

射干化学成分研究

张杰, 曾钺, 常义生, 顾大全, 李佑, 顾正兵* (江苏永健医药科技有限公司, 江苏泰州 225300)

摘要 [目的] 研究射干中化学成分。[方法] 采用硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 等多种方法进行分离纯化, 并根据波谱数据进行结构鉴定。[结果] 从射干中分离得到了 11 个化合物, 除化合物 7 属于双苯吡酮外, 其他化合物均属于异黄酮类。在乙酸乙酯萃取物中分离鉴定了 6 个化合物, 经波谱解析分别鉴定为鸢尾苷元(tectorigenin)、鸢尾甲黄素 A(tectorigenin A)、野鸢尾黄素(irigenin)、鸢尾甲黄素 B(iristectorigenin B)、次野鸢尾黄素(irisflorentin)、白射干素(dichotomitin); 正丁醇萃取物中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为芒果苷(mangiferin)、鸢尾甲苷 A(iristectoridin A)、鸢尾苷(tectoridin)、鸢尾甲苷 B(iristectoridin B)、野鸢尾苷(iridin)。[结论] 该研究结果涵盖了异黄酮和双苯吡酮类成分, 为射干药材进一步开发和利用提供了物质基础。

关键词 射干; 异黄酮; 化学成分

中图分类号 S567 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)24-057-03

Study on Chemical Constituents of *Belamcanda chinensis* (L.) DC.

ZHANG Jie, ZENG Cheng, CHANG Yi-sheng, GU Zheng-bing* et al (Jiangsu Yongjian Pharmaceutical Technology Co. Ltd., Taizhou, Jiangsu 225300)

Abstract [Objective] To study on chemical constituents of *Belamcanda chinensis* (L.) DC. [Methods] The constituents were isolated and purified by silica column chromatography and sephadex LH-20 chromatography, and their structures were identified on the basis of physico-chemical properties and spectroscopic data. [Result] Eleven chemical compounds were obtained from *Belamcanda chinensis* (L.) DC. Six isoflavones were isolated from ETOAC extracted portion, and identified as tectorigenin, tectorigenin A, irigenin, iristectorigenin B, irisflorentin, Dichoto-mitin. One xanthone and four isoflavones were isolated from n-butanol extracted portion, and identified as mangiferin, iristectoridin A, tectoridin, Iristectoridin A, and iridin. [Conclusion] The study results cover the isoflavone and xanthone components, provides the material basis for the development and utilization of *Belamcanda chinensis* (L.) DC.

Key words *Belamcanda chinensis* (L.) DC.; Isoflavone; Chemical composition

射干为鸢尾科植物射干 *Belamcanda chinensis* (L.) DC. 的干燥根茎, 具有清热解暑、消痰、利咽的功效, 用于咽喉肿痛、痰涎壅盛、咳嗽气喘, 为常用中药材^[1]。射干药材中主要有有效成分为异黄酮类成分, 现代研究表明, 此类成分具有抗炎、抗氧化、抗菌、抗病毒、清除自由基及抗癌等重要的药理与药效作用^[2-6]。基于其显著的药理活性, 因此对射干异黄酮类活性成分探究具有重要的研究价值。该试验采用硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 柱层析等多种方法对射干中化学成分进行分离纯化, 并根据波谱数据进行结构鉴定, 为射干药材的进一步开发和利用提供了物质基础。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 研究对象。射干来源于泰州市高港中药饮片有限公司, 产地为湖北, 经嘉兴学院医学院王峻副教授鉴定为 *Belamcanda chinensis* (L.) DC. 的干燥根茎。

1.1.2 主要仪器。核磁共振仪 (Varian INOVA-400 型, TMS 为内标), Sephadex LH-20 (美国 GE 公司), Waters 1525 分析型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司)。

1.1.3 主要试剂。薄层色谱及柱色谱用硅胶 (青岛远洋化工有限公司); 液相用甲醇为色谱纯, 其他试剂均为分析纯。

1.2 方法 取射干药材 10 kg 粉碎后, 过 3 号筛, 用甲醇回流提取 3 次 (每次 10 倍量, 提取 2 h)。合并提取液并减压浓缩得到甲醇提取物, 将甲醇提取物分散于水中成悬浊液, 依

次用乙酸乙酯、正丁醇萃取, 浓缩得到乙酸乙酯部分 (765.3 g) 和正丁醇部分 (543.6 g)。乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱粗分, 用石油醚-乙酸乙酯 (1:0~0:1) 梯度洗脱, 用石油醚-乙酸乙酯 (2:1) 薄层检测, 得到 9 个流分 (Fr. 1~Fr. 9)。其中将 Fr. 7~9 再反复经 Sephadex LH-20 柱层析以及重结晶分离纯化得到化合物 1~6。取正丁醇部分经硅胶柱色谱粗分, 用乙酸乙酯洗脱, 乙酸乙酯-甲醇-水 (25:5:1) 薄层检测, 得到 6 个流分, 各部分再反复经 Sephadex LH-20 柱层析得到化合物 7~11。

2 结果与分析

2.1 化合物 1 白色针晶, 分离得到 107.2 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 13.04 (1H, s, OH-5)、8.29 (1H, s, H-2')、7.37 (2H, d, *J*=8 Hz, H-2', 6')、6.82 (2H, d, *J*=8 Hz, H-3', 5')、6.47 (1H, s, H-8)、3.75 (3H, s, O-CH₃-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 180.5 (C-4)、158.1 (C-5)、131.6 (C-6)、154.0 (C-7)、94.0 (C-8)、153.2 (C-9)、104.7 (C-10)、121.8 (C-1')、130.2 (C-2', 6')、115.1 (C-3', 5')、157.4 (C-4')、60.0 (OCH₃-6)。以上数据与文献[7]一致, 故鉴定化合物 1 为鸢尾苷元 (tectorigenin)。

2.2 化合物 2 白色针晶, 分离得到 62.7 mm。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 13.06 (1H, s, OH-5)、10.75 (1H, s, OH-7)、9.14 (1H, s, OH-3')、8.34 (1H, s, H-2)、6.49 (1H, s, H-8)、6.83 (1H, d, *J*=8 Hz, H-5')、6.94 (1H, dd, *J*=8 Hz, 1.6 Hz, H-6')、6.99 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-2')、3.80 (3H, s, OCH₃-6)、3.75 (3H, s, OC-H₃-4'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 152.7 (C-2)、121.9

作者简介 张杰 (1987-), 男, 湖南宁乡人, 硕士, 从事中药分析和天然药物化学研究。* 通讯作者, 博士后, 从事天然药物化学研究。

收稿日期 2015-06-29

(C-3)、180.6(C-4)、157.5(C-5)、131.4(C-6)、154.3(C-7)、93.9(C-8)、153.3(C-9)、104.9(C-10)、121.7(C-1'), 113.3(C-2'), 146.7(C-3'), 147.3(C-4'), 115.3(C-5'), 121.6(C-6'), 60.0(OCH₃-6)、55.7(OCH₃-4')。以上数据与文献[8]一致,故鉴定化合物 2 为鸢尾甲黄素 A (tectorigenin A)。

2.3 化合物 3 淡黄色针晶,分离得到 413.6 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 13.03 (1H, s, OH-5)、10.77 (1H, s, OH-7)、9.24 (1H, s, OH-3')、8.37 (1H, s, H-2)、6.50 (1H, s, H-8)、6.71 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-2')、6.66 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-6')、3.70 (3H, s, H-2)、3.75 (3H, s, OCH₃-4')、3.79 (3H, s, OCH₃-5')。以上数据与文献[9]一致,故鉴定化合物 3 为野鸢尾黄素 (irigenin)。

2.4 化合物 4 淡黄色针晶,分离得到 260.1 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 13.06 (1H, s, OH-5)、10.75 (1H, s, OH-7)、8.32 (1H, s, H-2)、6.49 (1H, s, H-8)、7.14 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-2')、6.83 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-5')、6.98 (1H, dd, *J* = 8 Hz, H-6')、9.05 (1H, s, OH-4')、3.79 (3H, s, OCH₃-6)、3.75 (3H, s, OCH₃-3');¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 154.3(C-2)、121.7(C-3)、180.5(C-4)、153.3(C-5)、131.4(C-6)、157.5(C-7)、93.9(C-8)、152.7(C-9)、104.9(C-10)、121.8(C-1')、112.0(C-2')、147.7(C-3')、146.1(C-4')、116.4(C-5')、121.6(C-6')、55.7(OCH₃-6)、59.9(OCH₃-3')。以上数据与文献[8]一致,故鉴定化合物 4 为鸢尾甲黄素 B (iristectorigenin B)。

2.5 化合物 5 白色针晶,分离得到 302.4 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 8.29 (1H, s, H-2)、7.00 (1H, s, H-8)、6.18 (2H, s, OCH₂O)、6.83 (2H, s, H-2', 6')、3.80 (6H, s, OCH₃-2', 6')、3.69 (3H, s, OCH₃-4')、3.91 (3H, s, OCH₃-5)。以上数据与文献[10]一致,故鉴定化合物 5 为次野鸢尾黄素 (irisflorentin)。

2.6 化合物 6 淡黄色针晶,分离得到 124.3 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 12.89 (1H, s, OH-5)、9.26 (1H, s, OH-3')、8.47 (1H, s, H-2)、6.68 (1H, s, H-8)、6.73 (1H, s, H-2')、6.87 (1H, s, H-6')、6.18 (2H, s, OCH₂O)、3.79 (3H, s, OCH₃-4')、3.70 (3H, s, OCH₃-5')。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 155.2(C-2)、122.1(C-3)、180.6(C-4)、154.0(C-5)、129.7(C-6)、141.4(C-7)、89.6(C-8)、150.3(C-9)、107.4(C-10)、125.8(C-1')、110.4(C-2')、150.3(C-3')、136.5(C-4')、153.0(C-5')、104.6(C-6')、103.0(OCH₂O)、60.0(OCH₃-4')、55.8(OCH₃-5')。以上数据与文献[11]一致,故鉴定化合物 6 为白射干素 (dichotomitin)。

2.7 化合物 7 淡灰黄色针晶,分离得到 62.4 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 13.75 (1H, s, OH-1)、10.58 (3H, brs, OH-3, 6, 7)、7.33 (1H, s, H-8)、6.80 (1H, s, H-5)、6.36 (1H, s, H-4)、4.57 (1H d, *J* = 7.6 Hz, H-1');

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 179.1(C-9)、164.0(C-3)、161.9(C-1)、156.4(C-4a)、155.3(C-6)、151.2(C-10a)、144.3(C-7)、111.3(C-8a)、107.8(C-8)、107.6(C-2)、102.6(C-5)、101.4(C-9a)、93.5(C-4)、81.6(C-5')、79.1(C-1')、73.3(C-2')、70.8(C-3')、70.4(C-54')、61.6(C-6')。以上数据与文献[12]一致,故鉴定化合物 7 为芒果苷 (mangiferin)。

2.8 化合物 8 黄色粉末,分离得到 114.8 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 12.94 (1H, s, OH-5)、9.16 (1H, s, OH-3')、8.46 (1H, s, H-2)、6.89 (1H, s, H-8)、7.16 (1H, s, H-2')、6.84 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-5')、7.01 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-6')、3.80 (3H, s, OCH₃-6)、3.77 (3H, s, OCH₃-4')、5.09 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, Glc-1)、3.19 ~ 4.62 (葡萄糖上氢质子信号);¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 152.4(C-2)、122.1(C-3)、180.7(C-4)、154.9(C-5)、132.5(C-6)、156.6(C-7)、94.0(C-8)、152.9(C-9)、106.4(C-10)、121.7(C-1')、113.3(C-2')、146.8(C-3')、147.3(C-4')、115.3(C-5')、121.5(C-6')、55.7(OCH₃-4')、60.3(OCH₃-6)、100.1(C-1'')、73.1(C-2'')、76.7(C-3'')、69.6(C-4'')、77.3(C-5'')、60.6(C-6'')。以上数据与文献[13]一致,鉴定化合物 8 为鸢尾甲苷 A (iristectoridin A)。

2.9 化合物 9 白色结晶,分离得到 214.8 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 12.93 (1H, s, OH-5)、9.59 (1H, s, OH-4')、8.44 (1H, s, H-2)、6.89 (1H, s, H-8)、7.40 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-3', 5')、6.83 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-2', 6')、3.77 (3H, s, OCH₃-6)、5.07 (1H, d, *J* = 8 Hz, Glc-1)、3.18 ~ 3.48 (葡萄糖上氢质子信号)。结合化合物 1 以及文献[14]数据进行对比,鉴定化合物 9 为鸢尾苷 (tectoridin)。

2.10 化合物 10 白色粉末,分离得到 132.5 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 12.93 (1H, s, OH-5)、9.06 (1H, s, OH-3')、8.43 (1H, s, H-2)、6.88 (1H, s, H-8)、6.82 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2')、7.01 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.0 Hz, H-6')、7.15 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-5')、3.79 (3H, s, OCH₃-6)、3.77 (3H, s, OCH₃-3')、5.09 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, Glc-1);¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 152.4(C-2)、123.1(C-3)、180.7(C-4)、154.9(C-5)、132.5(C-6)、156.6(C-7)、94.0(C-8)、152.9(C-9)、106.4(C-10)、121.6(C-1')、112.0(C-2')、147.8(C-3')、146.1(C-4')、116.3(C-5')、121.6(C-6')、55.6(OCH₃-4')、60.3(OCH₃-6)、100.1(C-1'')、73.1(C-2'')、77.3(C-3'')、69.6(C-4'')、76.7(C-5'')、60.6(C-6'')。以上数据与文献[15]一致,鉴定化合物 10 为鸢尾甲苷 B (iristectoridin B)。

2.11 化合物 11 白色粉末,分离得到 342.7 mg。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ 分别为 12.93 (1H, s, OH-5)、9.16 (1H, s, OH-3')、8.44 (1H, s, H-2)、6.84 (1H, s, H-8)、3.70 (3H, s, OCH₃-6)、3.75 (3H, s, OCH₃-4')、3.79 (3H, s,

OCH₃-5'), 5.08 (1H, d, *J* = 8 Hz, Glc-1), 3.16 ~ 3.50 (葡萄糖上氢质子信号)。结合化合物 3 以及文献[16]数据进行对比, 鉴定化合物 11 为野鸢尾苷(iridin)。

3 结论

该研究采用硅胶柱层析、Sephadex LH-20 柱层析和重结晶等方法进行分离纯化, 并根据波谱数据进行结构鉴定, 系统分析射干中苷和苷元类的化学成分。结果表明, 在乙酸乙酯萃取物中分离鉴定了 6 个化合物, 经波谱解析分别鉴定为鸢尾苷元(tectorigenin, 1)、鸢尾甲黄素 A(tectorigenin A, 2)、野鸢尾黄素(irigenin, 3)、鸢尾甲黄素 B(irstectorigenin B, 4)、次野鸢尾黄素(irisflorentin, 5)、白射干素(dichotomitin, 6); 正丁醇萃取物中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为芒果苷(mangiferin, 7)、鸢尾甲苷 A(irstectoridin A, 8)、鸢尾苷(tectoridin, 9)、鸢尾甲苷 B(irstectoridin B, 10)、野鸢尾苷(iridin, 11)。可见, 从射干中分离得到了 11 个化合物, 除化合物 7 属于双苯吡酮外, 其他化合物均属于异黄酮类。该研究结果涵盖了异黄酮和双苯吡酮类成分, 为其进一步的研究提供物质基础及对其药用资源开发起到较好的促进作用。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 267-268.

[2] 古文亮, 秦民坚, 王靖涛. 中药射干的化学与药理研究进展[J]. 国外医学(上接第 25 页)

[6] AHMET M D, HANNON G J. RNAi: An ever-growing puzzle[J]. Biochemical Sciences, 2003, 28(4): 196-201.

[7] FIRE A. RNA-triggered gene silencing[J]. Trends Genet, 1999, 15(9): 358-363.

[8] RAVI S K, MARTINEZ-CAMPOS M, ZIPPERLEN P, et al. Effectiveness of specific RNA-mediated interference through ingested double-stranded RNA in *Caenorhabditis elegans*[J]. Genome Biology, 2000, 2(1): 1-10.

[9] PHILLIP A N, PETER W R, FRANCESC C, et al. Ingestion of bacterially expressed double-stranded RNA inhibits gene expression in planarians[J]. PNAS, 2003, 100(1): 861-865.

[10] 颜怀城. RNA 干扰的研究进展[J]. 中国药业, 2006, 15(16): 4-6.

[11] FRASER A G, KAMATH R S. Functional genomic analysis of *C. elegans* chromosome I by systematic RNA interference[J]. Nature, 2000, 408(10): 325-330.

[12] TIMMONS L, COURT D L, FIRE A. Ingestion of bacterially expressed dsRNAs can produce specific and potent genetic interference in *Caenorhabditis elegans*[J]. Gene, 2001, 263(1/2): 103-112.

药·植物药分册, 2000, 15(2): 57-58.

[3] PUAPAIROJ P, NAENGCHOMONG W, KIJJOA A, et al. Cytotoxic activity of lupine-type triterpenes from *Glachidion sphaerogynum* and *Glachidion eriocarpum*[J]. Planta Med, 2004, 70: 1234-1236.

[4] 韩杨, 孔红, 李宜平, 等. 射干的抗病毒实验研究[J]. 中草药, 2004, 35(5): 306-308.

[5] 吴泽芳, 熊朝敏. 射干与鸢尾抗炎作用的比较[J]. 药物分析杂志, 1985, 5(5): 167-168.

[6] 于军, 徐丽华, 王云, 等. 射干和马齿苋对 48 株绿脓杆菌体外抑菌试验的研究[J]. 白求恩医科大学学报, 2001, 27(2): 150-151.

[7] 张良, 张玉奎, 陈艳, 等. 射干叶中异黄酮类化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(1): 69-71.

[8] 杨勇勋, 董小萍. 川射干的化学成分研究[J]. 中药与临床, 2010, 1(1): 20-22.

[9] 邱鹰昆, 高玉白, 徐碧霞, 等. 射干的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(15): 1133-1135.

[10] 李英娜, 张国刚, 毛德双, 等. 射干化学成分的研究[J]. 中南药学, 2007, 5(3): 222-224.

[11] 周立新, 林茂, 赫兰峰. 射干的化学成分研究[J]. 中草药, 1996, 27(1): 8-10.

[12] 胡彦君, 刘荣, 王定勇. 芒果叶的化学成分研究[J]. 亚太传统医药, 2010, 6(2): 18-19.

[13] 黄龙, 杨峻山, 彭勇, 等. 白射干的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(23): 3168-3171.

[14] 李应勤, 陆蕴茹, 魏璐雪. 白射干黄酮类成分的研究[J]. 药学报, 1986, 21(11): 836-841.

[15] 赏后勤, 秦民坚, 吴靳荣. 川射干的化学成分[J]. 中国天然药物, 2007, 5(4): 312-314.

[16] 袁崇均, 玉茹, 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.

[13] CARTHEW R W. Gene silencing by double-stranded RNA[J]. Curr Opin Cell Biol, 2001, 13(2): 244-248.

[14] HAMMOND S M, CAUDY A A. Post-transcriptional gene silencing by double-stranded RNA[J]. Nat Rev Genet, 2001, 2(2): 110-119.

[15] TENLLADO F, MARTINEZ-GARCIA B, VARGAS M, et al. Crude extracts of bacterially expressed dsRNA can be used to protect plants against virus infections[J]. BMC Biotechnology, 2003, 3(3): 1472-1570.

[16] G·J·汉衣. RNAi——基因沉默指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1-104.

[17] 王怀亮, 赵海水. 用正交实验法选择制备黄腐酸的最佳条件[J]. 腐植酸, 1999, 1(2): 28-40.

[18] 唐春红, 蔡绍哲. 一种在生物医学工程科研中有实用价值的实验设计方法——均匀设计与正交实验设计联用的实验设计方法[J]. 生物医学工程学杂志, 2006, 23(6): 28-31.

[19] 李皓, 唐新军. 逐次正交设计优化法[J]. 长江科学院院报, 1996, 9(13): 37-39.

[20] 杜荣骞. 生物统计学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 241-286.