

• 化学成分 •

膜苞鸢尾和蓝花喜盐鸢尾的化学成分研究

杨 阳¹, 陈洁君², 王 辉¹, 董晓芳¹, 赵长琦^{1*}

1. 北京师范大学生命科学学院 细胞增殖及调控生物学教育部重点实验室 基因工程药物及生物技术北京市重点实验室, 北京 100875
2. 科技部中国生物技术发展中心生物资源与安全处, 北京 100039

摘 要: 目的 分别对鸢尾属 2 种植物膜苞鸢尾 *Iris scariosa* 和蓝花喜盐鸢尾 *Iris halophila* var. *sogdiana* 的根及根状茎的化学成分进行研究。方法 利用正、反相硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、大孔树脂柱色谱、反相制备色谱等技术进行分离纯化, 根据波谱学数据 (MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、2D-NMR) 进行化合物的结构鉴定。结果 从膜苞鸢尾的根及根状茎中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为野鸢尾苷元 (1)、尼鸢尾黄素-4'-[O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1'''→6'')-β-D-吡喃葡萄糖基] (2)、5, 7, 2'-三羟基-6-甲氧基二氢黄酮 (3)、尼鸢尾黄素 (4)、德鸢尾苷元 (5)、鸢尾酚酮 (6)。从蓝花喜盐鸢尾的根及根状茎中分离鉴定了 7 个化合物: 5, 7, 2'-三羟基-6-甲氧基二氢黄酮 (3)、5, 2'-二羟基-6, 7-二甲氧基异黄酮 (鸢尾灵 A, 7)、鸢尾甲黄素 B (8)、鸢尾甲黄素 B 4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (9)、鸢尾甲黄素 B 4'-[O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1'''→6'')-β-D-吡喃葡萄糖基] (10)、山姜酮 (11) 和 β-胡萝卜素 (12)。结论 化合物 9 为新化合物, 命名为喜盐鸢尾苷。化合物 1~6 是首次从膜苞鸢尾中分离得到, 化合物 3、7~12 是首次从蓝花喜盐鸢尾中分离得到。

关键词: 鸢尾属; 膜苞鸢尾; 蓝花喜盐鸢尾; 鸢尾甲黄素 B 4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; 喜盐鸢尾苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)11-1371-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.11.002

Chemical constituents from *Iris scariosa* and *Iris halophila* var. *sogdiana*YANG Yang¹, CHEN Jie-jun², WANG Hui¹, DONG Xiao-fang¹, ZHAO Chang-qi¹

1. Beijing Key Laboratory of Gene Engineering Drugs & Biological Technology, Key Laboratory of Cell Proliferation and Regulation Biology, Ministry of Education, College of Life Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
2. Biosource and Biosafety Division, China National Center for Biotechnology Development, Ministry of Science and Technology, Beijing 100039, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the roots and rhizomes of *Iris scariosa* and *Iris halophila* var. *sogdiana*, respectively. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography (silica gel, ODS, Sephadex LH-20, and macroporous resin HP-20) and RP-preparative TLC. Their structures were identified by spectroscopic methods (MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and 2D-NMR). **Results** Six compounds, irigenin (1), nigricin-4'-[O-β-D-glucopyranosyl-(1'''→6'')-β-D-glucopyranoside] (2), 5, 7, 2'-trihydroxy-6-methoxy-flavanone (3), nigricin (4), irilone (5), and iriflophenone (6) were isolated and identified from the roots and rhizomes of *I. scariosa*. Besides, seven compounds, 5, 7, 2'-trihydroxy-6-methoxy-flavanone (3), irilin A (7), iristectorigenin B (8), iristectorigenin B 4'-O-β-D-glucopyranoside (9), iristectorigenin B 4'-[O-β-D-glucopyranosyl-(1'''→6'')-β-D-glucopyranoside] (10), alpinone (11), and β-daucosterol (12) were isolated and identified from the roots and rhizomes of *I. halophila* var. *sogdiana*. **Conclusion** Compound 9 is a new one named halophiloside. Compounds 1—6 are isolated from *I. scariosa* and compounds 3 and 7—12 are isolated from *I. halophila* var. *sogdiana* for the first time, respectively.

Key words: *Iris* L.; *Iris scariosa* Willd. ex Link.; *Iris halophila* Pall. var. *sogdiana* (Bge.) Grubov; iristectorigenin B 4'-O-β-D-glucopyranoside; halophiloside

鸢尾属植物包括约 300 个种, 广泛分布于北温带地区。中国约有该属植物 60 种^[1]。鸢尾属植物

在全世界的许多国家被用作传统民间药材, 治疗癌症、炎症、细菌和病毒感染等多种疾病^[2]。近年来,

收稿日期: 2013-03-26

基金项目: 重大新药创制专项 (一种新型黄酮类阻止 A-beta 聚集的候选药物, 2013ZX09103001-019-001)

作者简介: 杨 阳 (1986—), 女, 在读硕士, 从事天然药物化学研究。Tel: 18310836579 E-mail: nova009@126.com

*通信作者 赵长琦 Tel: (010)58805046 E-mail: zhaochangqi60724@yahoo.com.cn

鸢尾属植物的天然产物研究十分活跃,该属植物的化学成分主要包括黄酮类、三萜类、苯醌类和二苯乙烯类化合物^[3]。其中黄酮类化合物的数量最多,本课题组综述过1999—2008年从鸢尾属植物中分得的黄酮类化合物,其中许多具有抗菌、抗病毒、抗神经变性等活性^[4]。膜苞鸢尾 *Iris scariosa* Willd. ex Link 产于我国新疆、哈萨克斯坦和俄罗斯,其根及根状茎是新疆中药镰叶马蔺根的基源药材,具有清热解毒、利咽的药效^[1,5]。蓝花喜盐鸢尾 *I. halophila* Pall. var. *sogdiana* (Bge.) Grubov 是喜盐鸢尾 *I. halophila* Pall. 的变种,主要分布于我国甘肃、新疆,阿富汗、巴基斯坦等地。喜盐鸢尾的根和根状茎入药便是维吾尔族医药“鸢尾根”,具有散风止痛、祛斑生辉等功效^[6]。

目前,膜苞鸢尾和蓝花喜盐鸢尾的化学成分鲜有报道。本实验分别对膜苞鸢尾和蓝花喜盐鸢尾的化学成分进行了研究,从膜苞鸢尾根及根状茎的甲醇提取物中分离得到6个化合物,分别鉴定为野鸢尾苷元(irigenin, **1**)、尼鸢尾黄素-4'-[*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1" $\rightarrow$ 6")- β -D-吡喃葡萄糖苷](nigricin-4'-[*O*- β -D-glucopyranosyl-(1" $\rightarrow$ 6")- β -D-glucopyranoside], **2**)、5, 7, 2'-三羟基-6-甲氧基二氢黄酮(5, 7, 2'-trihydroxy-6-methoxyflavanone, **3**)、尼鸢尾黄素(nigricin, **4**)、德鸢尾苷元(irilone, **5**)、鸢尾酚酮(iriflophenone, **6**)。从蓝花喜盐鸢尾根及根状茎的甲醇提取物中分离得到7个化合物,分别鉴定为**3**、5, 2'-二羟基-6, 7-二甲氧基异黄酮(鸢尾灵 A, irilin A, **7**)、鸢尾甲黄素 B (iristectorigenin B, **8**)、鸢尾甲黄素 B 4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(iristectorigenin B 4'-*O*- β -D-glucopyranoside, **9**)、鸢尾甲黄素 B 4'-[*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1" $\rightarrow$ 6")- β -D-吡喃葡萄糖苷](iristectorigenin B 4'-[*O*- β -D-glucopyranosyl-(1" $\rightarrow$ 6")- β -D-glucopyranoside], **10**)、山姜酮(alpinone, **11**)、 β -胡萝卜苷(β -daucosterol, **12**)。其中,化合物**9**为新化合物,命名为喜盐鸢尾苷(halophiloside)。化合物**1**~**6**是首次从膜苞鸢尾中分离得到,化合物**3**、**7**~**12**是首次从蓝花喜盐鸢尾中分离得到。

1 仪器与材料

SJ—1031A 型紫外检测仪(日本岛津公司); Bruker Avance 500 MHz、Bruker Avance II 400 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker); Finnigan MAT 95 质谱仪(Thermo Fisher, 美国)。柱色谱硅胶(200~300 目, AR 级), 青岛海洋化工厂; 反相 ODS LiChrosorb

RP-18, 德国 Merck; 日本三菱化学大孔吸附树脂(HP-20), 上海摩速科学器材有限公司; Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶, 瑞典安发码西亚生物技术公司。

膜苞鸢尾和蓝花喜盐鸢尾的根及根状茎分别采自新疆察布查尔锡伯自治县和阿克苏地区, 经北京师范大学生命科学学院植物分类学教授刘全儒分别鉴定为鸢尾科鸢尾属植物膜苞鸢尾 *Iris scariosa* Willd. ex Link. 和蓝花喜盐鸢尾 *Iris halophila* Pall. var. *sogdiana* (Bge.) Grubov 的根及根状茎。

2 提取与分离

膜苞鸢尾根及根状茎 1.1 kg, 剪碎后, 于室温下用甲醇浸泡 6 次, 每次 3 d, 提取合并第 2~6 次浸提液, 减压蒸馏得浸膏 135.8 g。将浸膏混悬于水中, 用氯仿多次萃取, 合并萃取液, 减压回收。得到氯仿部分 23.0 g、水相提取物 96.2 g。取 36.7 g 水相提取物采用反相硅胶柱色谱(ODS), 以甲醇-水(0:10 $\rightarrow$ 10:0)梯度洗脱得 9 个组分。组分 6 先后采用葡聚糖凝胶柱色谱(甲醇)和反相薄层制备色谱(甲醇-水 1:1)进一步分离纯化, 得到化合物 **2** (23 mg)。将 23.0 g 氯仿部分进行硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(10:0 $\rightarrow$ 6:4)梯度洗脱得 20 个组分。组分 8 和 13 中分别析出化合物 **1** (20 mg) 和 **4** (10 mg), 组分 9 和 19 依次用葡聚糖凝胶柱分离纯化, 以甲醇洗脱, 分别得到化合物 **5** (7 mg) 和 **6** (18 mg), 组分 10 进一步采用硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(10:0 $\rightarrow$ 0:10)梯度洗脱, 得到化合物 **3** (14 mg)。

蓝花喜盐鸢尾根及根状茎 1.8 kg, 采用同膜苞鸢尾的方法制得浸膏 235.8 g。将浸膏混悬于水中, 分别用正己烷和醋酸乙酯多次萃取, 合并萃取液, 减压回收, 分别得到正己烷部分 39.5 g、醋酸乙酯部分 10.2 g 和水相提取物 135.9 g。取 18.6 g 正己烷部分采用正相硅胶柱色谱, 以正己烷-醋酸乙酯(10:0 $\rightarrow$ 0:10)梯度洗脱得 19 个组分。合并组分 9 和 10, 采用正相硅胶柱色谱, 以正己烷-醋酸乙酯(10:0 $\rightarrow$ 0:10)梯度洗脱, 得到化合物 **7** (31.1 mg) 和 **11** (4.6 mg)。将 10.2 g 醋酸乙酯部分进行正相硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(10:0 $\rightarrow$ 0:10)梯度洗脱, 得 15 个组分。组分 9 中析出化合物 **9** (245.2 mg)。合并组分 2 和 3, 采用正相硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(10:0 $\rightarrow$ 0:10)梯度洗脱, 得到化合物 **3** (20.3 mg) 和 **8** (29.0 mg); 合并组分 6~8, 采用正相硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(10:0 $\rightarrow$ 0:10)梯度洗脱,

得到化合物 **12** (6.6 mg)。取 30.1 g 水相部分利用大孔树脂柱色谱分离, 用 H_2O 、75%乙醇、50%乙醇、纯乙醇梯度洗脱得 4 个组分, 组分 2 采用反相硅胶柱色谱 (ODS), 以甲醇-水 (0:10→10:0) 梯度洗脱, 得到化合物 **10** (71.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色晶体 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 361.093 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 361.092 3), 确定其分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.79 (1H, s, H-2), 6.42 (H, s, H-8), 6.62 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6'), 12.99 (1H, s, 5-OH), 3.94 (3H, s, 6-OCH₃), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 5'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.29 (C-2), 126.6 (C-3), 181.1 (C-4), 152.6 (C-5), 130.5 (C-6), 155.3 (C-7), 93.3 (C-8), 153.34 (C-9), 106.4 (C-10), 123.2 (C-1'), 108.7 (C-2'), 149.4 (C-3'), 135.8 (C-4'), 152.3 (C-5'), 105.5 (C-6'), 60.9 (6-OCH₃), 61.0 (4'-OCH₃), 56.0 (5'-OCH₃)。结合 2D-NMR 结果, 并与文献报道比对^[7], 鉴定化合物 **1** 为野鸢尾苷元。

化合物 **2**: 白色晶体 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 659.167 8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值为 659.158 8), 确定其分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.98 (1H, s, H-2), 6.69 (1H, s, H-8), 7.36 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.08 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 4.88 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 4.32 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'''), 3.96 (3H, s, 5-OCH₃), 6.01 (2H, s, 6, 7-OCH₂O-); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 152.3 (C-2), 125.4 (C-3), 176.5 (C-4), 141.5 (C-5), 135.6 (C-6), 154.1 (C-7), 93.0 (C-8), 155.4 (C-9), 113.1 (C-10), 126.2 (C-1'), 130.7 (C-2'), 116.6 (C-3'), 157.7 (C-4'), 116.6 (C-5'), 130.7 (C-6'), 100.8 (C-1''), 74.3 (C-2''), 77.0 (C-3''), 70.5 (C-4''), 76.9 (C-5''), 68.9 (C-6''), 103.5 (C-1'''), 73.9 (C-2'''), 76.8 (C-3'''), 70.7 (C-4'''), 77.0 (C-5'''), 61.8 (C-6'''), 60.3 (5-OCH₃), 103.0 (6, 7-OCH₂O-)。结合 2D-NMR 结果, 并与文献报道比对^[8], 鉴定化合物 **2** 为尼鸢尾黄素-4'-[O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1''→6'')- β -D-吡喃葡萄糖苷]。

化合物 **3**: 黄色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.57 (1H, dd, $J = 12.8, 3.2$ Hz, H-2), 2.71 (1H, dd, $J = 17.2, 3.2$ Hz, H-3a), 2.85 (1H, dd, $J = 17.2, 12.8$ Hz, H-3b), 5.91 (1H, s, H-8), 6.71 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3'), 7.04 (1H, dt, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-4'),

6.77 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.34 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 3.68 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 76.1 (C-2), 43.1 (C-3), 198.8 (C-4), 156.6 (C-5), 130.5 (C-6), 160.5 (C-7), 96.2 (C-8), 160.8 (C-9), 103.5 (C-10), 126.8 (C-1'), 155.3 (C-2'), 116.2 (C-3'), 130.3 (C-4'), 120.7 (C-5'), 127.6 (C-6'), 61.0 (6-OCH₃)。结合 2D-NMR 结果, 并与文献报道比对^[9], 鉴定化合物 **3** 为 5, 7, 2'-三羟基-6-甲氧基二氢黄酮。

化合物 **4**: 黄色晶体 (甲醇)。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.31 (1H, s, H-2), 7.00 (1H, s, H-8), 7.33 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 3.89 (3H, s, 5-OCH₃), 6.18 (2H, s, 6, 7-OCH₂O-), 9.50 (1H, s, 4'-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 151.5 (C-2), 124.7 (C-3), 174.5 (C-4), 140.9 (C-5), 136.4 (C-6), 153.0 (C-7), 94.1 (C-8), 154.4 (C-9), 113.7 (C-10), 122.9 (C-1'), 130.7 (C-2'), 115.3 (C-3'), 157.6 (C-4'), 115.3 (C-5'), 130.7 (C-6'), 61.3 (5-OCH₃), 103.1 (6, 7-OCH₂O-)。结合 2D-NMR 结果, 并与文献报道比对^[8], 鉴定化合物 **4** 为尼鸢尾黄素。

化合物 **5**: 黄色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.42 (1H, s, H-2), 6.88 (H, s, H-8), 7.38 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 12.92 (1H, s, 5-OH), 6.17 (2H, s, 6, 7-OCH₂O-), 9.59 (1H, s, 4'-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 153.0 (C-2), 122.1 (C-3), 180.9 (C-4), 141.3 (C-5), 129.6 (C-6), 154.4 (C-7), 89.4 (C-8), 153.9 (C-9), 107.4 (C-10), 120.9 (C-1'), 130.2 (C-2'), 115.1 (C-3'), 157.5 (C-4'), 115.1 (C-5'), 130.2 (C-6'), 102.8 (6, 7-OCH₂O-)。结合 2D-NMR 结果, 并与文献报道比对^[8,10], 鉴定化合物 **5** 为德鸢尾苷元。

化合物 **6**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 247.064 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值为 247.060 6), 确定其分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.83 (2H, s, H-3, 5), 7.55 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 9.63 (2H, s, 2, 6-OH), 10.16 (1H, s, 4-OH), 9.54 (1H, s, 4'-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 107.0 (C-1), 158.3 (C-2, 6), 94.7 (C-3, 5), 160.8 (C-4), 131.1 (C-1'), 131.8 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 161.8 (C-4'), 194.8 (C=O)。结合 2D-NMR 结果, 并与文献报道比对^[11], 鉴定化合物 **6** 为鸢尾酚酮。

化合物 **7**: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (1H, s, H-2), 6.47 (1H, s, H-8), 7.04 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-3'), 7.31 (1H, dt, $J = 7.6, 1.2$ Hz, H-4'), 6.95 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5'), 7.11 (1H, dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, H-6'), 12.09 (1H, s, 5-OH), 3.85 (3H, s, 6-OCH₃), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃), 7.95 (1H, s, 2'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.9 (C-2), 122.2 (C-3), 181.3 (C-4), 157.0 (C-5), 127.7 (C-6), 158.4 (C-7), 95.6 (C-8), 148.5 (C-9), 103.8 (C-10), 118.7 (C-1'), 155.0 (C-2'), 118.7 (C-3'), 129.8 (C-4'), 120.3 (C-5'), 128.8 (C-6'), 60.8 (6-OCH₃), 55.5 (7-OCH₃)。结合 2D-NMR 结果, 并与文献报道比对^[12], 鉴定化合物 **7** 为 5, 2'-二羟基-6, 7-二甲氧基异黄酮。

化合物 **8**: 淡黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.36 (1H, s, H-2), 6.50 (1H, s, H-8), 7.14 (1H, d, $J = 2.0$ Hz H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.99 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 13.08 (1H, s, 5-OH), 3.76 (3H, s, 6-OCH₃), 10.76 (1H, s, 7-OH), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 9.15 (1H, s, 4'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 154.2 (C-2), 121.7 (C-3), 180.5 (C-4), 153.2 (C-5), 131.4 (C-6), 157.4 (C-7), 93.8 (C-8), 152.6 (C-9), 104.8 (C-10), 121.8 (C-1'), 113.3 (C-2'), 147.2 (C-3'), 146.7 (C-4'), 115.2 (C-5'), 121.6 (C-6'), 55.7 (6-OCH₃), 59.9 (3'-OCH₃)。结合 2D-NMR 结果, 并与文献报道比对^[13], 鉴定化合物 **8** 为鸢尾甲黄素 B。

化合物 **9**: 淡黄色粉末, $[\alpha]_D^{20} -40.0^\circ$ (c 0.08, MeOH)。HR-ESI-MS m/z : 515.117 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 515.116 5), 确定其分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$, 不饱和度为 12。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) 提示 (表 1), 化合物 **9** 由异黄酮苷元与糖苷连接而成。苷元部分有 7 组质子信号峰: $^1\text{H-NMR}$ 的低场区 δ_{H} 8.12 处有 1 个的尖锐 s 峰, 这是异黄酮类化合物结构母核上 H-2 位的特征峰。在 4 个芳香质子信号中, δ_{H} 6.43 处的尖锐 s 峰是 A 环 H-8 位的特征峰; δ_{H} 7.05~7.25 处存在 3 组相互耦合的质子信号峰: δ_{H} 7.06 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz), 7.24 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.21 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 说明 B 环为 C-3' 和 C-4' 位双取代。此外, 高场区 δ_{H} 3.87 (3H, s) 和 3.90 (3H, s) 处的质子信号说明该化合物有 2 个甲氧基。以上数据提示该黄酮苷元为鸢尾甲黄素 B (iristectorigenin B)。糖苷部分的质子信号中, δ_{H} 4.94 (1H, d, $J = 7.2$ Hz) 为糖的端基质子信号, δ_{H} 3.30~3.80 (6H, m)

为糖上其他质子的信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) 中 (表 1), 糖基的碳信号分别为 δ_{C} 102.8 (C-1''), 74.9 (C-2''), 78.3 (C-3''), 71.4 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.6 (C-6''), 提示该结构中存在 β -D-吡喃葡萄糖基^[14]。

表 1 化合物 **9** 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound **9**

碳位	δ_{H}	δ_{C}
2	8.12 (1H, s)	155.5
3		123.8
4		182.4
5		155.0
6		132.9
7		158.9
8	6.43 (1H, s)	95.1
9		154.6
10		106.7
1'		127.2
2'	7.24 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	114.9
3'		150.6
4'		148.1
5'	7.21 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	118.0
6'	7.06 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz)	122.9
1''	4.94 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	102.8
2''		74.9
3''		78.3
4''		71.4
5''		77.9
6''a	3.71 (1H, dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz)	62.6
6''b		
糖上其余质子	3.30~3.60 (5H, m)	
6-OCH ₃	3.87 (3H, s)	60.9
3'-OCH ₃	3.90 (3H, s)	56.8

HMBC 谱中, 糖的端基质子信号 δ_{H} 4.94 (H-1'') 与 δ_{C} 148.1 (C-4') 相关, 说明糖连接在 B 环 C-4' 位。2 个甲氧基的质子信号 δ_{H} 3.90, 3.87 分别与 δ_{C} 150.6 (C-3') 和 δ_{C} 132.9 (C-6) 相关, 说明甲氧基连在 B 环 C-3' 和 A 环 C-6 位。其他重要的 HMBC 碳氢远程相关信息见图 1。此外, δ_{H} 4.94 (H-1'') 和 δ_{H} 7.21 (H-5') 的一维 NOE 实验也进一步确证了单糖连接在 B 环 C-4' 位; 当对 δ_{H} 4.94 (H-1'') 进行选择激发时, δ_{H} 7.21 (H-5') 会产生 NOE 增益信号; 当对 δ_{H} 7.21 (H-5') 进行选择激发时, δ_{H} 4.94 (H-1'') 会产生 NOE 增益信号。综合以上图谱分析, 确定该化合物为鸢尾甲黄素 B 4'-O- β -D-葡萄糖苷, 是 1 个新的异黄酮苷类化合物, 命名为喜盐鸢尾苷。结构见图 1。

化合物 **10**: 赭红色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,

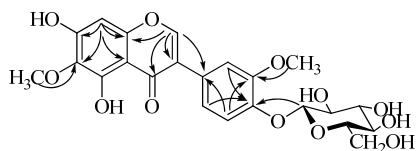


图1 化合物9的结构和主要的HMBC相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 9

C_5D_5N δ : 8.19 (1H, s, H-2), 6.76 (1H, s, H-8), 7.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.83 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.38 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 5.67 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 5.13 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'''), 3.97 (3H, s, 6-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 154.6 (C-2), 122.8 (C-3), 181.8 (C-4), 155.0 (C-5), 133.2 (C-6), 159.6 (C-7), 95.4 (C-8), 154.3 (C-9), 106.5 (C-10), 126.2 (C-1'), 114.8 (C-2'), 150.3 (C-3'), 148.4 (C-4'), 117.3 (C-5'), 123.3 (C-6'), 102.7 (C-1''), 75.8 (C-2''), 78.8 (C-3''), 71.5 (C-4''), 78.9 (C-5''), 70.0 (C-6''), 105.7 (C-1'''), 75.2 (C-2'''), 78.4 (C-3'''), 72.1 (C-4'''), 78.9 (C-5'''), 63.1 (C-6'''), 60.8 (6-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃)。结合2D-NMR结果,并与文献报道比对^[14],鉴定化合物10为鸢尾甲黄素B 4'-[O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1''' $\rightarrow$ 6'')- β -D-吡喃葡萄糖苷]。

化合物11: 白色粉末。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.03 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.51 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3), 6.07 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.01 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.44 (5H, m, H-2'~6'), 3.40 (1H, s, 3-OH), 11.14 (1H, s, 5-OH), 3.76 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 83.4 (C-2), 72.4 (C-3), 195.8 (C-4), 163.6 (C-5), 95.5 (C-6), 168.9 (C-7), 94.7 (C-8), 162.9 (C-9), 100.8 (C-10), 136.1 (C-1'), 127.5 (C-2'), 128.7 (C-3'), 129.4 (C-4'), 128.7 (C-5'), 127.5 (C-6'), 55.9 (7-OCH₃)。结合2D-NMR结果,并与文献报道比对^[15],鉴定化合物11为山姜酮。

化合物12: 白色粉末。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 5.35 (1H, s, H-6), 1.10 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.98 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.87 (2H, s), 0.66 (3H, s, H-18), 5.04 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 3.90~4.60 (6H, m, H-2''~6''), 4.04 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 39.5 (C-1), 32.3 (C-2), 80.2 (C-3), 41.3 (C-4), 142.9 (C-5), 123.9 (C-6), 34.2 (C-7), 34.1 (C-8), 52.4 (C-9), 38.9 (C-10), 25.4 (C-11), 31.5 (C-12), 44.5 (C-13), 58.8 (C-14), 28.5 (C-15), 42.0 (C-16), 58.3 (C-17), 14.0 (C-18),

21.4 (C-19), 38.4 (C-20), 21.1 (C-21), 36.2 (C-22), 30.5 (C-23), 48.1 (C-24), 32.0 (C-25), 23.3 (C-26), 22.0 (C-27), 26.5 (C-28), 14.2 (C-29), 104.6 (C-1'), 77.3 (C-2'), 80.6 (C-3'), 73.7 (C-4'), 80.4 (C-5'), 64.9 (C-6')。与 β -胡萝卜素对照品共薄层为同一斑点,并与文献报道一致^[16],鉴定化合物12为 β -胡萝卜素。

参考文献

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] Rahman A U, Nasim S, Baig I, et al. Isoflavonoid glycosides from the rhizomes of *Iris germanica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50: 1100-1102.
- [3] Rahman A U, Nasim S, Baig I, et al. Two new isoflavanoids from the rhizomes of *Iris soforana* [J]. *Nat Prod Res*, 2004, 18(5): 465-471.
- [4] Wang H, Cui Y M, Zhao C Q. Flavonoids of the genus *Iris* (Iridaceae) [J]. *Mini Rev Med Chem*, 2010, 10(7): 643-661.
- [5] 国家中医药管理局《中华本草》编辑委员会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [6] 国家中医药管理局《中华本草》编辑委员会. 中华本草·维吾尔药卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.
- [7] 董怡, 吴立军, 张孝清, 等. 射干中的一个新异黄酮的核磁共振研究 [J]. *波谱学杂志*, 2005, 22(3): 301-307.
- [8] Rahman A U, Nasim S, Baig I, et al. Isoflavonoid glycosides from the rhizomes of *Iris germanica* [J]. *Helv Chim Acta*, 2003, 86: 3354-3362.
- [9] Singab A N B, Ahmed A H, Sinkkonen J, et al. Molluscicidal activity and new flavonoids from Egyptian *Iris germanica* L. [J]. *Z Naturforsch C*, 2006, 61(1/2): 57-63.
- [10] 李蓉, 秦民坚. 薄叶鸢尾的化学成分研究 [J]. *中国药科大学学报*, 2003, 34(2): 122-124.
- [11] Snatzke G, Znatke F. Chiroptical properties of 4-substituted flavanes [J]. *Tetrahedron*, 1973, 29: 909-910.
- [12] Ayatollahi S M, Moein M R, Kobarfard F, et al. Two isoflavones from *Iris songarica* Schrenk [J]. *DARU*, 2004, 12(2): 54-57.
- [13] 杨永勋, 董小平. 川射干化学成分的研究 [J]. *中药与临床*, 2010, 1(1): 20-22.
- [14] Salwa F F, Yuka K, Hideyuki I, et al. New isoflavone glycosides from *Iris spuria* L. (Calizona) cultivated in Egypt [J]. *J Nat Med*, 2009, 63(1): 91-95.
- [15] Maria H R, Massayoshi Y, José G S M. Neolignans, styrylpyrones and flavonoids from an *Aniba* species [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(6): 1263-1269.
- [16] 苏日娜, 武海波, 王文蜀. 暗花金挖耳化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(9): 1721-1723.