℃(甲醇), FeCl₃ 及 Molish 反应呈阳性。UV λ_{\max} (nm): 266, 333(MeOH), 异黄酮的特征吸收谱。IR(KBr) ν : 3 468(OH), 3 406(OH), 3 373(OH), 1 658(Ar-C=O), 1 582, 1 460(C=C)。¹HNMR(DMSO) δ 12.94(1H, s), 9.62(1H, s) 为羟基氢的信号; 8.46(1H, s) 为异黄酮 2-H 特征信号; 7.40(2H, d, $J=8.5$ Hz), 6.83(2H, d, $J=8.5$ Hz) 一对邻位偶合氢(AA'BB' 偶合系统), 为 B 环 3', 5' 与 2', 6' 氢; 6.89(1H, s) 是 8-H 的峰; 5.09(1H, d, $J=7.14$ Hz), 是糖的端基氢的峰; 3.77(3H, s), 为甲氧基氢的信号。与鸢尾苷元相比, 少了 7 位羟基氢, 多了糖的羟基氢峰, 同 8-H 峰向低场位移了 0.39。¹³CNMR(DMSO) δ 与鸢尾苷元相比, 6-C 向低场位移了 0.5, 10-C 向低场位移了 1.0, 糖的端基碳向低场发生位移, 说明糖的 C-1 羟基与苷元的 7-OH 结合成苷, 具体数据如表 1 所示。上述理化性质和光谱数据与文献^[2]报道一致, 鉴定此化合物为鸢尾苷元-7-O-葡萄糖苷, 即鸢尾苷(tectoridin)。

化合物 V: 白色晶体, mp. 188~189℃(甲醇), FeCl₃ 及 Molish 反应呈阳性。UV λ_{\max} (nm): 267(MeOH), 异黄酮的特征吸收谱。IR(KBr) ν : 3 385(b_w OH), 1 675(Ar-C=O), 1 626, 1 578, 1 510, 1 470(C=C), 919(O-CH₂-O)。¹HNMR(DMSO) δ 12.87(1H, s) 为羟基氢的峰, 8.49(1H, s) 为异黄酮的特征峰, 7.52(2H, d, $J=8.7$ Hz), 7.10(2H, d, $J=8.7$ Hz), 为一对 AA'BB' 邻位偶合峰, 为 B 环上的 3', 5' 与 2', 6' 氢, 6.91(1H, s) 为 8 位上的氢, 6.19(2H, s) 为亚甲二氧基峰, 4.92(1H, d, $J=7.4$ Hz) 是糖的端基氢的峰。¹³CNMR(DMSO) δ 180.9(C-4) 说明 5 位为羟基取代, 89.7(8-C) 证明 8 位无取代, 具体数据如表 1 所列。上述理化性质和光谱数据与文献^[3]报道一致, 鉴定此化合物为 5-羟基-6, 7-亚甲二氧基异黄酮-4'-O-葡萄糖苷(5, 4'-dihydroxy-6, 7-methylenedioxyisoflavone-4'-glucoside), 即德鸢尾苷(inlone-4'-glucoside)。

化合物 VI: 白色粉末, mp. 307~309℃(甲醇), 其 R_f 值、显色行为(15% H₂SO₄) 和 ¹HNMR 均与胡萝卜苷标准品一致, 所以鉴定为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 VII: 无色片状晶体, mp. 136~137℃(乙酸乙酯), 其 R_f 值、显色行为(H₂SO₄) 均与 β -谷甾醇标准品一致, 所以鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 VIII: 白色晶体, mp. 54~56℃(乙酸乙酯), 通过与文献光谱数据对照, 鉴定为十八烷基酸(eighteen alkyl acid)。

参 考 文 献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会编. 中国植物志[M]. 1998 Vol. 16-1 192
[2] 许云龙(Xu YL), 马云保(Ma YB), 熊江(Xiong J), 黄射干的

异黄酮成分的研究[J]. 药学报(Acta Pharm Sin), 1986, 21

(1):125-130.

[3] Dhar KL, Kalla AK. A New isoflavone from *Iris gemanica*[J]. Phy-

tochemistry, 1973, 12: 734-735

[4] Kiyoshi Tsukida, Kayoko Saiki, Masayoshi Ito. New Isoflavone glyco-

sides from *Iris florentina*[J]. Phytochemistry, 1973, 12: 2318-2319.

Studies on the Constituents of *Iris leptophylla*

LI Rong, QIN Min-Jian

Department of Natural Medicinal Resources, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China

【ABSTRACT】 AIM: To study the chemical constituents of *Iris leptophylla*. METHOD: Extracted with 80% alcohol, isolated by column chromatography on silica gel, purified by crystallization etc. RESULT: Eight compounds were isolated from *Iris leptophylla*, five of which are isoflavones. On the basis of the physical properties and spectral data, the structures were identified as irisflorentin(I), irilone(II), iridin(III), tectoridin(IV) and irilone-4'-glucoside(V) respectively. The others are daucosterol(VI), β -sitosterol(VII) and eighteen alkyl acid(VIII). CONCLUSION: All of these eight compounds were isolated from this plant for the first time.

【KEY WORDS】 *Iris leptophylla*; Isoflavone; Irisflorentin; Irilone; Iridin; Tectoridin; Irilone-4'-glucoside; Daucosterol; β -sitosterol; Eighteen alkyl acid

【FOUNDATION ITEM】 This project was supported by National Natural Science Foundation of China(No.30170103)

°校园信息°

吴晓明校长参加澳门科技大学校庆活动

应澳门科技大学校长邀请,吴晓明校长于3月25日赴澳门参加澳门科技大学建校3周年校庆活动,并就两校今后的交流与合作与澳门大学进行了会谈,两校将于近期签署科技合作协议书。在澳门期间,吴晓明校长等人还受到澳门特首何厚铨先生的亲切接见。

参加完校庆活动以后,吴晓明校长还访问了联邦制药有限公司,看望了目前在该公司工作的我校校友和毕业实习生,并与他们进行了座谈。

我校生命科学与技术人才培养基地开班

3月21日,2002级“生命科学与技术人才培养基地”开班仪式在燕子矶校区的水上报告厅隆重举行。校领导、老教授以及教务处、基础部的领导、教师与2002级60名入选“生命科学基地”的学生欢聚一堂。

王广基副校长到会并做了讲话,对入选“生命科学基地”的学生表示祝贺,勉励学生要戒骄戒躁,成为具有创新意识、创业胆识、建业本领的高级生物医药技术人才,并对基地班的教师、管理人员和学生提出了殷切希望。吴梧桐、华维一教授分别从基地建设宗旨、建功创业和树立自律自强、团队合作的品质等方面做了精彩的讲话。“生命科学基地”学生就学习、创业以及“基地”的管理和培养方案等同与会领导和专家进行了座谈。