

# 蝴蝶花的化学成分研究

史国茹, 王欣, 刘彦飞, 陈若芸, 于德泉\*

中国医学科学院北京协和医学院药物研究所 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

**摘要:** 对鸢尾科鸢尾属植物蝴蝶花全草进行化学成分和生物活性研究。通过正相硅胶、Sephadex LH-20 以及反相 HPLC 柱等等色谱方法对蝴蝶花的化学成分进行分离纯化, 应用谱学技术鉴定化合物的结构。从蝴蝶花 95% 乙醇提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为: (+)-(7*S*, 8*R*, 7'*E*)-4-hydroxy-3, 5'-dimethoxy-4', 7-epoxy-8, 3'-neolign-7'-ene-9, 9'-diol 9'-ethyl ether (**1**)、丁香脂素 (**2**)、*erythro*-guaiacylglycerol- $\beta$ -*O*-4'-coniferylether (**3**)、*threo*-guaiacylglycerol- $\beta$ -*O*-4'-coniferylether (**4**)、4-*O*- $\beta$ -d-(6-*O*-vanilloylglucopyranosyl) vanillic acid (**5**)、4-[6-*O*-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxybenzoyl)- $\beta$ -d-glucopyranosyloxy]-3-methoxybenzoic acid (**6**)、藏黄连新苷 B (**7**)、belalloside B (**8**)、藏黄连新苷 A (**9**)、茶叶花宁 (**10**)、sakuranetin (**11**)、鼠李柠檬素 (**12**)、鸢尾甲黄素 B (**13**)、染料木素 (**14**)、5, 7, 4'-三羟基-6, 8-二甲氧基异黄酮 (**15**)、野鸢尾苷元 (**16**)、8-羟基鸢尾苷元 (**17**)、3'-*O*-methylorobol (**18**)。其中, 化合物 **1**~**18** 均为首次从该种植物中分离得到。化合物 **1**, **2**, **5**, **6**, **15** 为首次从该属植物中分离得到。对所分离得到的化合物进行了保肝、抗炎、抗氧化等体外药理活性筛选。

**关键词:** 蝴蝶花; 化学成分; 肝保护; 抗炎; 抗氧化

中图分类号: R932

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.3.010

## Chemical Constituents of *Iris japonica*

SHI Guo-ru<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, LIU Yan-fei<sup>1</sup>, CHEN Ruo-yun<sup>1</sup>, YU De-quan<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Bioactive Substances and Functions of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

**Abstract:** The whole plant of *Iris japonica* Thunb (Iridaceae) were investigated on their chemical constituents and bioactivities, eighteen compounds were isolated from an ethanolic extract from the whole plants of *I. japonica* by a combination of various chromatographic techniques including column chromatography over silica gel and Sephadex LH-20 and reversed-phase HPLC. Their structures were determined by spectroscopic analysis including MS and NMR data. These compounds were identified as (+)-(7*S*, 8*R*, 7'*E*)-4-hydroxy-3, 5'-dimethoxy-4', 7-epoxy-8, 3'-neolign-7'-ene-9, 9'-diol 9'-ethyl ether (**1**), syringaresinol (**2**), *erythro*-guaiacylglycerol- $\beta$ -*O*-4'-coniferylether (**3**), *threo*-guaiacylglycerol- $\beta$ -*O*-4'-coniferylether (**4**), 4-*O*- $\beta$ -d-(6-*O*-vanilloylglucopyranosyl) vanillic acid (**5**), 4-[6-*O*-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxybenzoyl)- $\beta$ -d-glucopyranosyloxy]-3-methoxybenzoic acid (**6**), scroneoside B (**7**), belalloside B (**8**), scroneoside A (**9**), apocynin (**10**), 7-*O*-methylnaringenin (sakuranetin) (**11**), rhamnointrin (**12**), iristectorigenin B (**13**), genistein (**14**), 5, 7, 4'-trihydroxy-6, 8-dimethoxyisoflavone (**15**), irigenin (**16**), 8-hydroxytetrigenin (**17**), 3'-*O*-methylorobol (**18**). Compounds **1**-**18** were obtained from this plant for the first time. Compounds **1**, **2**, **5**, **6**, **15** were obtained from this genus for the first time. The isolated compounds were screened for hepatoprotective, anti-inflammatory, antioxidant activities.

**Key words:** *Iris japonica*; chemical constituent; hepatoprotective; anti-inflammatory; antioxidant

蝴蝶花 *Iris japonica* Thunb 为鸢尾科 (Iridaceae) 鸢尾属 (*Iris*) 植物, 主要分布在西南地区云南、贵州等地, 为民间用药, 主要用于跌打损伤、泻下通便<sup>[1]</sup>。前期的研究报道称, 从蝴蝶花中分离得到了

异黄酮、鸢尾三萜和茶叶花宁类化合物<sup>[2-4]</sup>。为进一步丰富该植物中化学成分的结构类型, 本实验对蝴蝶花的乙醇提取物进行了化学成分研究。采用聚酰胺、硅胶柱色谱、结合凝胶 LH20 层析和反相 HPLC 柱色谱等技术对乙醇提取物进行了较系统的化学成分研究, 共分离鉴定了 18 个化合物, 分别为 (+)-(7*S*, 8*R*, 7'*E*)-4-hydroxy-3, 5'-dimethoxy-4', 7-epoxy-8, 3'-neolign-7'-ene-9, 9'-diol 9'-ethyl ether (**1**)、丁香

收稿日期: 2016-12-02 接受日期: 2017-01-16

基金项目: 中国医学科学院医学与健康科技创新工程经费资助 (2016-12M-1-010)

\* 通讯作者 Tel: 86-10-63165224; E-mail: dqyu@imm.ac.cn

脂素(2)、*erythro-guaiacylglycerol-β-O-4'-coniferylether*(3)、*threo-guaiacylglycerol-β-O-4'-coniferylether*(4)、4-*O-β-d*-(6-*O*-vanilloylglucopyranosyl) vanillic acid(5)、4-[6-*O*-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoyl)-β-d-glucopyranosyloxy]-3-methoxybenzoic acid(6)、藏黄连新苷B(7)、belalloside B(8)、藏黄连新苷A(9)、茶叶花宁(10)、sakuranetin(11)、鼠李柠檬素(12)、鸢尾甲黄素B(13)、染料木素(14)、5,7,4'-三羟基-6,8-二甲氧基异黄酮(15)、野鸢尾昔元(16)、8-羟基鸢尾昔元(17)、3'-*O*-methylorobol(18)。其中,化合物1~18均为首次从该种植物中分离得到。化合物1、2、5、6、15为首次从该属植物中分离得到。经过体外药理活性筛选发现,化合物1对APAP引起肝细胞损伤有保护作用;化合物1、11、12有抗炎活性;化合物9、13、15、17具有抗氧化活性。

## 1 仪器与材料

Mercury-400、BRUKER AV500-III和AV600 II-IHD核磁共振仪(瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司);HP1100系列LC/MSD Trap-SL型质谱仪(安捷伦公司);高效液相色谱仪(Lumtech公司),配Alltech 500 ELSD和UV K-2501型检测器;反相色谱硅胶RP18(40~60 μm, Merck公司);薄层色谱硅胶GF<sub>254</sub>及柱色谱硅胶(200~300目,青岛海洋化工厂);葡聚糖凝胶Sephadex LH-20(Pharmacia公司);YMC C-18(250×20 mm, 5 μm, YMC公司)。

蝴蝶花于2014年5月采自云南省,由中国医学科学院药物研究所马林副研究员鉴定为鸢尾科鸢尾属植物蝴蝶花*Iris japonica* Thunb,标本(S-2618)保存于本所标本室。

## 2 提取与分离

蝴蝶花25 kg粉碎后用95%乙醇加热回流提取3次,合并提取液,减压浓缩得浸膏(3 kg),依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取,得乙酸乙酯部位(1.2 kg)和正丁醇部位(750 g)。对乙酸乙酯部位进行聚酰胺柱色谱,得到30%和50%乙醇洗脱部位(330 g)、70%乙醇洗脱部位(360 g)和95%乙醇洗脱部位(280 g)。将30%和50%乙醇洗脱部位(330 g)进行硅胶柱(100~200目,3 kg,14.2 cm×110 cm)色谱分离,用氯仿-甲醇(50:1~0:100)梯度洗脱,洗脱液经薄层色谱检测,合并相似流分,回收溶剂得到6个洗脱部分(Fr. 1~Fr. 6)。Fr. 4(50 g)经ODS色谱

分离,以甲醇-水(30%~90%)梯度洗脱,得到32个组分(Fr. 1-1~Fr. 1-32)。Fr. 1-5、Fr. 1-7、Fr. 1-10、Fr. 1-13和Fr. 1-15经过Sephadex LH-20(90 g, 2.3 cm×180 cm, 甲醇洗脱)柱色谱反复纯化,最后经高效液相制备,得到化合物1(7 mg)、2(8 mg)、3(7 mg)、4(6 mg)、5(2 mg)、6(3 mg)、7(13 mg)、8(10 mg)、9(12 mg)。Fr. 2(80 g)经ODS色谱分离,以甲醇-水(30%~90%)梯度洗脱,得到40个组分(Fr. 1-1~Fr. 1-40)。Fr. 1-3、Fr. 1-9、Fr. 1-12、Fr. 1-17、Fr. 1-23、Fr. 1-26和Fr. 1-33分别经过Sephadex LH-20(90 g, 2.3 cm×180 cm, 甲醇洗脱)柱色谱反复纯化,最后经高效液相制备,得到化合物10(12 g)、11(15 mg)、12(8 mg)、13(5 mg)、14(7 mg)、15(5 mg)、16(8 mg)、17(12 mg)、18(6 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物1 白色无定型粉末;易溶于甲醇,HR-ESI-MS  $m/z$ : 409.1631 [M + Na]<sup>+</sup> (计算值409.1622, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>), 结合NMR推测其分子式为C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, 不饱和度为10。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) δ: 7.00(1H, br. s, H-2), 6.97(1H, br. s, H-6), 6.96(1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'), 6.85(1H, dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.79(1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'), 6.58(1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7), 6.20(1H, td,  $J$  = 16.0, 6.0 Hz, H-8), 5.55(1H, d,  $J$  = 7.1 Hz, H-7'), 4.13(1H, dd,  $J$  = 6.0, 1.5 Hz, H-9), 3.83(2H, m, H-9'), 3.83(6H, s, OCH<sub>3</sub>-5/3'), 3.57(2H, d,  $J$  = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.24(3H, t,  $J$  = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.52(1H, dd,  $J$  = 14.1, 7.1 Hz, H-8'); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz) δ: 149.4(C-4), 149.1(C-3'), 147.5(C-4'), 145.5(C-5), 134.5(C-1'), 134.0(C-7), 132.2(C-1), 130.3(C-3), 124.5(C-8), 119.7(C-6'), 116.5(C-2), 116.1(C-5'), 112.0(C-6), 110.4(C-2'), 89.3(C-7'), 72.4(C-9), 66.5(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 64.8(C-9'), 56.6(OCH<sub>3</sub>-5/3'), 56.3(OCH<sub>3</sub>-5), 55.1(C-8'), 15.4(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。上述数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定为(+)-(7S, 8R, 7'E)-4-hydroxy-3, 5'-dimethoxy-4', 7-epoxy-8, 3'-neolign-7'-ene-9, 9'-diol 9'-ethyl ether。

化合物2 白色无定型粉末;正离子模式(+)-ESI-MS  $m/z$ : 441[M + Na]<sup>+</sup> 结合NMR数据, 推测其分子式为C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>, 不饱和度为10。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 6.58(4H, s, H-2/2'/6/6'),

4.73(4H, d,  $J = 4.3$  Hz, H-7/7'), 4.28, 3.91 (each 2H, m, H-9/9'), 3.90 (12H, s, OCH<sub>3</sub>-3/3'/5/5'), 3.09 (2H, m, H-8/8'); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 147.3 (4C, C-3/3'/5/5'), 134.4 (2C, C-4/4'), 132.2 (2C, C-1/1'), 102.8 (4C, C-2/2'/6/6'), 86.2 (2C, C-7/7'), 71.9 (2C, C-9/9'), 56.5 (4C, OCH<sub>3</sub>-3/3'/5/5'), 54.3 (2C, C-8/8'). 上述数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定为丁香脂素(syringaresinol)。

**化合物 3** 白色无定形粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 399 [M + Na]<sup>+</sup> 结合 NMR 数据, 推测其分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>, 不饱和度为 9。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 6.99 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2), 6.97 (1H, br. s, H-2'), 6.84 (2H, m, H-5'/6'), 6.80 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, H-6), 6.70 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 6.48 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7'), 6.21 (1H, td,  $J = 15.9, 5.8$  Hz, H-8'), 4.80 (1H, d,  $J = 5.7$  Hz, H-7), 4.33 (1H, m, H-8), 4.17 (1H, dd,  $J = 5.8, 1.4$  Hz, H-9'), 3.82 (1H, m, H-9a), 3.74 (1H, dd,  $J = 11.9, 3.6$  Hz, H-9b), 3.77 (6H, s, OCH<sub>3</sub>-3/3'); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 151.9 (C-3'), 148.9 (C-4'), 148.7 (C-3), 147.0 (C-4), 134.0 (C-1), 133.0 (C-1'), 131.4 (C-8'), 128.4 (C-7'), 121.0 (C-6), 120.6 (C-6'), 118.8 (C-5'), 115.6 (C-5), 111.8 (C-2), 111.3 (C-2'), 86.2 (C-8), 74.1 (C-7), 63.8 (C-9'), 62.2 (C-9), 56.5 (OCH<sub>3</sub>-3'), 56.3 (OCH<sub>3</sub>-3)。上述数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定为 *erythro*-guaiacylglycerol- $\beta$ -O-4'-coniferylether。

**化合物 4** 白色无定形粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 399 [M + Na]<sup>+</sup> 结合 NMR 数据, 推测其分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>, 不饱和度为 9。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 7.03 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 7.00 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.97 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.88 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.9$  Hz, H-6'), 6.83 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, H-6), 6.73 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.51 (1H, br. d,  $J = 15.9$  Hz, H-7'), 6.24 (1H, td,  $J = 15.9, 5.8$  Hz, H-8'), 4.85 (1H, m, H-7), 4.26 (1H, m, H-8), 4.18 (2H, br. d,  $J = 5.8$  Hz, H-9'), 3.85 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3'), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 3.70 (1H, dd,  $J = 12.0, 4.1$  Hz, H-9a), 3.44 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.4$  Hz, H-9b); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz)  $\delta$ : 151.7 (C-3'), 149.2 (C-3), 148.8 (C-4'), 147.2 (C-4), 133.7 (C-1), 133.1 (C-1'), 131.4 (C-8), 128.6 (C-7'), 120.8 (C-6'),

120.7 (C-6), 118.7 (C-5'), 115.8 (C-5), 111.7 (C-2'), 111.2 (C-2), 87.1 (C-8), 74.0 (C-7), 63.7 (C-9'), 61.9 (C-9), 56.5 (OCH<sub>3</sub>-3'), 56.3 (OCH<sub>3</sub>-3)。上述数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定为 *threo*-guaiacylglycerol- $\beta$ -O-4'-coniferylether。

**化合物 5** 白色无定形粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 503 [M + Na]<sup>+</sup> 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 7.48 (1H, s, H-2), 7.47 (1H, br. d,  $J = 8.2$  Hz, H-6''), 7.41 (1H, s, H-2''), 7.40 (1H, br. d,  $J = 8.4$  Hz, H-6), 7.16 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.89 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5''), 5.11 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, glc-H-1), 3.25 ~ 5.00 (4H, m, H-2' ~ 5'), 4.58 (1H, br. d,  $J = 11.8$  Hz, glc-H-6a), 4.14 (1H, dd,  $J = 11.8, 7.7$  Hz, glc-H-6b), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 3.78 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3''); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 174.8 (C-7), 165.9 (C-7''), 152.3 (C-4), 149.8 (C-3), 148.7 (C-4''), 147.9 (C-3''), 130.1 (C-1), 124.0 (C-1''), 122.8 (C-6''), 120.8 (C-6), 115.6 (C-5''), 114.5 (C-5), 113.2 (C-2), 113.1 (C-2''), 99.6 (C-1'), 73.5 (C-2'), 77.1 (C-3'), 70.5 (C-4'), 74.4 (C-5'), 64.4 (C-6'), 56.1 (OCH<sub>3</sub>-3), 55.9 (OCH<sub>3</sub>-3'')。上述数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定为 4-O- $\beta$ -d-(6-O-vanilloylglucopyranosyl) vanillic acid。

**化合物 6** 白色无定形粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 533 [M + Na]<sup>+</sup> 结合 NMR 数据, 推测其分子式为 C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>13</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 7.47 (1H, s, H-2), 7.27 (1H, m, H-6), 7.20 (1H, br. s, H-2''), 7.20 (1H, br. s, H-6''), 7.17 (1H, m, H-5), 5.11 (1H, d,  $J = 6.3$  Hz, glc-H-1), 3.25 ~ 5.00 (4H, m, H-2' ~ 5'), 4.62 (1H, br. d,  $J = 11.3$  Hz, glc-H-6a), 4.16 (1H, dd,  $J = 11.3, 7.7$  Hz, glc-H-6b), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 3.78 (6H, s, OCH<sub>3</sub>-3''/5''); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 174.8 (C-7), 165.9 (C-7''), 149.9 (C-4), 148.6 (C-3), 148.0 (C-4''), 130.1 (C-1), 130.1 (C-3''/5'), 122.8 (C-1''), 119.6 (C-6), 114.2 (C-5), 113.2 (C-2), 107.5 (C-2''/6''), 99.7 (C-1'), 73.5 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.6 (C-4'), 74.4 (C-5'), 64.4 (C-6'), 56.6 (OCH<sub>3</sub>-3''/5'), 55.9 (OCH<sub>3</sub>-3)。上述数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定为 4-[6-O-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoyl)- $\beta$ -d-glucopyranosyl] vanillic acid。

pyranosyloxy]-3-methoxybenzoic acid。

**化合物 7** 白色无定形粉末;正离子模式(+)  
ESI-MS  $m/z$ :501 [M + Na]<sup>+</sup> 结合 NMR 数据,推测  
其分子式为 C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.49 (1H, br. d, *J* = 8.3  
Hz, H-6), 7.46 (1H, s, H-2), 7.44 (1H, s, H-2''),  
7.29 (1H, br. d, *J* = 8.5 Hz, H-6''), 7.15 (1H, d, *J*  
= 8.3 Hz, H-5), 6.91 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5''),  
5.14 (1H, d, *J* = 5.8 Hz, glc-H-1), 3.25 ~ 5.00  
(4H, m, H-2' ~ 5'), 4.58 (1H, br. d, *J* = 11.6 Hz,  
glc-H-6a), 4.23 (1H, dd, *J* = 11.6, 8.0 Hz, glc-H-  
6b), 3.84 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3''),  
2.47 (3H, s, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz) δ:  
196.8 (C-7), 165.8 (C-7''), 150.7 (C-4), 149.0 (C-  
3), 149.0 (C-4''), 147.8 (C-3''), 131.2 (C-1),  
124.1 (C-1''), 122.7 (C-6), 122.7 (C-6''), 115.6  
(C-5''), 114.5 (C-5), 113.2 (C-2''), 111.2 (C-2),  
99.4 (C-1'), 73.4 (C-2'), 77.1 (C-3'), 70.6 (C-4'),  
74.3 (C-5'), 64.2 (C-6'), 56.1 (OCH<sub>3</sub>-3), 56.0  
(OCH<sub>3</sub>-3''), 26.7 (CH<sub>3</sub>)。上述数据与文献报道一  
致<sup>[10]</sup>, 故鉴定为藏黄连新苷 B (scroneoside B)。

**化合物 8** 白色无定形粉末;正离子模式(+)  
ESI-MS  $m/z$ :471 [M + Na]<sup>+</sup> 结合 NMR 数据,确定  
其分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.76 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-  
2''/6''), 7.40 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2), 7.22 (1H,  
dd, *J* = 8.5, 1.9 Hz, H-6), 7.02 (1H, d, *J* = 8.5 Hz,  
H-5), 6.75 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3''/5''), 5.00  
(1H, d, *J* = 7.3 Hz, glc-H-1), 3.25 ~ 5.00 (4H, m,  
H-2' ~ 5'), 4.50 (1H, dd, *J* = 11.8, 1.8 Hz, glc-H-  
6a), 4.23 (1H, dd, *J* = 11.8, 7.8 Hz, glc-H-6b),  
3.76 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 2.40 (3H, s, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz) δ: 197.8 (C-7), 166.3 (C-  
7''), 162.8 (C-4''), 150.6 (C-4), 149.2 (C-3),  
131.6 (C-1), 131.6 (C-2''/6''), 122.8 (C-7), 120.4  
(C-1''), 114.9 (C-3''/5''), 114.8 (C-5), 110.8 (C-  
2), 100.1 (C-1'), 73.3 (C-2'), 76.5 (C-3'), 70.6 (C-  
4'), 74.3 (C-5'), 63.4 (C-6'), 55.2 (OCH<sub>3</sub>-3), 25.0  
(CH<sub>3</sub>)。上述数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定为  
belalloside B。

**化合物 9** 白色无定形粉末。正离子模式(+)  
ESI-MS  $m/z$ :527 [M + Na]<sup>+</sup> 结合 NMR 数据,推测  
其分子式为 C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>, 不饱和度为 12。<sup>1</sup>H NMR

(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz) δ: 7.53 (H, d, *J* = 16.0 Hz, H-  
7''), 7.46 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2), 7.44 (1H, m,  
H-6), 7.33 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2''), 7.16 (1H, d,  
*J* = 8.4 Hz, H-5), 7.10 (1H, dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz,  
H-6''), 6.79 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5''), 6.47 (H,  
d, *J* = 16.0 Hz, H-8''), 5.11 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, glc-  
H-1), 3.25 ~ 5.00 (4H, m, H-2' ~ 5'), 4.38 (1H,  
br. d, *J* = 12.0 Hz, glc-H-6a), 4.22 (1H, dd, *J* =  
12.0, 7.1 Hz, glc-H-6b), 3.82 (6H, s, OCH<sub>3</sub>-3/3''),  
2.35 (3H, s, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz) δ:  
196.7 (C-7), 166.8 (C-9''), 150.7 (C-4), 149.9 (C-  
4''), 148.5 (C-3), 148.5 (C-3''), 145.6 (C-7''),  
131.2 (C-1), 126.0 (C-1''), 123.8 (C-6''), 123.0  
(C-6), 115.9 (C-5''), 114.6 (C-5), 114.6 (C-8''),  
111.2 (C-2), 111.2 (C-2''), 99.6 (C-1'), 73.4 (C-  
2'), 77.1 (C-3'), 70.3 (C-4'), 74.3 (C-5'), 63.6 (C-  
6'), 56.1 (OCH<sub>3</sub>-3), 56.0 (OCH<sub>3</sub>-3''), 26.5 (CH<sub>3</sub>)。  
上述数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定为藏黄连新苷  
A (scroneoside A)。

**化合物 10** 白色无定形粉末;正离子模式(+)  
ESI-MS  $m/z$ :189 [M + Na]<sup>+</sup> 结合 NMR 数据,推测  
其分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, 不饱和度为 5。<sup>1</sup>H NMR (DM-  
SO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.52 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-6),  
7.51 (1H, s, H-2), 6.93 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5),  
3.92 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 2.54 (3H, s, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz) δ: 197.2 (C-7), 150.6 (C-4),  
146.8 (C-3), 130.1 (C-1), 124.1 (C-6), 114.0 (C-  
5), 109.9 (C-2), 56.1 (OCH<sub>3</sub>-3), 26.2 (CH<sub>3</sub>)。上述  
数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定为茶叶花宁 (apoc-  
ynin)。

**化合物 11** 黄色粉末;正离子模式(+)  
ESI-MS  $m/z$ :309 [M + Na]<sup>+</sup>, 结合 NMR 数据,推测其分子  
式为 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, 不饱和度为 10。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  
400 MHz) δ: 12.10 (1H, s, OH-5), 9.59 (1H, s, OH-  
4'), 7.31 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2''/6'), 6.78 (2H, d,  
*J* = 8.4 Hz, H-3'/5'), 6.08 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6),  
6.06 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 5.45 (1H, dd, *J* =  
12.8, 2.5 Hz, H-2), 3.29 (1H, dd, *J* = 17.2, 13.0  
Hz, H-3), 2.70 (1H, dd, *J* = 17.2, 2.8 Hz, H-3),  
3.76 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-7); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125  
MHz) δ: 197.4 (C-4), 167.9 (C-7), 163.7 (C-5),  
163.3 (C-9), 158.3 (C-4'), 129.1 (C-1'), 128.9 (C-  
2'/6'), 115.6 (C-3'/5'), 103.0 (C-10), 95.1 (C-6),

94.2 (C-8), 79.1 (C-2), 56.3 (OCH<sub>3</sub>-7), 42.5 (C-3)。上述数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定为 sakuranetin。

**化合物 12** 黄色粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 323 [M + Na]<sup>+</sup>, 结合 NMR 数据, 推测其分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.06 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2'/6'), 6.91 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3'/5'), 6.71 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.32 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 3.84 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-7); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 176.1 (C-4), 164.9 (C-7), 160.4 (C-5), 159.4 (C-4'), 156.1 (C-9), 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 (OCH<sub>3</sub>-7)。上述数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定为鼠李柠檬素 (rhamnoeitrin)。

**化合物 13** 淡黄色粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 353 [M + Na]<sup>+</sup>, 结合 NMR 数据, 推测其分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 13.03 (1H, s, 5-OH), 8.30 (1H, s, H-2), 7.01 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.93 (1H, m, H-5'), 6.91 (1H, m, H-6'), 6.46 (1H, s, H-8), 3.78 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-6), 3.73 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4'); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 180.8 (C-4), 158.1 (C-7), 154.8 (C-5), 153.7 (C-9), 152.2 (C-2), 148.1 (C-4'), 146.6 (C-4'), 132.0 (C-6), 123.8 (C-1'), 122.1 (C-3), 120.2 (C-6'), 116.8 (C-5'), 112.4 (C-2'), 105.1 (C-10), 94.4 (C-8), 60.4 (OCH<sub>3</sub>-6), 56.1 (OCH<sub>3</sub>-4')。上述数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定为鸢尾甲黄素 B (iristectorigenin B)。

**化合物 14** 淡黄色粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 293 [M + Na]<sup>+</sup>, 结合 NMR 数据, 推测其分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 8.29 (1H, s, H-2), 7.35 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2'/6'), 6.79 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3'/5'), 6.34 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.18 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 180.2 (C-4), 164.3 (C-7), 162.0 (C-5), 157.6 (C-4'), 157.4 (C-9), 153.9 (C-2), 130.2 (C-2'/6'), 122.3 (C-1'), 121.3 (C-3), 115.1 (C-3'/5'), 104.5 (C-10), 99.0 (C-6), 93.7 (C-8)。上述数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定为染料木素 (genistein)。

**化合物 15** 淡黄色粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 353 [M + Na]<sup>+</sup>, 结合 NMR 数据, 推测其分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 12.79 (1H, s, 5-OH), 8.36 (1H, s, H-2), 7.35 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2'/6'), 6.80 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3'/5'), 3.76 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-6), 3.75 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-8); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 181.0 (C-4), 157.9 (C-4'), 154.4 (C-2), 151.1 (C-7), 149.3 (C-9), 146.4 (C-5), 132.2 (C-6), 130.6 (C-2'/6'), 128.2 (C-8), 122.2 (C-3), 121.7 (C-1'), 115.5 (C-3'/5'), 104.2 (C-10), 61.4 (OCH<sub>3</sub>-8), 60.6 (OCH<sub>3</sub>-6)。上述数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定为 5,7,4'-三羟基-6,8-二甲氧基异黄酮 (5,7,4'-trihydroxy-6,8-dimethoxyisoflavone)。

**化合物 16** 淡黄色粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 383 [M + Na]<sup>+</sup>, 结合 NMR 数据, 推测其分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 13.05 (1H, s, 5-OH), 8.40 (1H, s, H-2), 6.71 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2'), 6.64 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-6'), 6.52 (1H, s, H-8), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4'), 3.75 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-5'), 3.70 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-6); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 180.8 (C-4), 158.1 (C-7), 155.3 (C-2), 153.8 (C-5), 153.3 (C-9), 153.1 (C-5'), 150.7 (C-3'), 136.8 (C-4'), 132.0 (C-6), 126.6 (C-1'), 122.2 (C-3), 110.8 (C-2), 105.3 (C-10), 104.9 (C-6'), 94.4 (C-8), 60.4 (OCH<sub>3</sub>-6/5'), 56.3 (OCH<sub>3</sub>-4')。上述数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定为 5,7,3'-三羟基-6,4',5'-三甲氧基异黄酮, 即野鸢尾苷元 (irigenin)。

**化合物 17** 淡黄色粉末; 正离子模式(+) ESI-MS  $m/z$ : 339 [M + Na]<sup>+</sup>, 结合 NMR 数据, 推测其分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, 不饱和度为 11。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 12.51 (1H, s, 5-OH), 8.35 (1H, s, H-2), 7.36 (2H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-2'/6'), 6.80 (2H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-3'/5'), 3.75 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-6); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 181.4 (C-4), 157.8 (C-4'), 154.5 (C-2), 147.5 (C-8), 146.0 (C-5), 142.5 (C-9), 132.0 (C-6), 130.7 (C-2'/6'), 125.8 (C-7), 121.9 (C-1'), 121.9 (C-3), 115.5 (C-3'/5'), 104.1 (C-10), 60.6 (OCH<sub>3</sub>-6)。上述数据与文献报道一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定为 8-羟基鸢尾苷元 (8-hydroxytetrigenin)。

**化合物 18** 为黄色粉末。正离子模式(+)ESI-MS  $m/z$ :323  $[M + Na]^+$ , 结合 NMR 数据, 推测其分子式为  $C_{16}H_{12}O_6$ , 不饱和度为 11。 $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.97 (1H, s, OH-5), 9.19 (1H, s, OH-4'), 8.36 (1H, s, H-2), 7.14 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2'), 6.98 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.9$  Hz, H-6'), 6.83 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 6.40 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.23 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3');  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 180.7 (C-4), 164.8 (C-7), 162.5 (C-5), 158.0 (C-9), 154.7 (C-2), 147.7 (C-4'), 147.2 (C-3'), 122.8 (C-3), 122.2 (C-6'), 121.1 (C-1'), 115.7 (C-5'), 113.8 (C-2'), 104.9 (C-10), 99.5 (C-8), 94.2 (C-6), 60.6 (OCH<sub>3</sub>-3')。上述数据与文献报道一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定为 3'-*O*-methylrobohol。

## 4 药理活性筛选

对化合物 **1** ~ **18** 进行了体外药理活性测试, 抗肝损伤方面, 采用扑热息痛 (APAP) 引起体外肝细胞损伤的保护模型, 测定部分化合物的肝保护活性, APAP 组细胞存活率为 46.47%, MTT 法测得所有送筛化合物在测试浓度下对 HepG2 细胞均无细胞毒作用, 化合物 **1** 在 10  $\mu$ M 浓度下有较明显的保护作用, 细胞存活率为 58.84%, 相同浓度的阳性对照药双环醇的细胞存活率为 59.28%; 对小鼠神经胶质细胞释放炎症因子抑制活性方面, 通过采用 Griess 法测定亚硝酸盐 (NO<sub>2</sub>) 的浓度计算待测样品中 NO 的浓度来评价抗炎活性。在 10  $\mu$ M 浓度下, 以姜黄素 (抑制率为 86.36%) 为阳性对照, 测试结果显示化合物 **1**、**11**、**12** 有一定的抑制作用, 抑制率分别为 59.14%、63.64%、56.82%; 抗氧化方面, 采用 Fe<sup>2+</sup>-半胱氨酸诱导的肝微粒体脂质过氧化模型, 在 10<sup>-4</sup> M 的浓度下以姜黄素 (抑制率为 99.23%) 为阳性对照, 结果显示化合物 **9**、**13**、**15**、**17** 表现一定的抗氧化活性, 抑制率分别为 78.49%、81.16%、80.63%、53.97%。

### 参考文献

- 1 Flora of Chinese Editorial of Committee of Chinese Academy of Sciences (中国科学院植物志编辑委员会). Flora of China (中国植物志); Beijing: Science Press, 1985. Vol 16, 176.
- 2 Minami H, Okubo A, Kodama M, et al. Highly oxygenated isoflavones from *Iris japonica*. *Phytochemistry*, 1996, 41:

- 1219-1221.
- 3 Abe F, Chen RF, Yamauchi T. Iridals from *Belamcanda chinensis* and *Iris japonica*. *Phytochemistry*, 1991, 30: 3379-3382.
- 4 Shi GR, Wang X, Liu YF, et al. Aromatic glycosides from the whole plants of *Iris japonica*. *J Asian Nat Prod Res*, 2016, 18: 921-927.
- 5 Xiong L, Zhu CG, Li YR, et al. Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations. *J Nat Prod*, 2011, 74: 1188-1200.
- 6 Guan HJ (管惠娟), Zhang X (张雪), Tu FJ (屠凤娟), et al. Studies on chemical constituents of *Dendrobium candidum*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2009, 40: 1873-1876.
- 7 Han HY, Wang XH, Wang NL, et al. Lignans isolated from *Campylotropis hirtella* (Franch.) Schindl. decreased prostate specific antigen and androgen receptor expression in LNCaP cells. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 6928-6935.
- 8 Cui CB, Tezuka Y, Yamashita H, et al. Constituents of a fern, *Davallia mariesii* Moore. V. Isolation and structures of davalin, a new tetrameric proanthocyanidin and two new phenolic glycosides. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41: 1491-1497.
- 9 Akihito Y, Yoshihiro M. New glycosides from the rhizomes of *Tacca chancieri*. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55: 273-279.
- 10 Hu HX (胡红侠), Yang PM (杨培明). Studies on chemical constituent of *Picrorhiza scrophulariiflora* Pennell. *Chin J Pharm* (中国医药工业杂志), 2005, 36: 336-339.
- 11 Monthakantirat O, De-Eknankul 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 Nat Prod*, 2005, 68: 361-364.
- 12 Xie ZY (谢智勇), Hu HX (胡红侠), Kong DY (孔德云), et al. Two new compounds from *Picrorhiza scrophulariiflora*. *Chin J Pharm* (中国医药工业杂志), 2007, 38: 221-226.
- 13 Yang YX (杨勇勋), Dong XP (董小萍), et al. Studies on chemical constituents of rhizoma *Iridis tectorum*. *Pharm Clin Chin Materia Med* (中药与临床), 2010, 1(1): 20-22.
- 14 Ibrahim ARS, Galal AM, Ahmed MS, et al. *O*-Demethylation and sulfation of 7-methoxylated flavanones by *Cunninghamella elegans*. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51: 203-206.
- 15 Shang HQ (赏后勤), Qin MJ (秦民坚), Wu JR (吴靳荣). Constituents of rhizomes of *Iris tectorum*. *Chin J Nat Med*, 2007, 5: 312-314.
- 16 Qiu QH (邱庆浩), Zhang ZG (张志国), Wang JH (王建华), et al. Studies on the isoflavonoids of *Iris tectorum*. *J Chin Med Mater* (中药材), 2009, 32: 1392-1394.