

川射干叶的化学成分研究^Δ

罗 森*,袁崇均,陈 帅,陈 维,吴 燕,王 笏(四川省中医药科学院,成都 610041)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)30-4267-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.30.29

摘 要 目的:研究川射干叶的化学成分。方法:采用70%乙醇提取,硅胶柱层析及Sephadex LH-20色谱、薄层色谱对川射干叶的化学成分进行分离纯化,根据理化性质和波谱数据分析鉴定化合物结构。结果:从川射干叶中分离得到12个化合物,分别为5,7,4'-三羟基-6-甲氧基黄酮(1)、金合欢素-7-O-β-D-葡萄糖苷(2)、5-羟基-4',7-二甲氧基异黄酮(3)、射干苷(4)、射干苷元(5)、野鸢尾苷(6)、二甲基射干苷元(7)、染料木素(8)、原儿茶酸(9)、异鼠李素-7-O-β-D-葡萄糖苷(10)、胡萝卜苷(11)、十四酸(12)。结论:化合物1、2、3均为首次从该属植物中分离得到,该研究为川射干叶质量评价奠定了一定基础。

关键词 川射干叶;化学成分;结构鉴定

Study on the Chemical Compositions of the Leaves of *Iris tectorum*

LUO Sen, YUAN Congjun, CHEN Shuai, CHEN Chu, WU Yan, WANG Jia (Sichuan Academy of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the chemical compositions of the leaves of *Iris tectorum*. METHODS: Using 70% ethanol for extracting, silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 chromatography and thin-layer chromatography were used to isolate and purify the chemical compositions of the leaves of *I. tectorum*, the compound structures were analyzed and identified according to the physicochemical properties and spectral data. RESULTS: 12 compounds were isolated from the leaves of *I. tectorum*, namely 5,7,4'-trihydroxy-6-methoxy isoflavone (1), tiliamin-7-O-β-D-glucopyranoside (2), 5-hydroxy-4',7-dimethoxy-isoflavone (3), tectoridin (4), tectorigenin (5), iridin (6), dimethyl tectorigenin (7), genistein (8), protocatechuic acid (9), isorhamnetin-7-O-β-D-glucoside (10), daucosterol (11), tetradecanoic acid (12). CONCLUSIONS: Compounds 1, 2, 3 are isolated from the plants of the genus for the first time, and the study has laid the foundation for the quality evaluation of *I. tectorum*.

KEYWORDS Leaves of *Iris tectorum*; Chemical composition; Structure identification

川射干为鸢尾科植物鸢尾 *Iris tectorum* Maxim. 的干燥根茎,具有清热解毒、祛痰、利咽的功效,用于热毒痰火郁结、咽喉肿痛、痰涎壅盛、咳嗽气喘^[1],主产于四川、重庆、贵州、云南、广西等省市,富含总黄酮成分且提取物有很强的药理作用^[2]。我院以川射干研制的五类新药“川射干黄酮胶囊”已获新药证书(批准号:国药证字 Z20140006),为充分利用川射干这一植物资源,发现川射干植物新的药用部位,本课题组对川射干叶化学成分进行了系统研究,其70%乙醇提取物经石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取后,乙酸乙酯部分经硅胶柱层析、Sephadex LH-20柱等反复分离纯化,得到12个单体化合物,分别是:5,7,4'-三羟基-6-甲氧基黄酮(5-7-4'-Trihydroxyl-6-methoxy isoflavone, 1)、金合欢素-7-O-β-D-葡萄糖苷(Tilianin-7-O-β-D-glucopyranoside, 2)、5-羟基-4',7-二甲氧基异黄酮(5-Hydroxyl-4',7-dimethoxy-isoflavone, 3)、射干苷(Tectoridin, 4)、射干苷元(Tectorigenin, 5)、野鸢尾苷(Iridin, 6)、二甲基射干苷元(Dimethyl tectorigenin, 7)、染料木素(Genistein, 8)、原儿茶酸(Protocatechuic acid, 9)、异鼠李素-7-O-β-D-葡萄糖苷(Isorhamnetin-7-O-β-D-glucoside, 10)、胡萝卜苷(Daucosterol, 11)、十四酸(Tetradecanoic acid, 12)。

1 材料

1.1 仪器

Δ 基金项目:四川省公益性科研院所基本科研项目(No.A-2014N-3)

* 助理研究员。研究方向:中药学。电话:028-85237395。
E-mail: mnmls@163.com

AV II 型 400 M 核磁共振仪(瑞士 Burkcr 公司);TSQ Quantum Ultra 型液相色谱-质谱联用(LC-MS)仪(美国 Thermo Scientific 公司);UV759S 型紫外分光光度计、TG328A 型分析天平(上海精密科学仪器有限公司);FTIR 8300 型红外检测仪(日本 Shimadzu 公司);RE-5205、RE-52-99 型旋转蒸发仪(上海亚荣仪器厂);SHB-III S 型循环真空泵(郑州长城科工贸有限公司)。

1.2 试剂

柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 H、薄层色谱硅胶 GF254(青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20 柱(美国 Pharmacia 公司);乙醇、乙酸乙酯、石油醚(60~90℃)、正丁醇均为分析纯,水为超纯水。

1.3 药材

川射干叶由本院中药种植与资源所夏燕莉副研究员提供,采自川射干培育基地(四川省成都市双流县),经鉴定为真品,标本存于本院。

2 方法与结果

2.1 提取与分离

取干燥的川射干叶 10 kg,粉碎成粗粉,用 6 倍 70%乙醇回流提取 3 次,每次 1 h,滤过,提取液减压浓缩得浸膏,浸膏依次用石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压浓缩得各部位浸膏:石油醚萃取部位(73 g)、乙酸乙酯萃取部位(207 g)、正丁醇萃取部位(92 g)。

对石油醚萃取部位进行系统分离,经硅胶柱,以石油醚-乙酸乙酯(50:1→10:1)梯度洗脱,得流分适量,流分经薄层色谱鉴别富集浓缩,再经反复硅胶洗脱、分离纯化,得到化合物 9

(24 mg)、12(36 mg)。对乙酸乙酯萃取部位系统分离,经硅胶柱,以石油醚-乙酸乙酯(5:1→0:1)梯度洗脱,得流分适量,流分经薄层色谱鉴别富集浓缩,再经反复硅胶洗脱、Sephadex LH-20柱分离纯化,得到化合物1(19 mg)、3(23 mg)、5(2.7 g)、7(38 mg)、8(47 mg)。对正丁醇萃取部位进行系统分离,经硅胶柱,以石油醚-乙酸乙酯(50:1→10:1)梯度洗脱得流分适量,流分经薄层色谱鉴别富集浓缩,再经反复硅胶洗脱、Sephadex LH-20柱分离纯化,得到化合物2(13 mg)、4(0.8 g)、6(33 mg)、10(23 mg)、11(30 mg)。

2.2 结构鉴定

化合物1:黄色针晶, $C_{16}H_{12}O_6$, mp: 290~292 °C。ESI-MS m/z 301[M+H]⁺; ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 13.05(1H, s, 5-OH), 10.68(1H, brs, 7-OH), 10.33(1H, brs, 4' -OH), 7.93(2H, d, $J=7.0$ Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, d, $J=7.0$ Hz, H-3', 5'), 6.75(1H, s, H-2), 6.60(1H, s, H-8), 3.73(3H, s, 6-OCH₃)。 ¹³C-NMR (400 MHz, DMSO) δ : 163.6(C-2), 102.5(C-3), 182.1(C-4), 152.6(C-5), 131.5(C-6), 157.2(C-7), 94.3(C-8), 152.4(C-9), 104.4(C-10), 121.1(C-1'), 128.4(C-2', 6'), 116.1(C-3', 5'), 161.3(C-4')。与文献[3]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为5,7,4' -三羟基-6-甲氧基黄酮(5-7-4' -Trihydroxyl-6-methoxy isoflavone)。

化合物2:淡黄色粉末, $C_{22}H_{22}O_{10}$, mp: 262~264 °C。ESI-MS m/z 445[M-H]⁻, 283[M-Glu]⁻; ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 12.92(1H, s, 5-OH), 6.72(1H, s, H-3), 8.10(2H, d, $J=8.9$ Hz, H-3', 5'), 7.16(2H, dd, $J=8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.82(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.49(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 3.90(3H, s, 4' -OCH₃), 5.05(1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR (400 MHz, DMSO) δ : 163.5(C-2), 103.9(C-3), 182.0(C-4), 162.1(C-5), 99.6(C-6), 163.1(C-7), 94.7(C-8), 156.6(C-9), 105.4(C-10), 122.5(C-1'), 128.3(C-2', 6'), 114.7(C-3', 5'), 161.3(C-4'), 55.4(4' -OCH₃), 99.7(Glu-1), 73.2(Glu-2), 77.4(Glu-3), 69.6(Glu-4), 76.4(Glu-5), 60.7(Glu-6)。与文献[4]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为金合欢素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(Tilianin-7-*O*- β -D-glucopyranoside)。

化合物3:无色针状结晶, $C_{17}H_{14}O_6$, mp: 268~270 °C。ESI-MS m/z 297[M-H]⁻; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 12.87(1H, s, 5-OH), 7.88(1H, s, H-2), 6.38(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 6.46(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 7.45(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.98(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 3.87(3H, s, 7-OCH₃), 3.84(3H, s, 4' -OCH₃)。 ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 151.5(C-2), 123.2(C-3), 180.1(C-4), 162.2(C-5), 93.5(C-6), 164.6(C-7), 94.3(C-8), 158.8(C-9), 107.6(C-10), 124.7(C-1'), 130.2(C-2', 6'), 114.8(C-3', 5'), 158.9(C-4'), 56.2(7-OCH₃), 55.9(4' -OCH₃)。与文献[5]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为5-羟基-4',7-二甲氧基异黄酮(5-Hydroxyl-4',7-dimethoxy-isoflavone)。

化合物4:白色结晶, $C_{22}H_{22}O_{11}$, mp: 252~254 °C, HCl-Mg反应呈玫瑰红色, AlCl₃反应呈鲜黄色。ESI-MS m/z 461[M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 12.92(1H, s, 5-OH), 9.58(1H, s, 4' -OH), 8.44(1H, s, H-2), 7.39(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.82(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.85(1H, s, H-8), 5.07(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 3.80(3H, s, 6-OCH₃)。与文献[6]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为射干苷(Tectoridin)。

化合物5:浅黄色针晶, $C_{16}H_{12}O_6$, mp: 214~216 °C。

HCl-Mg反应显樱红色。ESI-MS m/z 299[M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 13.09(1H, s, 5-OH), 10.77(1H, s, 7-OH), 9.58(1H, s, 4' -OH), 8.34(1H, s, H-2), 7.37(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.82(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.50(1H, s, H-8), 3.74(3H, s, 6-OCH₃)。与文献[6]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为射干苷元(Tectorigenin)。

化合物6:白色粉末, $C_{24}H_{26}O_{13}$, mp: 211~213 °C。FeCl₃和Molish反应呈阳性。ESI-MS m/z 521[M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 12.91(1H, s, 5-OH), 9.27(1H, s, 3' -OH), 8.49(1H, s, H-2), 6.90(1H, s, H-8), 6.73(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.68(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6'), 5.09(1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1''), 3.79(3H, s, 5' -OCH₃), 3.77(3H, s, 4' -OCH₃), 3.70(3H, s, 6-OCH₃)。与文献[6]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为野鸢尾苷(Iridin)。

化合物7:白色针晶, $C_{18}H_{16}O_6$, mp: 189~191 °C; ESI-MS m/z 521[M-H]⁻; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 12.81(1H, s, 5-OH), 7.89(1H, s, H-2), 7.45(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.98(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.46(1H, s, H-8), 3.95(3H, s, 6-OCH₃), 3.92(3H, s, 7-OCH₃), 3.84(3H, s, 4' -OCH₃)。与文献[7]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为5-羟基-6,7,4' -三甲氧基异黄酮(5-Hydroxy-6,7,4' -trimethoxyisoflavone),即二甲基射干苷元(Dimethyl tectorigenin)。

化合物8:淡黄色针晶, $C_{15}H_{10}O_5$, mp: 265~267 °C; ESI-MS m/z 269[M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 12.92(1H, s, 5-OH), 10.94(1H, s, 7-OH), 9.60(1H, s, 4' -OH), 8.30(1H, s, H-2), 7.35(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.85(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.36(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.23(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)。与文献[7]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为5,7,4' -三羟基异黄酮(5,7,4' -Trihydroxyisoflavone),即染料木素(Geristein)。

化合物9:淡黄色粉末, $C_7H_6O_4$, mp: 199~200 °C。ESI-MS m/z 153[M-H]⁻; ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ : 12.29(1H, s, 1-COOH), 9.65(1H, s, 3-OH), 9.26(1H, s, 4-OH), 7.32(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 7.28(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6), 6.78(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5)。与文献[8]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为原儿茶酸(Protocatechuic acid)。

化合物10:黄色颗粒状结晶, $C_{22}H_{22}O_{12}$, mp: 251~253 °C, ESI-MS m/z 521[M-H]⁻; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.75(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6'), 7.69(1H, d, H-2'), 6.92(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.88(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.47(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 5.03(1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1''), 3.84(3H, s, 3' -OCH₃)。与文献[9]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化合物为异鼠李素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(Isorhamnetin-7-*O*- β -D-glucoside)。

化合物11:白色粉末, $C_{35}H_{60}O_6$, mp: 288~290 °C。Liebmann-Burchard和Molish反应呈阳性。ESI-MS m/z 575[M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 5.32(1H, H-6), 4.25(1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1'), 3.40(1H, m, H-3), 0.95(3H, s, H-19), 0.72~0.93(12H, m, H-21, 26, 27, 29), 0.68(3H, s, H-18)。与文献[10]对照,其波谱数据基本一致,薄层色谱与胡萝卜苷对照品比移值及颜色一致,与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降,可确定该化合物为胡萝卜苷(Daucosterol)。

化合物12:白色粉末, $C_{14}H_{28}O_2$, mp: 54~55 °C。ESI-MS m/z 227[M-H]⁻; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.88(3H, t, $J=7.0$ Hz, 14-CH₃), 1.63(2H, m, β -CH₂), 2.34(2H, t, $J=7.5$ Hz, α -CH₂)。与文献[10]对照,其波谱数据基本一致,可确定该化

雷公藤及其伪品的热分析研究^Δ

刘建群*,余昭芬(江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室,南昌 330004)

中图分类号 R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)30-4269-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.30.30

摘要 目的:为雷公藤的鉴别、炮制及热分解产物研究提供参考。方法:采用热重-微商热重(TG-DTG)和差热-微商差热(DTA-DDTA)分析法对3个产地雷公藤及其同属种昆明山海棠、东北雷公藤及其常见伪品藤梨根、野葡萄根进行热谱扫描分析,测定7批药材及其药渣、浸膏样品的热谱,分析雷公藤药材与药渣样品热谱的差谱。结果:7批药材的TG-DTG和DTA-DDTA热谱基本相似,并与本身药渣热谱基本相似。3个产地雷公藤及其同属种昆明山海棠浸膏的DTG曲线均呈(299±3)℃单一主峰,且强度相似,而东北雷公藤及伪品藤梨根和野葡萄根DTG曲线呈多个峰,且(299±3)℃不为主峰。结论:药材热谱不能区分雷公藤及其伪品;浸膏DTG曲线特征可区分雷公藤及其伪品;雷公藤的适宜煨法炮制温度为200~380℃。该研究结果可为雷公藤的鉴别、炮制及热分解产物研究提供一定参考。

关键词 雷公藤;伪品;热分析;鉴别;炮制

Study on Thermal Analysis of *Tripterygium wilfordii* and Its Counterfeits

LIU Jianqun, YU Zhaofen (Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To provide reference for the identification, processing, processing technology and research for thermal decomposition products. METHODS: Thermogravimetry - derivative thermogravimetry (TG-DTG) and differential thermal-derivative differential thermal (DTA-DDTA) analysis were conducted to scan thermal spectrum of tripterygium from 3 places and *T. hypoglaucom*, *T. regelii*, common counterfeits *Actinidia arguta* and *Vitis quinquangularis*, determine 7 medicinal materials, its dregs and extractum, and analyze differential spectrum of *T. wilfordii* and dregs. RESULTS: The TG-DTG and DTA-DDTA thermal spectrum were not only basically similar to each other but also to their dregs. There was a singlet main characteristics peak at about (299±3)℃ only in the DTG curves of extracts of tripterygium from 3 places and *T. hypoglaucom* extractum with similar intensity, while *T. regelii*, counterfeits *A. arguta* and *V. quinquangularis* showed multiple peaks, and (299±3)℃ was not the main peak. CONCLUSIONS: The thermal spectrum can not distinguish tripterygium and its counterfeits; extractum DTG curves can do it; suitable processing temperature of tripterygium was 200-380℃. The study can provide reference for the identification, processing, processing technology and research for thermal decomposition products.

KEYWORDS *Tripterygium wilfordii*; Counterfeit; Thermal analysis; Identification; Processing

合物为十四酸(Tetradecanoic acid)。

3 讨论

2015年版《中国药典》(一部)上规定川射干全年均可采挖,而实际上药农一般均在9~11月份采挖,取其根茎,保留侧芽以留作种苗。此时的川射干叶还未倒苗枯萎,采摘叶也不会影响根茎的生长,这就为综合利用川射干这一药材资源提供了便利。

本研究从川射干叶中分离得到12个化合物,其中化合物1、2、3均为首次从该属植物中分离得到。笔者所在课题组对川射干进行了近20年的研究,大量的研究基础,在化合物4~12的结构鉴定时,根据以前的波谱研究结果,只对¹H谱进行了印证,省略了¹³C谱。以上的研究作为川射干叶质量评价奠定了一定基础。

参考文献

[1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:41-42.
[2] 王箭,袁崇均,游宇光.HPLC法测定川射干中鸢尾黄酮

苷的含量[J].中国药房,2008,19(6):440.
[3] Liu YL, Mabry TJ. Flavonoids from *Artemisia frigida*[J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(6):1 389.
[4] 刘金旗,沈其权,刘劲松.贡菊化学成分的研究[J].中国中药杂志,2001,26(8):547.
[5] Talukdar AC, Jain N, Krishnamurty HG, et al. Anisoflavone from *Myristica malabarica*[J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(1):155.
[6] 袁崇均,王箭,陈帅.川射干化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2008,20(3):444.
[7] 吉文亮,秦民坚,王峥涛.射干的化学成分研究(Ⅰ)[J].中国药科大学学报,2001,32(3):197.
[8] 马雨涵,林彬彬,刘慧.鸢尾叶的化学成分[J].植物资源与环境学报,2011,20(4):88.
[9] 贾忠建,朱广军,王继和.唐古特白刺黄酮类化合物的研究[J].植物学报,1989,31(3):241.
[10] 张正付,边宝林,杨健.茉莉根化学成分的研究[J].中国中药杂志,2004,29(3):237.

(收稿日期:2016-01-18 修回日期:2016-03-08)
(编辑:张 静)

Δ 基金项目:江西省自然科学基金资助项目(No.20151BAB205075)
* 教授,博士。研究方向:中药药效物质基础及质量评价。电话:0791-87119027。E-mail:liu5308@sina.com