

蝴蝶花的化学成分研究

黎 路, 秦民坚*

(中国药科大学 中药资源研究室, 江苏 南京 210038)

蝴蝶花 *Iris japonica* Thunb. 为鸢尾科鸢尾属植物。主要分布于华东、华南、西南及河北、陕西、甘肃等地。其根状茎及全草苦、寒,有小毒。具泻下通便功效,治跌打损伤等症^[1]。日本学者曾对其进行化学成分研究,从中分离得到9个异黄酮类化合物以及4个iridals型三萜类化合物^[2,3]。为了进一步研究其他成分,本实验对蝴蝶花根茎的化学成分进行了系统研究,从中分得7个化合物,其中5个为黄酮类化合物,分别为:鸢尾苷元(tectorigenin, I)、芹菜素(apigenin, II)、金合欢素-7-O-β-D-葡萄糖苷(tilianin-7-O-β-D-glucopyranoside, IV)、鸢尾苷(tectoridin, V)、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷(apigenin-7-O-β-D-glucopyranoside, VI)。其余2个分别为:豆甾醇(stigmasterol, III)、胡萝卜苷(daucosterol, VII)。除鸢尾苷元外,其余化合物均为首次从本植物中分离得到。

1 药材与试剂

药材采自江西庐山,经秦民坚博士鉴定为鸢尾科鸢尾属植物蝴蝶花 *I. japonica* Thunb.。熔点用X-4型显微熔点测定仪测定,温度未经校正。核磁共振用Bruker ACF-300核磁共振仪测定。质谱用VG Auto Spec-3000测定。薄层板和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。

2 提取和分离

蝴蝶花干燥根茎0.7kg,粉碎,用70%乙醇加热回流提取4次,每次1h。提取液趁热滤过,减压回收乙醇得浸膏。浸膏依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。醋酸乙酯部分浸膏经反复柱色谱,以石油醚-丙酮为洗脱剂,得化合物I~III。正丁醇部分浸膏经反复柱色谱,以氯仿-甲醇为洗脱剂,得化合物IV~VII。

3 结构鉴定

化合物I:白色针晶,mp 215~216℃(甲醇)。¹H-NMR(DMSO)δ: 12.99(1H,s,OH-5), 10.68(1H,s,OH-7), 9.37(1H,s,OH-4')三处单氢峰为羟

基氢的峰,8.23为异黄酮H-2的特征峰,7.20(2H,d,J=8.5 Hz)与6.84(2H,d,J=8.5 Hz)为一对偶合峰,为B环上的3',5'与2',6'氢,6.51(1H,s)为A环H-8的位移值,3.75(3H,s)为甲氧基氢。¹³C-NMR(DMSO)δ: 181.4(C-4), 158.2(C-5), 157.9(C-4'), 154.8(C-7), 153.9(C-9), 132.1(C-6), 153.6(C-2)为异黄酮C-2的特征位移值,131.0(C-2',6')及116.0(C-3',5')均为两个碳的位移值,122.6(C-1'),122.1(C-3),105.6(C-10),94.7(C-8),60.8(OCH₃-6)。ESIMS(m/z):299[M-H]⁺。上述理化性质和光谱数据与文献报道^[4]一致,所以鉴定此化合物为5,7,4'-三羟基-6-甲氧基异黄酮,即鸢尾苷元。

化合物II:淡黄色针晶,mp 345~347℃(丙酮)。理化性质和光谱数据与文献报道^[5]一致,所以鉴定此化合物为5,7,4'-三羟基黄酮,即芹菜素。

化合物III:无色针晶,mp 136~137℃(石油醚+丙酮),其Rf值、显色行为(10%硫酸乙醇)和¹H-NMR均与豆甾醇标准品一致,所以鉴定为豆甾醇。

化合物IV:淡黄色粉末,mp 261~263℃(氯仿-甲醇)。¹H-NMR(DMSO)δ: 12.92(1H,s,OH-5)为羟基氢信号,6.69(1H,s)为黄酮H-3的特征峰,8.07(2H,d,J=8.9 Hz)和7.13(2H,dd,J=8.9 Hz)为一对邻位偶合峰(AA'BB'偶合系统),分别为B环上的3',5'与2',6'氢,6.86(1H,d,J=2.1 Hz)与6.46(1H,d,J=2.1 Hz)为一对AX系统峰,为A环上6位和8位的间位偶合氢,3.87(3H,s)为甲氧基氢,5.08(1H,d,J=7.4 Hz)是糖的端基氢信号。¹³C-NMR δ: 163.8, 103.8, 182.0, 162.4, 99.5, 163.0, 94.9, 156.9, 105.4(C-2~C-10), 122.7(C-1'), 128.4(C-2',6')与114.6(C-3',5')均为两个碳的位移值,161.4(C-4'),55.6为甲氧基的碳,105.4, 99.9, 73.1, 77.2, 69.5, 76.4, 60.6(Glu-11~6)。ESIMS (m/z):445[M-H]⁺, 283[M-Glu]⁺。上

述理化性质和光谱数据与文献报道^[6]一致,所以鉴定此化合物为金合欢素-7-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 V:白色粉末,mp 273~275 °C(甲醇)。¹H-NMR(DMSO) δ: 12.92(1H,s,OH-5), 9.57(1H,s,OH-4')为羟基氢的信号,8.44(1H,s)为异黄酮 H-2 的特征峰,7.40(2H,dd,J=8.5 Hz)与 6.83(2H,dd,J=8.5 Hz)为一对邻位偶合峰(AA' BB' 偶合系统),分别为 B 环上的 3',5' 与 2',6' 氢,6.89(1H,s)为 A 环 H-8 的位移值,3.77(3H,s)为甲氧基氢。5.08(1H,d,J=7.4 Hz)是糖的端基氢信号。与鸢尾昔元相比,少了 7 位的羟基氢,多了糖的羟基峰,同时 H-8 峰向低场位移了 0.21。¹³C-NMR(DMSO) δ: 153.1, 122.2, 180.9, 152.6, 132.6, 156.8, 94.2, 154.9, 106.6(C-2~C-10), 121.2(C-1'), 130.4(C-2',6')与 115.5(C-3',5')均为两个碳的位移值,157.6(C-4'),55.9 为甲氧基的碳,100.3, 736.3, 77.5, 69.8, 76.9, 60.8(Glu-1~6)。与鸢尾昔元相比,C-6 向低场位移了 0.5,C-10 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 羟基与昔元的 OH-7 结合为昔。上述理化性质和光谱数据与文献报道^[4]一致,所以鉴定此化合物为鸢尾昔元-7-O-葡萄糖苷,即鸢尾昔。

化合物 VI:黄色针晶,mp 226~227 °C(氯仿-甲醇)。¹H-NMR(DMSO) δ: 12.96(1H,s,OH-5), 10.39(1H,s,OH-4')为羟基氢的信号,6.87(1H,s)为黄酮 H-3 的特征峰,7.96(2H,dd,J=8.8 Hz)与 6.94(2H,dd,J=8.8 Hz)为一对邻位偶合峰(AA' BB' 偶合系统),分别为 B 环上的 3',5' 与 2',6' 氢,

6.44(1H,d,J=2.0 Hz)与 6.83(1H,d,J=2.0 Hz)为一对 AX 系统峰,为 A 环上 6 位和 8 位的间位偶合氢。5.07(1H,d,J=7.4 Hz)是糖的端基氢信号。¹³C-NMR(DMSO) δ: 164.2, 103.1, 181.9, 161.1, 99.9, 162.9, 94.8, 156.9, 105.3(C-2~C-10), 121.0(C-1'), 128.5(C-2',6')与 115.9(C-3',5')均为两个碳的位移值,161.3(C-4'),99.5,73.1,76.4,69.5,77.1,60.6(Glu-1~6)。ESIMS(m/z):431[M-H],269[M-Glu]。上述理化性质和光谱数据与文献报道^[6]一致,所以鉴定此化合物为芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 VII:白色粉末,mp 307~309 °C(甲醇),其 Rf 值、显色行为(10%硫酸乙醇)均与胡萝卜昔标准品一致,所以鉴定为胡萝卜昔。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 16. Beijing: Science Press, 1985.
- [2] Minami H, Okubo A, Kodama M, et al. Highly oxygenated isoflavones from *Iris japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(4): 1219-1221.
- [3] Abe F, Chen R F, Yamauchi T. Iridals from *Belamcanda Chinensis* and *Iris japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(10): 3379-3382.
- [4] Li Y Q, Lu Y R, Wei L X. Study on flavones of *Iris dichotoma* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1986, 21(11): 836-841.
- [5] Liang L, Liu C Y, Li G Y, et al. Study on the chemical components from leaves of *Luffa cylindrical* Roem [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1996, 31(2): 122-125.
- [6] Liu J Q, Shen Q Q, Liu J R, et al. Studies on the chemical constituents from *Chrysanthemum morifolium* Ramat [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(8): 547-548.

蓝萼香茶菜的黄酮类成分研究

张 健¹,王 冰²,张 宁³

(1. 苏州大学药学院,江苏 苏州 215123; 2. 中国科学院上海药物研究所,上海 201203;
3. 上海中医药大学 科学技术实验中心,上海 201203)

蓝萼香茶菜 *Rabdosia japonica* var. *glaucocalyx* (Maxin.) Hara 为唇形科香茶菜属植物,分布在我国的东北、华北及朝鲜、日本、原苏联远东地区。蓝萼香茶菜为民间药,性味苦、寒,具有健胃、清热解毒、活血等功能,用于治疗胃炎、脘腹胀痛、肝炎初

期、感冒发热等。蓝萼香茶菜茎叶中主要含有蓝萼甲素、蓝萼乙素、蓝萼丙素、蓝萼丁素、蓝萼戊素(glaucocalyxin E)、木栓酮、乙酰熊果酸、齐墩果酸、熊果酸、2α-羟基熊果酸、2α,3α-羟基熊果酸、ent-7β,14α,15β-三羟基-16-贝壳杉烯-3-酮、山香三萜二烯酸、阿