

扁竹兰的化学成分研究

吴靳荣, 秦民坚*, 李 蓉*

(中国药科大学中药学院, 江苏 南京 210038)

扁竹兰 *Iris confusa* Sealy 是一种我国西南常见的民间草药, 生于平地、林缘、疏林下、沟谷湿地或山坡草地。主产于广西、四川、贵州、云南等地。性寒, 味苦, 清热解毒。主要用于急性咽喉肿痛、咳嗽痰喘等症, 并解乌头等药物中毒。目前对该种植物的研究还很少。由于其不仅具有良好的药效, 而且资源比较丰富, 可以考虑将其开发成新的药用植物资源, 有必要对其进行系统的化学成分研究。

1 仪器与试剂

扁竹兰采自云南昆明, 经中国药科大学秦民坚博士鉴定。熔点用 X-4 型显微熔点测定, 温度未经校正。红外光谱用 Nicolet Acatac 360 型红外分光光度计 (KBr 压片) 测定。核磁共振用 Bruker AC F-300 型核磁共振仪测定, 薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 为 Pharmacia Biotech 生产, 所有试剂均为分析纯。

2 提取和分离

扁竹兰根茎及根约 750 g, 粉碎后用 70% 乙醇加热提取 3 次, 每次 2 h, 减压回收乙醇得浸膏。浸膏依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂。醋酸乙酯部分浸膏经反复柱色谱, 以醋酸乙酯-石油醚梯度洗脱, 得化合物鸢尾苷元 (III)、德鸢尾苷元 (IV)、 β -谷甾醇。正丁醇部分浸膏经反复柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 得化合物鸢尾苷 (I)、野鸢尾苷 (II)、胡萝卜苷 (VI)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 273°C ~ 275°C。FeCl₃ 及 Molish 反应呈阳性; UV $\lambda_{\max}$ (MeOH) nmr 266, 333 (MeOH); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 468 (OH), 3 373 (OH), 1 658 (Ar-C=O), 1 582, 1 460 (C=O); ¹H-NMR (DMSO, δ): 12.94 (1H, s), 9.62 (1H, s), 8.46 (1H, s), 7.40 (2H, d, J= 8.5 Hz), 6.83 (2H, d, J= 8.5 Hz), 6.89 (1H, s), 5.09 (1H, d, J= 7.14 Hz), 3.77 (3H, s); ¹³C-NMR (DMSO, δ): 180.9 (C-

4), 152.6 (C-5), 157.6 (C-4'), 156.8 (C-7), 154.9 (C-9), 153.1 (C-2), 132.6 (C-6), 130.4 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 122.2 (C-3), 115.3 (C-3', C-5'), 106.6 (C-10), 94.2 (C-8), 55.9 (OCH₃-6)。上述理化性质和光谱数据与文献^[1]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 II: 白色粉末, mp 212°C ~ 214°C。FeCl₃ 及 Molish 反应呈阳性; UV $\lambda_{\max}$ (MeOH) nmr 266 (MeOH); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 434 (br, OH), 1 658 (Ar-C=O), 1 589, 1 515, 1 459 (C=C); ¹H-NMR (DMSO, δ): 12.95 (1H, s), 9.18 (1H, s), 8.50 (1H, s), 6.85 (1H, s), 6.74 (1H, d, J= 2.0 Hz), 6.69 (1H, d, J= 2.0 Hz), 5.10 (1H, d, J= 6.9 Hz), 3.80 (3H, s), 3.77 (3H, s), 3.70 (3H, s); ¹³C-NMR (DMSO, δ): 180.9 (C-4), 154.9 (C-5), 147.0 (C-4'), 156.7 (C-7), 153.1 (C-9), 155.5 (C-2), 132.7 (C-6), 110.5 (C-2'), 126.0 (C-1'), 122.3 (C-3), 150.4 (C-3'), 106.6 (C-10), 94.2 (C-8), 55.9 (OCH₃-6)。经与文献^[1]波谱数据核对, 鉴定此化合物为野鸢尾苷 (iridin)。

化合物 III: 白色针晶, mp 215°C ~ 216°C。UV $\lambda_{\max}$ (MeOH) nmr 266 (MeOH), 274, 309, 370 (AlCl₃); 277, 379 (AlCl₃ + HCl), 272, 338 (NaOAc), 267, 330 (NaOAc + H₃BO₄); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 478 (OH), 3 276, 1 640 (Ar-C=O), 1 609, 1 566, 1 512, 1 466, 1 428 (C=C), 1 369, 1 287, 1 142, 1 063, 998, 842, 812; EI-MS m/z (%): 300 [M⁺] (100) (C₁₆H₁₂O₆), 285 [M⁺ - Me] (65), 282 [M⁺ - H₂O] (47), 271 (8), 257 [M⁺ - Me - CO], 139 [A₁ - 43] (13), 118 [B₁] (22); ¹H-NMR (DMSO, δ): 13.06 (1H, s, OH-5), 10.76 (1H, s, OH-7), 9.59 (1H, s, OH-4'), 8.33 (1H, s, OH-2), 7.37 (2H, d, J= 8.1 Hz, H-2', H-6'), 6.82 (2H, d, J= 8.1 Hz, H-3', H-5'), 6.50 (1H, s, H-8), 3.75 (3H, s, OCH₃-6);

* 收稿日期: 2003-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30170103)

作者简介: 吴靳荣 (1977-), 女, 山西运城人, 中国药科大学 2001 级硕士研究生, 主要研究方向为药用植物种质资源与质量关系研究。

* 通讯作者 Tel (025) 5391290 Fax: (025) 5301528 E-mail minjianqir@sohu.com

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ): 181.4 (C-4), 158.2 (C-5), 157.9 (C-4'), 154.8 (C-7), 153.9 (C-9), 153.6 (C-2), 132.1 (C-6), 131.0 (C-2', C-6'), 122.6 (C-1'), 122.1 (C-3), 116.0 (C-3', C-5'), 105.6 (C-10), 94.7 (C-8), 60.8 (OCH₃-6)。经与文献^[1]波谱数据核对, 鉴定此化合物为鸢尾苷元 (tectorigenin)。

化合物IV: 淡黄色针晶 (醋酸乙酯-石油醚), mp 233 °C~ 234 °C, FeCl₃ 反应呈阳性。UV λ_{max} (MeOH) nm 271, 332 (MeOH); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 388 (br, -OH), 1 625 (Ar=C=O), 1 567, 1 471 (C=C), 922 (O-CH₂-O); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ): 12.94 (1H, s), 9.59 (1H, s), 8.43 (1H, s), 7.39 (2H, d, J = 8.3 Hz), 6.83 (2H, d, J = 8.3 Hz), 6.89 (1H, s);

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ): 180.9 (C-4), 154.9 (C-5), 157.6 (C-4'), 141.5 (C-7), 154.6 (C-9), 153.1 (C-2), 130.3 (C-6), 130.3 (C-2', C-6'), 121.1 (C-1'), 122.3 (C-3), 115.2 (C-3', C-5'), 115.5 (C-10), 89.6 (C-8)。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 5, 4'-二羟基-6, 7-亚甲二氧基异黄酮 (5, 4'-dihydroxy-6, 7-methylenedioxy-isoflavone), 即德鸢尾苷 (irilone)。

References

- [1] Xu Y L, Ma Y B, Xiong J. Isoflavonoids of *Iris tectorum* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1999, 21(1): 125-130.
- [2] Dhar K L, Kalla A K. A new isoflavone from *Iris germanica* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12: 734-735.

云南兔耳草中的黄酮类化合物

羊晓东¹, 赵静峰¹, 郭洁², 梅双喜¹, 李良^{1*}

(1. 云南大学药学院, 云南 昆明 650091; 2. 大理学院 化学系, 云南 大理 67100)

云南兔耳草 *Lagotis yunnanensis* W. W. Smith 系玄参科兔耳草属植物, 为多年生草木, 分布于云南西北部、西藏、四川西北部等海拔 3 350~ 4 700 m 的高山草地^[1]。该植物味苦、性寒, 清热解毒、行血调经、平逆降压。用于治疗肝胆病、高热、烦渴、肠痧、炭疽、疮毒、伤筋等症^[2]。目前, 藏医用云南兔耳草主治各种类型的肝炎, 有较好的疗效。兔耳草属植物多为药用, 文献报道其化学成分主要有黄酮、苯丙素苷、环烯醚萜等化合物^[3, 4]。云南兔耳草的化学成分研究今未见报道。我们从该植物干燥全草的乙醇提取物中分离得到 9 个黄酮类化合物, 这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

VG Auto Spec-3000 质谱仪及 LCMS-OP1000 质质联用仪; Bruker AM-400 Hz 核磁共振仪 (TMS 作内标); 薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂出品; 聚酰胺为浙江台州路桥四青化工厂出品; 其余试剂均为化学纯或分析纯。云南兔耳草 *L. yunnanensis* W. W. Smith 采自云南德钦。样品经德钦县藏医院阿都医生鉴定, 现存放于云南大

学药学院植物化学实验室。

2 提取与分离

8.5 kg 干燥的云南兔耳草全草, 粉碎后用 95% 乙醇浸泡 (4×30 L), 70% 丙酮浸泡 (1×30 L), 共 20 d。合并提取液, 减压回收, 得粗提物。将粗提物悬于水中, 分别用氯仿和正丁醇萃取, 得到氯仿部分 (47.19 g) 和正丁醇部分 (897.83 g)。氯仿部分反复经硅胶柱色谱, 得化合物 I (1.625 g), VIII (420 mg)。正丁醇部分反复经硅胶柱色谱和聚酰胺柱色谱, 得化合物 II (3.618 g), III (1.041 g), IV (860 mg), V (120 mg), VI (95 mg), VII (60 mg), IX (25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末, 分子式 C₁₇H₁₄O₆; EI-MS (m/z): 314 [M]⁺, 299, 271, 167, 135, 105, 77; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ 12.32 (1H, s, OH-5), 8.13 (2H, dd, J = 12.0, 2.8 Hz, H-2', H-6'), 7.10 (2H, dd, J = 12.0, 2.8 Hz, H-3', H-5'), 6.73 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 6.33 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 3.85 (3H, s, OCH₃), 3.83 (3H, s, OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): δ 146.9 (C-2), 136.3 (C-3), 176.1 (C-4), 156.1

* 收稿日期: 2003-06-24

作者简介: 羊晓东 (1973-), 男 (白族), 云南大理人, 硕士, 讲师, 主要从事天然药物化学研究。

Tel (0871) 5033644

E-mail xdyang 120@ hotmail. com

* 通讯作者