

川射干中 1 个新的鸢尾醛型三萜类化合物

刘茹欣^{1,2}, 闫炳雄^{2#}, 吴云秋², 姚彩云², 杨晓男², 阮丽君^{1,2*}, 宋志军^{1,2*}

1. 广西医科大学药学院, 广西 南宁 530021

2. 广西壮族自治区药用植物园 西南濒危药材资源开发国家工程研究中心, 广西 南宁 530023

摘要: 目的 研究川射干 *Iris tectorum* 的化学成分。方法 采用冷浸法提取, 硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 柱色谱、制备高效液相色谱等方法进行分离和纯化, 并利用现代谱学技术 NMR 和 MS 进行结构鉴定。采用 MTT 法对分离得到的鸢尾醛型三萜化合物进行细胞毒活性评价。结果 从川射干 75%乙醇提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 2 个鸢尾醛型三萜类: 16-甲氧基鸢尾醛 (1)、isoiridogermanal (2); 9 个黄酮及苷类: 鸢尾黄素 (3)、鸢尾甲黄素 A (4)、鸢尾甲黄素 B (5)、射干苷 (6)、野鸢尾黄素 (7)、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (8)、鼠李柠檬素 (9)、irisdichotin B (10)、irisdichotin C (11); 4 个苯乙酮类: 草夹竹桃苷 (12)、belalloside A (13)、罗布麻宁 (14)、4-羟基苯乙酮 (15); 3 个其他类: β -谷甾醇 (16)、2,3-二羟丙基十五烷酸酯 (17)、棕榈酸 (18); 其中化合物 1 和 2 对 A549 细胞的半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 值分别为 (39.44 $\pm$ 3.48) 和 (55.74 $\pm$ 3.34) μ mol/L。结论 从川射干中分离得到 2 个鸢尾醛型三萜类、9 个黄酮及苷类、4 个苯乙酮类以及 3 个其他类化合物。其中化合物 1 为新的鸢尾醛型三萜化合物, 命名为 16-甲氧基鸢尾醛 (16-methoxyisoiridogermanal), 化合物 8、10、11、13、15 和 17 为首次在该植物中分离鉴定, 丰富了川射干鸢尾醛型三萜类的化学成分。体外实验结果表明, 化合物 1 和 2 对 A549 细胞表现出较好的细胞毒活性。

关键词: 川射干; 鸢尾醛型三萜; 16-甲氧基鸢尾醛; 黄酮; 苯乙酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)05-1508-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.05.003

One new iridal-type triterpenoid from *Iris tectorum*

LIU Ruxin^{1,2}, YAN Bingxiong², WU Yunqiu², YAO Caiyun², YANG Xiaonan², RUAN Lijun^{1,2}, SONG Zhijun^{1,2}

1. Pharmaceutical College, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China

2. National Engineering Research center for Southwestern Endangered Medicinal Materials Resources Development, Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plant, Nanning 530023, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Iris tectorum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by solvent extraction, silica gel column chromatography (CC), Sephadex LH-20 CC, ODS and preparative high performance liquid chromatography (P-HPLC). Modern spectroscopic techniques NMR and MS were employed for structural identification of the compounds. The MTT method was used to evaluate the cytotoxic activity of the isolated iridal-type triterpenoids compounds. **Results** A total of 18 compounds were isolated from the 75% ethanol extract of *I. tectorum*, identified as two iridal-type triterpenoids: 16-methoxyisoiridogermanal (1), isoiridogermanal (2), nine flavonoids and glycosides: tectorigenin (3), iristectorigenin A (4), iristectorigenin B (5), tectoridin (6), irigenin (7), isorhamnetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (8), rhamnocitrin (9), irisdichotin B (10), irisdichotin C (11); four acetophenones: androsin (12), belalloside A (13), apocynin (14), 4-hydroxyacetophenone (15); three other compounds: β -sitosterol (16), 2,3-dihydroxypropyl pentadecanoate (17) and palmitic acid (18); Compounds 1 and 2, along with the positive control drug paclitaxel, showed half inhibitory concentrations (IC₅₀) of (39.44 $\pm$ 3.48) and (55.74 $\pm$ 3.34) μ mol/L against A549 cells, respectively. **Conclusion** Two iridal-type triterpenoids, nine flavonoids and glycosides, four acetophenones and three other types of compounds were isolated from *I. tectorum*. Among them, compound 1 is a new iridal-type triterpenoid, named 16-

收稿日期: 2024-12-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (82204975); 广西壮族自治区药用植物园基金资助项目 (GXYYXGD202203); 广西壮族自治区中药管理局项目 (GXZYA20230003, GXZY20210016, GXZYA20240004)

作者简介: 刘茹欣, 硕士研究生, 从事天然产物及中药药理药效相关研究。E-mail: 1600437349@qq.com

#共同第一作者: 闫炳雄, 硕士, 助理研究员, 从事中药药性药效机制与天然产物分离技术相关研究。E-mail: ybx10528@163.com

*通信作者: 宋志军, 博士, 研究员, 从事中药化学、健康产品开发等研究。E-mail: songzj430@aliyun.com

阮丽君, 博士, 副研究员, 从事中药药效物质基础及质量标准研究。E-mail: ruanlj@gxyyzwy.com

methoxyisoiridogermanal, and compounds **8**, **10**, **11**, **13**, **15** and **17** were identified for the first time in this plant, enriching the chemical components of the iridal-type triterpenoids in *I. tectorum*. *In vitro* cellular experiments indicated that compounds **1** and **2** both exhibited good cytotoxic activity against A549 cells.

Key words: *Iris tectorum* Maxim; iridal-type triterpenoids; 16-methoxyisoiridogermanal; flavonoids; acetophenone

川射干是鸢尾科鸢尾属植物鸢尾 *Iris tectorum* Maxim 的干燥根茎, 别名蓝蝴蝶、土知母、铁扁担等, 主要分布于广东、广西、四川等。始载于《神农本草经》, 收录于《中国药典》2020 年版。其中医用药类似于射干, 性味苦寒, 归肺经, 有清热解毒、祛痰、利咽之功效, 常用于热毒痰火郁结、咽喉肿痛、痰涎壅盛、咳嗽气喘等症状^[1]。临床上主要用于治疗呼吸道疾病, 如上呼吸道感染、急性慢性咽炎、支气管炎和哮喘等^[2]。

文献报道, 川射干中主要含黄酮及苷类、鸢尾醛型三萜和苯乙酮等化学成分^[3], 现代药理学表明, 这些成分多具有抗炎、抗病毒、抗肿瘤、镇痛作用和神经系统保护作用^[4]等。其中, 鸢尾醛型三萜是鸢尾科植物的特征性成分^[5], 主要分为单环、双环、螺环等结构类型, 此类化合物因手性中心的存在, 使其空间结构复杂多变, 存在多对差向异构体。仅在 2016–2023 年就发现了多种新型骨架, 如三环系统结构 (C₁₆-noriridals)^[6]和 C₁₆-seco-noriridal^[7]、三环耦合碳骨架^[8]、环戊烷环的多环化合物^[9–10]等。据不完全统计, 目前从鸢尾科植物中共分离得到约 140 多个鸢尾醛型三萜, 包括 59 个单环型^[11]、11 个双环型^[12]、39 个螺环型^[9]、22 个多环型^[9]、17 个醚类桥环型^[11]。该类化合物具有显著的细胞毒活性^[6–8]、抗炎^[9]、抗氧化^[13]、抗年龄相关性肾纤维化^[11]、抗结肠癌^[10]和诱导乳腺癌细胞凋亡^[14]等药理活性。于德泉院士课题组从射干中发现的三环 polycycloiridal L 和螺环 polycycloiridal T 对蛋白酪氨酸磷酸酶 (protein tyrosine phosphatase 1B, PTP1B) 呈现一定的抑制活性, 可能治疗与 PTP1B 活性异常相关的疾病, 包括癌症、糖尿病和肥胖症等, 具有潜在的益处^[9]; Belamcanoxide B 对人结肠癌 HCT-116 细胞和人乳腺癌 MCF-7 细胞表现出中等的细胞毒性, 具有潜在抗癌活性^[11]。本课题组此前从射干中分离了新骨架鸢尾醛型三萜的二聚物 dibelamcandal A, 显示对福寿螺 *Pomacea canaliculata* 具有显著的杀虫活性^[15]。

此外, 川射干中含有大量的黄酮及苷类成分^[16], 是川射干的主要活性成分, 具有抗炎、抗氧化、保肝

等作用。川射干的 HPLC 和 UPLC 指纹图谱显示^[17], 射干苷、鸢尾甲苷 A、鸢尾甲苷 B、野鸢尾苷、鸢尾黄素、鸢尾甲黄素 B、鸢尾甲黄素 A、野鸢尾黄素是川射干的指标性成分。这类成分与射干的主要成分极为相似, 但川射干的总黄酮含量远高于射干^[18]。正是由于川射干和射干两者在性状、化学、药效上极为相似, 历史上曾将射干和川射干互用或替用^[17]。

为进一步明确川射干中的活性物质基础, 本研究对川射干的化学成分进行初步的研究, 从川射干醇提取物中共分离鉴定了 18 个化学成分 (图 1), 其中 2 个鸢尾醛型三萜类: (Z)-2-((2R,3S,4S)-4-hydroxy-2-(3-hydroxypropyl)-3-((R,3E,7E)-5-methoxy-4,8,12-trimethyltrideca-3,7,11-trien-1-yl)-3,4-dimethylcyclohexylidene)propanal (**1**)、isoiridogermanal (**2**); 9 个黄酮及苷类: 鸢尾黄素 (tectorigenin, **3**)、鸢尾甲黄素 A (iristectorigenin A, **4**)、鸢尾甲黄素 B (iristectorigenin B, **5**)、射干苷 (tectoridin, **6**)、野鸢尾黄素 (irigenin, **7**)、异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (isorhamnetin-3-O-β-D-glucopyranoside, **8**)、鼠李柠檬素 (rhamnocitrin, **9**)、irisdichotin B (**10**)、irisdichotin C (**11**); 4 个苯乙酮类: 草夹竹桃苷 (androsin, **12**)、belalloside A (**13**)、罗布麻宁 (apocynin, **14**)、4-羟基苯乙酮 (4-hydroxyacetophenone, **15**); 3 个其他类: β-谷甾醇 (β-sitosterol, **16**)、2,3-二羟丙基十五烷酸酯 (2,3-dihydroxypropyl pentadecanoate, **17**)、棕榈酸 (palmitic acid, **18**)。其中, 化合物 **1** 为新的鸢尾醛型三萜类化合物, 命名为 16-甲氧基鸢尾醛; 化合物 **8**、**10**、**11**、**13**、**15** 和 **17** 为首次在该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振仪 (以 TMS 为内标, 德国 Bruker 公司); Thermo vanquish 高效液相色谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); 岛津 LC-10A 制备液相色谱仪 (日本 Shimadzu 公司); Agilent1260 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); SYNARTG2-Si 型色谱-质谱联用仪 (美国 Waters 公司); EYELA OSB-2100 型旋转蒸发仪 (日本东京理

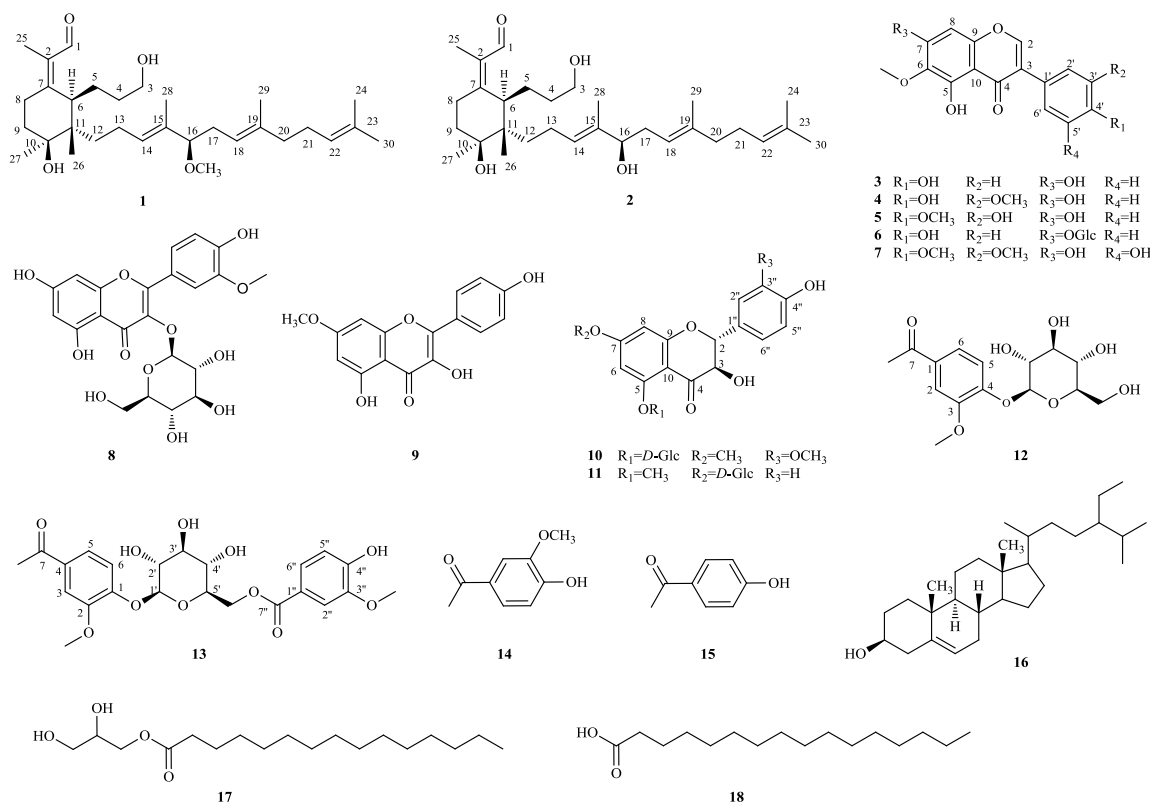


图 1 化合物 1~18 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—18

化器械生产); CP114 型万分之一电子天平 (上海奥豪斯仪器有限公司); 3111 型二氧化碳培养箱 (美国 Thermo Fisher 公司); BCV-1FD 型超净工作台 (上海一恒科学仪器有限公司); 5910R 型高速冷冻离心机 (德国 Eppendorf AG 公司); HHS-11-2 型数显恒温水浴锅 (上海博迅医疗生物仪器股份有限公司); Varioskan LUX 多功能酶标仪 (美国 Thermo Fisher 公司); AMEX1000 型倒置显微镜 (美国 Invitrogen 公司); Varian 660-IR 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Varian 公司); 210 紫外分光光度计 (美国 Thermo Fisher 公司); P-1020 旋光仪 (日本分光株式会社); LD0-101-3 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海龙跃仪器设备有限公司); 南美胎牛血清 (美国 Gemini 公司); DMEM 高糖培养基 (江苏凯基生物技术股份有限公司, 含双抗); DPBS (北京赛澳美细胞技术有限公司); 胰蛋白酶-EDTA 消化液 (北京索莱宝科技有限公司, 0.25%, 不含酚红); MTT (北京兰杰柯科技有效公司, 白鲨, BS186 质量分数 $\geq 98\%$); 细胞培养瓶、96 孔板 (美国康宁公司); 柱色谱硅胶 (80~100、100~200、200~300 目) 和硅胶 G 薄层板 (青岛海洋化工有限公司); HPLC

制备 XB-C₁₈ 色谱柱 (上海月旭有限公司 250 mm $\times$ 21.2 mm, 5 μ m); ODS 柱色谱 C₁₈ 材料 (日本曹达株式会社); 大孔吸附树脂 D101 (日本三菱化学公司); 凝胶 Sephadex LH-20 填料 (瑞典 GE Pharmacia 公司); 质谱所用试剂为质谱级纯 [赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司]; 分析和制备型高效液相色谱所用试剂为色谱纯 [赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司]; 其他均为分析纯 (成都市科隆化学品有限公司)。人肺癌上皮细胞 A549 (由中国科学院昆明植物研究所天然药物活性筛选中心友情馈赠)。

川射干药材购于四川荷花池中药材市场, 经广西壮族自治区药用植物园赵以民副研究员鉴定为鸢尾科鸢尾属植物鸢尾 *I. tectorum* Maxim. 的根茎。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的川射干药材 10 kg, 粗粉碎, 加 10~15 倍量的 75% 乙醇浸提 2 次, 每次 6 d, 合并 2 次浸提滤液, 减压回收溶剂得到醇提取物浓缩液, 总提取物浸膏约 3 467 g。醇提取物浓缩液依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取 (各 10 L $\times$ 3 次), 各萃取部位合并浓缩, 分别得到石油醚层 (6.8 g)、醋酸

乙酯层 (1 557.08 g)、正丁醇层 (403.2 g) 和水相部位 (1 403.5 g), 各萃取部位减压浓缩。石油醚萃取部位浓缩液的瓶壁上析出白色针状晶体, 得到化合物 **14** (3 mg)。

取醋酸乙酯层 1 500 g 经硅胶柱色谱, 采用氯仿-甲醇体系 (50:1、30:1、20:1、10:1、8:1、5:1、1:1) 梯度洗脱, 根据 TLC、HPLC 分析合并为 11 个流分 Fr. Y1~Y11 个流分。其中流分 Fr. Y3 减压浓缩回收溶剂后得到淡黄色固体, 经多次反复醇洗、抽滤后得到淡黄色无定形粉末化合物 **3** (2 460 mg)。流分 Fr. Y8 析出的白色固体, 经多次醇洗、抽滤后得到化合物 **6** (316.4 mg)。

流分 Fr. Y1 析出大量淡黄色固体, 为了后续分离顺利进行, 把析出的固体过滤抽干保存, 取部分固体经过多次反复醇洗、抽滤后得到白色粉末化合物 **4** (480 mg)。剩余滤液 (约 375.26 g) 经硅胶柱石油醚-醋酸乙酯 (10:1、8:1、5:1、2:1、1:1) 梯度洗脱, 在 2:1 梯度洗脱下收集到的流分析出黄色晶体, 为化合物 **5** (4530 mg), 其余流分经 TLC、HPLC 分析合并为 7 个子流分 Sub. Fr.Y1-1~7。其中 Sub. Fr.Y1-4 (62 g) 经过反复硅胶柱、凝胶 Sephadex LH-20 柱, 得到化合物 **14** (102.1 mg) 和 **7** (144.3 mg), 再经制备 HPLC (40% 甲醇水, 220/254 nm) 得到化合物 **15** (22.1 mg, $t_R=15.5$ min)。Sub. Fr.Y1-5 (68.2 g) 经硅胶柱和 ODS 柱, 根据 TLC 和 HPLC 分析合并为 11 个子流分 Sub. Fr.Y1-5-1~11, 其中 Sub. Fr.Y1-5-5 (12.6 g) 经凝胶 Sephadex LH-20 柱, 氯仿-甲醇 (1:1) 洗脱, 得到化合物 **9** (9.3 mg)。Sub. Fr.Y1-5-5-3 (5.8 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 再经制备 HPLC (84% 甲醇水, 210/254 nm) 得到化合物 **17** (44.8 mg, $t_R=80$ min)。Sub. Fr.Y1-5-7 (8.1 g) 经凝胶 Sephadex LH-20 柱和硅胶柱石油醚-醋酸乙酯 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 得到白色固体粉末化合物 **18** (9.8 mg)。Sub. Fr.Y1-5-9 (15 g) 经硅胶柱石油醚-醋酸乙酯 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 得到化合物 **16** (40.7 mg); Sub. Fr.Y1-6 (8.85 g) 经凝胶 Sephadex LH-20 柱、ODS 柱、硅胶柱, 再经制备 HPLC (80% 甲醇水, 210/254 nm) 得到化合物 **1** (13.3 mg, $t_R=26$ min) 和 **2** (50.2 mg, $t_R=20$ min)。Sub. Fr.Y1-6 经 ODS 柱、硅胶柱和凝胶 Sephadex LH-20 柱, 通过 TLC 和 HPLC 分析合并为 6 个子流分 Sub. Fr. Y1-6-1~6 (4.95 g) 以及分离纯化得到化合物 **12**

(75.0 mg) 和 **13** (81.65 mg)。

取正丁醇层 380 g 用低浓度乙醇水溶解后上 D101 大孔树脂柱, 依次用水及 10%、30%、50%、70%、95% 乙醇洗脱, 收集各洗脱部位减压浓缩回收溶剂, 得到各部位浸膏。其中 30% 洗脱部位 (Fr. 30, 83.51 g) 经硅胶柱氯仿-甲醇 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 收集得到 9 个流分 Fr. 30-Z1~Z9, 其中 Fr. 30-Z7 减压浓缩回收溶剂后析出化合物 **8** (20.8 mg)。Fr. 30-Z5 (5.45 g) 经硅胶柱和凝胶 Sephadex LH-20 柱, 分别得到化合物 **10** (16.6 mg) 和 **11** (27.1 mg)。

2.2 MTT 法检测鸢尾醛型三萜化合物细胞毒活性

采用 MTT 法^[6-7]测试鸢尾醛型三萜的细胞毒活性。将 A549 细胞复苏, 传代至对数生长期, 以 1×10^4 个/孔各 100 μ L 接种于 96 孔板中, 细胞贴壁后 (24 h) 进行药物干预。设置对照组、药物组 (化合物 **1** 和 **2**) 以及不含细胞的空白组, 药物组添加浓度为 6.25、12.5、25、50、100 μ mol/L 的化合物 **1** 和 **2**。分别继续孵育 48 h 后每孔中加入 20 μ L MTT 溶液 (5 mg/mL), 再避光孵育 4 h。用 150 μ L 的 DMSO 溶解蓝紫色结晶, 水平振荡 10 min, 490 nm 的波长下测量吸光度 (A) 值。根据 A 值, 采用 Graphpad Prism 9.0 软件 (CA, 美国) 对实验数据进行统计分析, 结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示, 统计学分析通过单因素方差对组间的差异进行对比, $P < 0.05$ 为两组间差异具有统计学意义。计算细胞存活率及半数抑制浓度 (half inhibitory concentration, IC_{50}) 值。

$$\text{细胞存活率} = (A_{\text{给药}} - A_{\text{空白}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{空白}})$$

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 无色黏稠油状液体, 硫酸-香草醛显紫红色斑点。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 203, 254。[α]_D²⁵ + 32° (c 0.1, MeOH)。其 IR 显示有羟基 (3 350 cm^{-1}) 和醛基 (1 651 cm^{-1}) 特征吸收。ESI-MS 准分子离子峰 m/z 487.389 5 [$M-H$]⁻ 说明其相对分子质量为 488。¹³C-NMR 数据与 DEPT 谱结果表明化合物 **1** 有 31 个碳原子信号, 由 $8 \times \text{CH}_3$ 、 $10 \times \text{CH}_2$ 、 $6 \times \text{CH}$ 和 $7 \times \text{C}$ 组成, 推测其分子式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_4$, 具有 6 个不饱和度。

化合物 **1** 的 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3) 谱中 (表 1) 显示, δ_H 10.19 (1H, s) 为醛基质子信号; 3 组烯烃质子信号 δ_H 5.17 (1H, t, $J=7.4$ Hz), 5.08 (1H, t, $J=6.5$ Hz), 5.01 (1H, t, $J=7.4$ Hz); 1 个连氧的 sp^3 杂化碳上的质子信号 δ_H 3.61 (2H, t, $J=6.4$ Hz); 7 个

甲基 (δ_{H} 1.84, 1.67, 1.59, 1.56, 1.45, 1.15, 1.10, 各 3H, s)。结合 ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) 和 HSQC (表 1) 可知, δ_{C} 189.9 (C-1) 为 1 个醛羰基信号; δ_{C} 162.6 (C-7)、136.4 (C-19)、134.6 (C-15)、133.2 (C-2)、131.2 (C-23)、128.0 (C-14)、124.3 (C-22)、120.4 (C-18) 为 4 组双键碳信号; δ_{C} 75.0 (C-10) 和 δ_{C} 63.0 (C-3) 为与氧相连的 sp^3 杂化碳信号; δ_{C} 26.3 (C-27)、25.7 (C-30)、17.9 (C-26)、17.7 (C-24)、16.2 (C-29)、10.9 (C-25)、10.6 (C-28) 分别为 7 个甲基碳信号。

根据分子式计算不饱和度, 含 6 个不饱和度, 综合以上数据推测化合物 **1** 有 4 组双键、1 个 α,β -不饱和醛羰基, 剩余 1 个不饱和度, 说明化合物可能存在 1 个环。结合参考文献和核磁数据比对 (表 1 和表 2) [19], 化合物 **1** 与 **2** 的骨架基本相同, 均属于单环三萜的鸢尾醛类化合物[19], 化合物 **1** 仅比 **2** 多 1 个碳。在 ^{13}C -NMR 谱中, 化合物 **1** 中 C-16 位化学位移值 (δ_{C} 87.3) 较化合物 **2** (δ_{C} 76.7) 明显偏向低场。同时, 多出的碳信号特征 δ_{C} 55.8 及质子信号 δ_{H} 3.14 (3H, s) 提示存在 1 个与氧相连的甲基信号 (-OCH₃)。结合 HMBC 分析 (图 2), δ_{H} 3.36 (H-16) 与 δ_{C} 55.8 (-OCH₃) 相关, δ_{H} 3.14 (-OCH₃) 与 δ_{C} 87.3 (C-16) 相关, 以及 δ_{H} 5.17 (H-14) 和 δ_{H} 5.01 (H-18) 皆与 δ_{C} 87.3 (C-16) 有远程相关, 说明该 -OCH₃ 连接在 C-16 上。

根据 NOESY (图 2), 支链双键中的质子信号 δ_{H} 1.56 (H-29) 与质子信号 δ_{H} 2.10~2.28 (H-17), 质子信号 δ_{H} 1.45 (H-28) 与质子信号 δ_{H} 1.85~1.91 (H-13) 分别有 NOE 相关, 提示双键为 $\Delta^{18,19}$ 、 $\Delta^{14,15}$ 是反式构型。此外, 六元环中的质子信号 δ_{H} 2.01~2.05 (H-5) 与 δ_{H} 2.55 (H-8 β) 相关, δ_{H} 1.85~1.86 (H-9 α) 与 δ_{H} 1.13~1.17 (H-12) 相关, 提示环上 H-6 为 α 构型, H-26 为 β 构型; 同时, 结合化合物 **1** 和 **2** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 比较, 两者化学位移及耦合常数基本一致, 提示化合物 **1** 和 **2** 中的六元环构型一致。根据鸢尾属植物相似的生源合成方式, 目前报道的 iridal 六元环均为 (6*R*, 10*S*, 11*S*) 构型, 萜烯链上 C-16 位烯丙醇的手性为 *R* 构型[11-20], 推测化合物 **1** 的构型可能为 (6*R*, 8*R*, 10*S*, 11*S*, 16*R*)。综上所述, 经 SciFinder 数据库检索, 确定化合物 **1** 为新化合物, 命名为 16-甲氧基鸢尾醛 (16-methoxyisoiridogermenal)。

化合物 **2**: 淡黄色油状物, 硫酸-香草醛显紫红色斑点。ESI-MS 准分子离子峰 m/z 497 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺和

表 1 化合物 **1** 的 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) 和 ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) 数据

Table 1 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) and ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) data of compound **1**

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	10.19 (1H, s)	189.9
2		133.2
3	3.61 (2H, t, $J = 6.4$ Hz)	63.0
4	1.36~1.41 (2H, m)	32.7
5	2.01~2.05 (2H, m)	26.7
6	3.31 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	43.4
7		162.6
8	2.55 (1H, brd, $J = 13.7$ Hz) 2.60 (1H, td, $J = 13.7, 6.0$ Hz)	23.8
9	1.85~1.86 (1H, m) 1.65~1.68 (1H, m)	37.0
10		75.0
11		44.7
12	1.13~1.17 (1H, m) 1.25~1.30 (1H, m)	37.0
13	1.85~1.91 (2H, m)	21.8
14	5.17 (1H, t, $J = 7.4$ Hz)	128.0
15		134.6
16	3.36 (1H, t, $J = 7.0$ Hz)	87.3
17	2.23~2.28 (1H, m) 2.10~2.15 (1H, m)	32.3
18	5.01 (1H, t, $J = 7.4$ Hz)	120.4
19		136.4
20	1.94~1.96 (2H, m)	39.8
21	2.01~2.02 (2H, m)	26.7
22	5.08 (1H, t, $J = 6.5$ Hz)	124.3
23		131.2
24	1.59 (3H, s)	17.7
25	1.84 (3H, s)	10.9
26	1.10 (3H, s)	17.9
27	1.15 (3H, s)	26.3
28	1.45 (3H, s)	10.6
29	1.56 (3H, s)	16.2
30	1.67 (3H, s)	25.7
16-OCH ₃	3.14 (3H, s)	55.8

475 [$\text{M}+\text{H}$]⁺说明其相对分子质量为 474, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_4$ 。具有 6 个不饱和度, 除 4 个双键和 1 个 α,β -不饱和醛羰基外, 剩余 1 个饱和度, 说明化合物还存在 1 个环。查阅文献, ^{13}C -NMR 和 ^1H -NMR (表 2) 数据与文献报道基本一致[19], 故鉴定化合物 **2** 为 isoiridogermanal。

化合物 **3**: 淡黄色无定型粉末 (甲醇), ESI-MS

表 2 化合物 2 的 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) 和 ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) 数据

Table 2 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) and ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) data of compound 2

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	10.16 (1H, s)	190.1
2		133.1
3	3.59 (2H, t, $J = 6.8$ Hz)	62.9
4	1.34~1.40 (2H, m)	32.6
5	2.01~2.05 (2H, m)	26.6
6	3.30 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)	43.4
7		163.0
8	2.52 (1H, brd, $J = 13.8$ Hz)	23.8
	2.60 (1H, td, $J = 13.8, 4.8$ Hz)	
9	1.85~1.88 (1H, m)	37.0
	1.63~1.66 (1H, m)	
10		75.0
11		44.7
12	1.13~1.19 (1H, m)	36.9
	1.26~1.31 (1H, m)	
13	1.84~1.97 (2H, m)	21.8
14	5.24 (1H, t, $J = 6.8$ Hz)	125.4
15		137.1
16	3.90 (1H, t, $J = 7.8$ Hz)	76.7
17	2.17~2.27 (2H, m)	34.2
18	5.06 (1H, t, $J = 7.5$ Hz)	120.0
19		138.6
20	1.98 (2H, t, $J = 7.5$ Hz)	39.8
21	2.02~2.01 (2H, m)	26.7
22	5.07 (1H, t, $J = 8.0$ Hz)	124.0
23		131.6
24	1.59 (3H, s)	17.7
25	1.83 (3H, s)	10.9
26	1.08 (3H, s)	17.9
27	1.15 (3H, s)	26.2
28	1.51 (3H, s)	11.9
29	1.57 (3H, s)	16.3
30	1.69 (3H, s)	25.7

准分子离子峰 m/z 301 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.05 (1H, s, 5-OH), 10.74 (1H, s, 7-OH), 9.06 (1H, s, 3'-OH), 8.29 (1H, s, H-2), 7.35 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, s, H-8), 3.74 (1H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 180.6 (C-4), 157.5 (C-4'), 157.5 (C-5), 154.3 (C-7), 154.1 (C-2), 153.3 (C-9), 131.4 (C-6), 130.2 (C-2', 6'), 121.8 (C-1'), 121.3 (C-3), 115.1 (C-

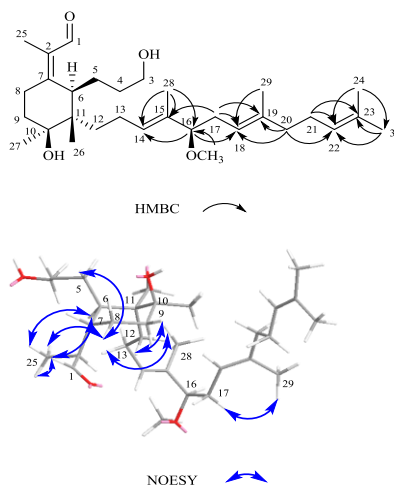


图 2 化合物 1 的关键 HMBC、NOESY 相关

Fig. 2 Key HMBC and NOESY correlations of compound 1

3', 5'), 104.9 (C-10), 93.9 (C-8), 60.0 (3-OCH₃)。以上数据与文献对比基本一致^[21], 故鉴定化合物 3 为鸢尾黄素。

化合物 4: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 331 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.07 (1H, s, 5-OH), 10.76 (1H, s, 7-OH), 9.16 (1H, s, 3'-OH), 8.35 (1H, s, H-2), 7.13 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.82 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3'), 6.49 (1H, s, H-8), 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 180.6 (C-4), 157.5 (C-5), 154.3 (C-7), 153.3 (C-9), 152.7 (C-2), 147.3 (C-4'), 146.7 (C-3'), 131.4 (C-6), 121.9 (C-3), 121.7 (C-1'), 121.7 (C-6'), 115.3 (C-5'), 113.3 (C-2'), 104.9 (C-10), 93.9 (C-8), 60.0 (6-OCH₃), 55.7 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 4 为鸢尾甲黄素 A。

化合物 5: 淡黄色粉末 (石油醚-醋酸乙酯), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 329 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.06 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 9.08 (1H, s, 3'-OH), 8.29 (1H, s, H-2), 7.04 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.95 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.48 (1H, s, H-8), 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 180.6 (C-4), 157.6 (C-7), 154.3 (C-2), 153.4 (C-5), 152.8 (C-9), 147.78 (C-4'), 146.2 (C-3'), 131.5 (C-6), 123.4 (C-1'), 121.7 (C-3), 119.9 (C-6'), 116.5 (C-2'), 112.0 (C-5'), 104.9 (C-10), 94.0 (C-8), 60.0 (6-OCH₃), 55.7 (4'-OCH₃)。以上数据

与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **5** 为鸢尾甲黄素 B。

化合物 **6**: 白色无定型粉末 (甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 461 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.93 (1H, s, 5-OH), 9.61 (1H, s, 4'-OH), 8.43 (1H, s, H-2), 7.40 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (1H, s, H-8), 6.83 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.09 (1H, d, $J=7.4$ Hz, Glc-1 H-1''), 3.78 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.8 (C-4), 157.5 (C-5), 156.7 (C-4'), 154.7 (C-7), 153.0 (C-2), 152.5 (C-9), 132.5 (C-6), 130.2 (C-2', 6'), 122.1 (C-3), 121.1 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 106.5 (C-10), 100.2 (C-1''), 94.1 (C-8), 77.3 (C-5''), 76.8 (C-3''), 73.2 (C-2''), 69.7 (C-4''), 60.7 (C-6''), 60.4 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **6** 为射干苷。

化合物 **7**: 黄色固体 (甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 361 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.07 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, s, 7-OH), 9.27 (1H, s, 3'-OH), 8.38 (1H, s, H-2), 6.71 (1H, s, 2'-OH), 6.66 (1H, s, 6'-OH), 6.50 (1H, s, H-8), 3.79 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.75 (3H, s, 6'-OCH₃), 3.69 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.8 (C-4), 158.0 (C-5), 155.3 (C-2), 153.8 (C-7), 153.3 (C-9), 153.1 (C-5'), 150.7 (C-3'), 136.8 (C-4'), 131.9 (C-6), 126.5 (C-1'), 122.2 (C-3), 110.8 (C-2'), 105.3 (C-10), 105.0 (C-6'), 94.4 (C-8), 60.4 (6-OCH₃), 60.4 (4'-OCH₃), 56.2 (5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **7** 为野鸢尾黄素。

化合物 **8**: 黄色粉末 (氯仿-甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 477 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, s, 7-OH), 9.82 (1H, s, 4'-OH), 7.95 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.49 (1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.58 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1''), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.5 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 156.4 (C-9), 156.4 (C-2), 149.4 (C-3'), 147.0 (C-4'), 133.0 (C-3), 122.1 (C-6'), 121.1 (C-1'), 115.3 (C-5'), 113.5 (C-2'), 104.1 (C-10), 100.8 (C-1''), 98.8 (C-6), 93.8 (C-8), 77.5 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.4 (C-2''), 69.8 (C-4''), 60.6 (C-6''), 55.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道数据对比^[26], 鉴定化合物 **8** 为异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色针状晶体 (甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 301 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 8.14 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 176.1 (C-4), 164.9 (C-7), 160.4 (C-9), 159.3 (C-4'), 156.1 (C-5), 147.3 (C-2), 136.0 (C-3), 129.6 (C-2', 6'), 121.6 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 104.1 (C-10), 97.5 (C-6), 92.0 (C-8), 56.1 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **9** 为鼠李柠檬素。

化合物 **10**: 淡黄色固体 (氯仿-甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 493 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.13 (1H, s, 4'-OH), 7.10 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.79 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.47 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.27 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 5.44 (1H, d, $J=5.0$ Hz, 3-OH), 5.03 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-2), 4.87 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1''), 4.46 (1H, dd, $J=11.5, 5.0$ Hz, H-3), 3.78 (3H, s, 7-OCH₃), 3.78 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.72 (1H, m, H-6''), 3.47 (1H, m, H-5''), 3.40 (1H, m, H-2''), 3.34 (1H, m, H-3''), 3.19 (1H, m, H-4''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 191.8 (C-4), 166.0 (C-7), 163.9 (C-9), 159.9 (C-5), 147.7 (C-3'), 147.4 (C-4'), 128.5 (C-1'), 121.4 (C-6'), 115.4 (C-2'), 112.6 (C-5'), 104.8 (C-10), 102.0 (C-1''), 97.4 (C-6), 95.8 (C-8), 83.3 (C-2), 77.9 (C-5''), 76.7 (C-3''), 73.8 (C-2''), 73.0 (C-3), 70.2 (C-4''), 61.2 (C-6''), 56.2 (7-OCH₃), 56.1 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **10** 为 irisdichotin B。

化合物 **11**: 白色固体 (氯仿-甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 463 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.57 (1H, s, 4'-OH), 7.32 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-2'), 7.32 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-6'), 6.79 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-3'), 6.79 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.47 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.27 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 5.45 (1H, d, $J=5.0$ Hz, 3-OH), 5.04 (1H, d, $J=11.6$ Hz, H-2), 4.87 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 4.41 (1H, dd, $J=11.6, 5.0$ Hz, H-3), 3.78 (1H, s, 5-OCH₃), 3.77 (1H, m, H-6''), 3.47 (1H, m, H-5''), 3.46 (1H, m, H-2''), 3.35 (1H, m, H-3''), 3.19 (1H, m, H-4''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 191.8 (C-4), 166.0 (C-5), 164.0 (C-9), 160.0 (C-7), 158.1 (C-4'), 129.8 (C-3'), 129.8 (C-

5'), 128.0 (C-1'), 115.3 (C-6'), 115.3 (C-2'), 104.8 (C-10), 102.0 (C-1''), 97.4 (C-6), 95.8 (C-8), 83.0 (C-2), 77.9 (C-5''), 76.7 (C-3''), 73.8 (C-2''), 73.0 (C-3), 70.2 (C-4''), 61.2 (C-6''), 56.2 (5-OCH₃)。以上数据与文献对比基本一致^[28], 故鉴定化合物 **11** 为 irisdichotin C。

化合物 **12**: 淡黄色粉末 (氯仿-甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 327 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.58 (1H, dd, J = 8.6, 1.8 Hz, H-6), 7.47 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.18 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5), 5.06 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-1'), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 2.54 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 196.5 (C-7), 150.6 (C-3), 148.7 (C-4), 130.8 (C-1), 122.7 (C-6), 114.1 (C-5), 110.9 (C-2), 99.4 (C-1'), 77.1 (C-3'), 76.8 (C-5'), 73.1 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.6 (C-6'), 55.6 (-OCH₃), 26.5 (C-8')。以上数据与文献对比基本一致^[29], 故鉴定化合物 **12** 为草夹竹桃苷。

化合物 **13**: 白色固体 (氯仿-甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 477 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.47 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6''), 7.43 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3), 7.42 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2''), 7.25 (1H, dd, J = 8.6, 2.0 Hz, H-6), 7.12 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5), 6.88 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5''), 5.12 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-1'), 3.80 (3H, s, 2-OCH₃), 3.76 (3H, s, 3''-OCH₃), 2.47 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 196.3 (C-7), 165.3 (C-7''), 151.7 (C-4''), 150.3 (C-4), 148.6 (C-3), 147.4 (C-3''), 130.8 (C-1), 123.6 (C-6''), 122.3 (C-6), 120.5 (C-1''), 115.1 (C-5''), 114.0 (C-5), 112.8 (C-2''), 110.8 (C-2), 99.0 (C-1'), 76.7 (C-3'), 74.0 (C-5'), 73.0 (C-2'), 70.2 (C-4'), 63.8 (C-6'), 55.7 (3''-OCH₃), 55.6 (2-OCH₃), 26.3 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致^[30], 故鉴定化合物 **13** 为 belalloside A。

化合物 **14**: 白色针状结晶 (甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 165 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.55 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.53 (1H, dd, J = 8.8, 1.8 Hz, H-6), 6.95 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 3.94 (3H, s, 3-OCH₃), 2.55 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 197.0 (C-7), 150.6 (C-4), 146.8 (C-3), 130.3 (C-1), 124.2 (C-6), 113.9 (C-5), 109.9 (C-2), 56.2 (3-OCH₃), 26.3 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致^[31], 故鉴定化合物 **14** 为罗布麻宁。

化合物 **15**: 白色针状结晶 (甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 135 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz,

CDCl₃) δ : 7.91 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2, 6), 6.92 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-3, 5), 6.54 (1H, s, 4-OH), 2.58 (3H, s, -COCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 197.7 (-CO-/C-7), 160.7 (C-4), 131.2 (C-2, 6), 130.3 (C-1), 115.5 (C-3, 5), 26.5 (-CH₃)。以上数据与文献对比基本一致^[32], 故鉴定化合物 **15** 为 4-羟基苯乙酮。

化合物 **16**: 白色固体粉末 (甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 415 [M+H]⁺。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 72.0 (C-3), 56.9 (C-14), 56.2 (C-17), 50.3 (C-9), 46.0 (C-24), 42.5 (C-4), 42.5 (C-13), 40.0 (C-12), 37.4 (C-1), 36.7 (C-10), 36.3 (C-20), 34.1 (C-22), 32.1 (C-7), 31.8 (C-8), 29.9 (C-2), 29.3 (C-25), 28.4 (C-16), 26.3 (C-23), 24.5 (C-15), 23.3 (C-28), 21.3 (C-11), 20.0 (C-26), 19.6 (C-19), 19.2 (C-27), 19.0 (C-21), 12.1 (C-18), 12.0 (C-29); 从 ¹H-NMR 谱图化学位移在 0.40~2.35 出现连续的信号峰, 说明可能为甾体化合物的氢谱信号, 即是连接在甾体骨架上的众多亚甲基和次亚甲基信号相互重叠而产生, 其中 δ_{H} 5.35 (1H, d) 为 1 个不饱和的 CH 信号, δ_{H} 3.52 (1H, m) 为含氧碳上的质子信号。以上数据与文献报道基本一致^[33], 故鉴定化合物 **16** 为 β -谷甾醇。

化合物 **17**: 黄色油状 (甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 317 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.10 (1H, dd, J = 12.5, 5.3 Hz, H-1'), 3.89 (1H, m, H-2'), 3.62 (1H, dd, J = 11.9, 3.5 Hz, H-3_a'), 3.52 (1H, m, H-3_b'), 2.29 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-2), 1.57 (2H, m, H-3), 1.04~1.23 (11 $\times$ CH₂, m, H-4~14), 0.83 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 174.3 (-COOR), 70.2 (C-2'), 65.1 (C-1'), 63.4 (C-3'), 34.2 (C-2), 31.9, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 24.9 (C-3~13), 22.7 (C-14), 14.1 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[34], 故鉴定化合物 **17** 为 2,3-二羟丙基十五烷酸酯。

化合物 **18**: 白色固体粉末 (甲醇), ESI-MS 准分子离子峰 m/z 257 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.34 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.26 (24H, m, 12 $\times$ CH₂), 0.88 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-16); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 179.0 (C-1), 34.0 (C-2), 32.1 (C-3), 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2 (C-4~13), 24.9 (C-14), 22.9 (C-15), 14.3 (C-16)。以上数据与文献报道基本一致^[35], 故鉴定化合物 **18** 为棕榈酸。

3.2 鸢尾醛型三萜化合物细胞毒活性评价

采用 MTT 法测定化合物 **1** 和 **2** 对 A549 的细胞毒活性。结果(图 3)显示,化合物 **1** 和 **2** 对 A549 细胞随着浓度增加,细胞存活率明显下降,抑制作用显著增强。与对照组比较,化合物 **1** 在 12.5 $\mu\text{mol/L}$ 浓度时表现出显著的抑制作用,化合物 **2** 在 25 $\mu\text{mol/L}$ 时表现出一定的抑制作用。化合物 **1** 和 **2** 的半数抑制浓度(median inhibition concentration, IC_{50})值分别为 (39.44 ± 3.48) 、 (55.74 ± 3.34) $\mu\text{mol/L}$ 。结果表明化合物 **1** 和 **2** 均具有较好的细胞毒活性。

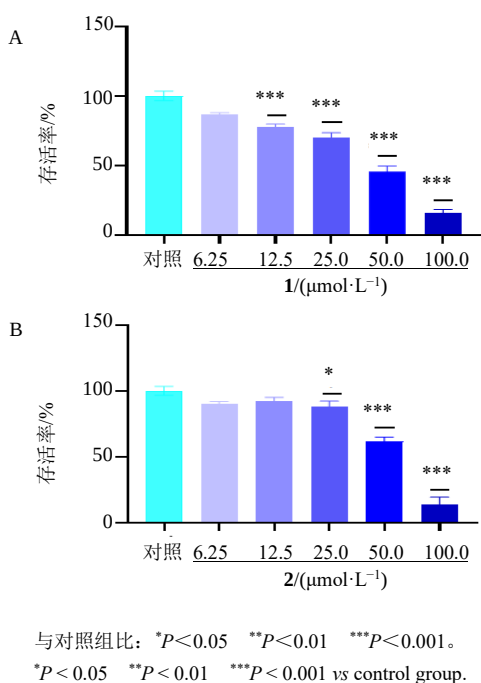


图 3 化合物 **1** (A)、**2** (B) 的 A549 的细胞存活率

Fig. 3 Cell survival of A549 after 48h of different concentrations of compounds **1** (A) and **2** (B)

4 讨论

本研究综合采用多种色谱分离技术及天然产物结构鉴定方法,从川射干干燥根茎的醇提取物中分离得到 18 个化合物,分别为 2 个鸢尾醛型三萜,9 个黄酮及苷类、4 个苯乙酮类,以及 3 个其他类。其中化合物 **1** (16-甲氧基鸢尾醛 16-methoxyisoiridogermental) 为新分离的鸢尾醛型三萜,化合物 **8**、**10**、**11**、**13**、**15** 和 **17** 为首次在该植物中分离鉴定。体外细胞实验结果显示,化合物 **1** 和 **2** 均能较好的抑制 A549 细胞的活力, IC_{50} 值分别为 (39.44 ± 3.48) $\mu\text{mol/L}$ 和 (55.74 ± 3.34) $\mu\text{mol/L}$ 。

近年来,川射干中的鸢尾醛型三萜逐渐受到国内外学者的重视,相继从川射干中获得大量新的鸢

尾醛化合物。据不完全统计,从川射干中共分离约 40 多个鸢尾醛型三萜,其中 13 个单环型^[5,12,36],12 个螺环型^[5,12,37],10 个多环型^[5,10,37],3 个醚类桥环型^[38]。由于这类成分手性中心多、空间结构复杂多变,潜在较多未知的鸢尾醛型三萜成分。本实验从川射干中分离了 2 个鸢尾醛型三萜,其中 1 个为新化合物,细胞毒活性结果显示 2 个鸢尾醛皆对肺癌细胞 A549 具有较好的抑制作用,该研究丰富了川射干中鸢尾醛型三萜的化学成分和药效活性信息。

对分离得到的 2 个鸢尾醛型三萜化合物进行体外细胞实验,结果显示,化合物 **1** 在 12.5 $\mu\text{mol/L}$ 时表现出显著的抑制作用, IC_{50} 值为 (39.44 ± 3.48) $\mu\text{mol/L}$;化合物 **2** 在 25 $\mu\text{mol/L}$ 时表现出一定的抑制作用, IC_{50} 值为 (55.74 ± 3.34) $\mu\text{mol/L}$ 。结果表明化合物 **1** 和 **2** 均具有较好的细胞毒活性。这一实验结果进一步丰富了川射干中鸢尾醛型三萜的化学成分信息,也为该植物的药效物质基础提供科学依据。

川射干作为治疗咽喉肿痛之要药,临床上主要用于治疗呼吸系统疾病,其富含的黄酮成分在现代药理学研究中显示出对慢性呼吸系统疾病的潜在疗效。鸢尾黄素(**3**)能降低 OVA 诱导的哮喘小鼠气道反应性和气道炎症,有效改善哮喘小鼠肺部氧化应激^[39]。鸢尾苷(**6**)通过抑制 TLR4-NF- κ B/NLRP3 信号通路来减轻脂多糖诱导的炎症^[40]。同时,鸢尾黄素(**3**)和鸢尾苷(**6**)均具有清除 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 氧自由基的能力^[41]。鸢尾甲黄素 A(**4**)可以改善由 OVA 诱导的哮喘小鼠气道炎症以及粘液高分泌^[42],抑制 NO 和 IL-6 的产生,发挥抗炎作用^[43]。野鸢尾黄素(**7**)通过灭活丝裂原活化蛋白激酶(MAPK)信号通路来减轻脂多糖诱导的急性肺损伤^[44]。此外,鸢尾黄素(**3**)还表现出抗幽门螺杆菌活性^[45],鸢尾苷(**6**)具有抗结肠癌活性^[46]等。川射干中的黄酮成分还具有显著的抗病毒、解热止痛、镇咳祛痰和保肝作用^[4],对于川射干的药效物质研究及临床转化应用上具有不可忽视的价值。综上所述,从川射干中分离得到的黄酮类成分在新药开发中具有潜在的应用前景,为呼吸系统疾病的治疗提供了新的选择。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 张琳,张妮.川射干的化学及药理研究进展[J].陕西

- 中医学院学报, 2014, 37(5): 91-93.
- [2] 张威, 王鹏, 杨宏志, 等. 基于数据挖掘分析冯毅治疗慢性阻塞性肺疾病临床经验 [J]. 新中医, 2022, 54(18): 164-170.
- [3] 袁崇均, 王筋, 陈帅, 等. 川射干化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(3): 444-446.
- [4] 尹竹君, 陈世龙, 李莉, 等. 川射干的基础研究与临床转化应用 [J]. 世界中医药, 2020, 15(2): 200-207.
- [5] 顾卫卫, 谢国勇, 荆英娜, 等. 鸢尾醛型三萜的分布和生物活性研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2016, 31(1): 122-130.
- [6] Chen X L, Zhang X Q, Geng C G, *et al.* New C₁₆-noriridals and formyl-monocycloiridals from the rhizomes of *Iris pseudoacorus* [J]. *Fitoterapia*, 2018, 124: 160-166.
- [7] Li J Y, Ni G, Liu Y F, *et al.* Seconoriridone A: A C₁₆-seconoriridal derivative with a 5/5/7 tricyclic skeleton from *Belamcanda chinensis* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2019, 60(13): 900-905.
- [8] Ni G, Li J Y, Yu D Q. Belamchinenin A, an unprecedented tricyclic-fused triterpenoid with cytotoxicity from *Belamcanda chinensis* [J]. *Org Biomol Chem*, 2018, 16(20): 3754-3759.
- [9] Li J Y, Ni G, Liu Y F, *et al.* Iridal-type triterpenoids with a cyclopentane unit from the rhizomes of *Belamcanda chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2019, 82(7): 1759-1767.
- [10] Zhang C L, Liu Y F, Wang Y, *et al.* Polycycloiridals A-D, four iridal-type triterpenoids with an α -terpineol moiety from *iris tectorum* [J]. *Org Lett*, 2015, 17(22): 5686-5689.
- [11] Li J Y, Ni G, Li L, *et al.* New iridal-type triterpenoid derivatives with cytotoxic activities from *Belamcanda chinensis* [J]. *Bioorg Chem*, 2019, 83: 20-28.
- [12] 罗福康. 川射干中鸢尾醛型三萜的分离与鉴定 [D]. 广州: 广州中医药大学, 2019.
- [13] Li J Y, Ni G, Liu Y F, *et al.* New iridal-type triterpenoid analogues with 6/5/6-fused carbon skeleton from the rhizomes of *Belamcanda chinensis* [J]. *Fitoterapia*, 2022, 157: 105040.
- [14] Guo Y P, Yi P, Shi Q Q, *et al.* Cytotoxic compounds from *Belamcanda chinensis* (L.) DC induced apoptosis in triple-negative breast cancer cells [J]. *Molecules*, 2023, 28(12): 4715.
- [15] Song Z J, Xu X M, Deng W L, *et al.* A new dimeric iridal triterpenoid from *Belamcanda chinensis* with significant molluscicide activity [J]. *Org Lett*, 2011, 13(3): 462-465.
- [16] Gao B, Ma Y, Zhang L T, *et al.* Identification and characterization of the chemical components of *Iris tectorum* Maxim. and evaluation of their nitric oxide inhibitory activity [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2021, 35(1): e8959.
- [17] 宋梦新, 闫炳雄, 刘茹欣, 等. 川射干炮制“减毒”的质量标志物变化规律研究 [J]. 中国现代中药, 2024, 26(12): 2082-2091.
- [18] Xiong H, Yang Y F, Guo W H, *et al.* Study on quality difference between *Belamcanda chinensis* (L.) DC and *Iris tectorum* Maxim. based on chemical chromatogram analysis, biological activity evaluation and *in vivo* distribution rule [J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 319(Pt 1): 117091.
- [19] Seki K, Tomihari T, Haga K, *et al.* Iristectorones A-H, spirotriterpene-quinone adducts from *Iris tectorum* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(3): 807-815.
- [20] Lamshöft M, Schmickler H, Marner F. Determination of the absolute configuration of hydroxyiridals by chiroptical and NMR spectroscopic methods [J]. *Eur J Org Chem*, 2003, 2003(4): 727-733.
- [21] 周立鹏, 雒晓卫, 王树楷, 等. 辣木叶乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2024, 59(2): 136-141.
- [22] 邱庆浩, 张志国, 王建华, 等. 川射干中异黄酮类化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(9): 1392-1394.
- [23] 张国刚, 黎琼红, 叶英子博, 等. 桑白皮黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(2): 108-112.
- [24] Li S L, Li S N, Tang Y, *et al.* Ultrafiltration-LC-MS combined with semi-preparative HPLC for the simultaneous screening and isolation of lactate dehydrogenase inhibitors from *Belamcanda chinensis* [J]. *J Sep Sci*, 2016, 39(23): 4533-4543.
- [25] Liu M C, Yang S J, Jin L H, *et al.* Chemical constituents of the ethyl acetate extract of *Belamcanda chinensis* (L.) DC roots and their antitumor activities [J]. *Molecules*, 2012, 17(5): 6156-6169.
- [26] 于健东, 戴忠, 林瑞超. 天山堇菜化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(22): 2916-2917.
- [27] 曹家庆, 孙淑伟, 陈欢, 等. 滇桂艾纳香黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(7): 782-784.
- [28] Huang L, Ma W H, Liu Y Z, *et al.* Iridichotins A-C, three new flavonoid glycosides from the rhizomes of *Iris dichotoma* Pall [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(8): 744-748.
- [29] 战秀俊, 裴洁荣, 范文京, 等. 大血藤乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2022, 45(5): 1114-1118.
- [30] Monthakantirat O, De-Eknamkul W, Umehara K, *et al.* Phenolic constituents of the rhizomes of the Thai medicinal plant *Belamcanda chinensis* with proliferative activity for two breast cancer cell lines [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(3): 361-364.
- [31] 伍实花, 张国刚, 左甜甜, 等. 射干化学成分的分离与

- 鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(10): 796-799.
- [32] 海平, 苏雅乐其其格. 蒙药多叶棘豆化学成分的研究 [J]. 中草药, 2015, 46(21): 3162-3165.
- [33] 张鹏, 包海鹰, 图力古尔. 珊瑚状猴头菌子实体化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2356-2360.
- [34] Sabudak T, Isik E, Oksuz S. Lipid constituents of *Trifolium resupinatum* var. *microcephalum* [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(9): 828-833.
- [35] 王亚楠, 李敏一. 海南角果木中 1 个新的苯丙素类化合物 [J]. 中草药, 2019, 50(3): 541-545.
- [36] Zhang C L, Chen J, Zhao F, *et al.* Iritectol G, a novel iridal-type triterpenoid from *Iris tectorum* displays anti-epileptic activity *in vitro* through inhibition of sodium channels [J]. *Fitoterapia*, 2017, 122: 20-25.
- [37] Zhang C L, Hao Z Y, Liu Y F, *et al.* Polycycloiridals with a cyclopentane ring from *iris tectorum* [J]. *J Nat Prod*, 2017, 80(1): 156-161.
- [38] Zhang C L, Wang Y, Zhao F, *et al.* Rearranged iridal-type triterpenoids from *Iris tectorum* [J]. *Fitoterapia*, 2019, 137: 104193.
- [39] 程雪佳. 鸢尾黄素调控 Sirt1 减轻哮喘小鼠氧化应激抑制气道炎症的机制研究 [D]. 沈阳: 中国医科大学, 2023.
- [40] Niu X F, Song H X, Xiao X, *et al.* Tectoridin alleviates lipopolysaccharide-induced inflammation *via* inhibiting TLR4-NF- κ B/NLRP3 signaling *in vivo* and *in vitro* [J]. *Immunopharmacol Immunotoxicol*, 2022, 44(5): 641-655.
- [41] 秦民坚, 吉文亮, 刘峻, 等. 射干中异黄酮成分清除自由基的作用 [J]. 中草药, 2003, 34(7): 640-641.
- [42] Wuniquemu T, Teng F Z, Qin J J, *et al.* Iristectorigenin A exerts novel protective properties against airway inflammation and mucus hypersecretion in OVA-induced asthmatic mice: Iristectorigenin A ameliorates asthma phenotype [J]. *Phytomedicine*, 2022, 104: 154252.
- [43] 邹桂欣, 孙小玲, 王光函, 等. 鸢尾甲黄素 A 对脂多糖诱导小鼠 RAW264.7 细胞分泌炎症因子的调节作用 [J]. 中国药业, 2017, 26(22): 1-3.
- [44] Liu D, Wang Q, Yuan W, *et al.* Iridigenin attenuates lipopolysaccharide-induced acute lung injury by inactivating the mitogen-activated protein kinase (MAPK) signaling pathway [J]. *Hum Exp Toxicol*, 2023, 42: 9603271231155098.
- [45] Abdel-Baki P M, El-Sherei M M, Khaleel A E, *et al.* Iridigenin, a novel lead from *Iris confusa* for management of *Helicobacter pylori* infection with selective COX-2 and HpIMPDH inhibitory potential [J]. *Sci Rep*, 2022, 12(1): 11457.
- [46] Xiong L F, Guo W H, Yang Y, *et al.* Tectoridin inhibits the progression of colon cancer through downregulating PKC/p38 MAPK pathway [J]. *Mol Cell Biochem*, 2021, 476(7): 2729-2738.

[责任编辑 王文倩]