

DOI:10.3724/SP.J.1008.2010.01120

· 研究快报 ·

## 中药射干的化学成分分析

冯传卫, 沈刚, 陈海生\*

第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 上海 200433

**[摘要]** **目的** 对中药射干 *Belamcanda chinensis* (L.) DC 根茎 80%乙醇提取物进行化学成分分析。**方法** 利用硅胶色谱、Sephadex LH-20 色谱以及反相 HPLC 等手段进行分离纯化,应用 MS、NMR 等光谱方法对分得的化合物进行结构鉴定。**结果** 从射干根茎中分离并鉴定了 10 个化合物,分别为鸢尾苷(tectoridin, I),香草乙酮(acetovanillone, II),对羟基苯乙酮(4-hydroxy-acetophenone, III),β-谷甾醇(β-sitosterol, IV),β-胡萝卜苷(β-daucosterol, V),5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮(5,7,4'-trihydroxyl-3',5'-dimethoxyflavone, VI),木犀草素(luteolin, VII),芹菜素(apigenin, VIII),5,7,4'-三羟基二氢黄酮(5,7,4'-trihydroxyflavanones, IX),异鼠李素(isorhamnetin, X)。**结论** 化合物 VI、VII、VIII、IX 为首次从射干中分离得到。

**[关键词]** 射干;化学成分;黄酮类

**[中图分类号]** R 284.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 0258-879X(2010)10-1120-03

### Studies on chemical constituents of *Belamcanda chinensis*

FENG Chuan-wei, SHEN Gang, CHEN Hai-sheng\*

Department of Natural Medicinal Chemistry, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

**[Abstract]** **Objective** To investigate the chemical constituents of 80% ETOH extract from rhizome of *Belamcanda chinensis* (L.) DC. **Methods** The constituents were isolated and purified by chromatography on silica gel, Sephadex LH-20 and HPLC; the structures of the compounds were determined by MS and NMR spectral analysis. **Results** Ten constituents were identified from rhizome of *Belamcanda chinensis* (L.) DC, including tectoridin (I), acetovanillone (II), 4-hydroxy-acetophenone (III), β-sitosterol (IV), β-daucosterol (V), 5,7,4'-trihydroxyl-3',5'-dimethoxyflavone (VI), luteolin (VII), apigenin (VIII), 5,7,4'-trihydroxyflavanones (IX), and isorhamnetin (X). **Conclusion** Compounds VI, VII, VIII, and IX have been isolated from rhizome of *Belamcanda chinensis* for the first time.

**[Key words]** *Belamcanda chinensis*; chemical constituents; flavones

[Acad J Sec Mil Med Univ, 2010, 31(10):1120-1122]

射干为鸢尾科植物射干 *Belamcanda chinensis* (L.) DC 干燥根茎,为《中国药典》(2005 版一部)收载品种,具有清热解毒、利咽消痰、散血消肿之效,主治咽喉肿痛、痰咳气喘,为治疗喉痹咽痛的中药药物<sup>[1]</sup>。药理实验表明,射干具有明显的抗炎、抗菌、清除自由基、抗肿瘤以及雌激素样活性<sup>[2]</sup>。本实验对射干根茎的乙醇提取物进行分离,鉴定了 10 个化合物,其中 5 个为黄酮类化合物。

### 1 仪器和材料

Bruker DRX-600 型核磁共振仪, TMS 为内标物; Mat-212 磁式质谱仪; HPLC 为岛津 LC-2010HT

型, 色谱柱: C<sub>18</sub> 反相柱 (Dikma 250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 色谱用硅胶以及薄层硅胶板均为烟台江友硅胶开发有限公司生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。鸢尾科植物射干的干燥根茎(产地四川)经第二军医大学药学院生药学教研室张汉明教授鉴定为鸢尾科植物射干 *Belamcanda chinensis* (L.) DC 的根茎。

### 2 方法和结果

2.1 提取分离 射干干燥根茎 50 kg, 粉碎后用 8 倍量即 40 L 80% 的乙醇加热回流提取 3 次, 减压回收溶剂至原体积的 1/7~1/10, 放置 12 h, 有沉淀析

**[收稿日期]** 2010-03-12 **[接受日期]** 2010-07-07

**[基金项目]** 上海市科委登山计划 (7dZ19721-2), 上海市重点实验室建设资助 (B906). Supported by "Mountain Climbing Project" of Shanghai Municipality(7dZ19721-2) and Key Program of Shanghai Science and Technology Committee(B906).

**[作者简介]** 冯传卫, 硕士生. E-mail: fcw1314@163.com

\* 通讯作者(Corresponding author). Tel: 021-81871250, E-mail: haishengc@hotmail.com

出。过滤后,滤液加硅胶(100~200目)拌样,上硅胶柱,分别用石油醚、石油醚-乙酸乙酯(2:1)、乙酸乙酯-乙醇(10:1)、乙酸乙酯-乙醇(2:1)、乙醇梯度洗脱。取乙酸乙酯-乙醇(2:1)部分浸膏50g,利用正、反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱色谱、制备薄层色谱以及反相HPLC,分离得到10个化合物,其中化合物Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ、Ⅸ为首次从射干中分离得到。

## 2.2 化合物的结构鉴定

2.2.1 化合物Ⅰ 白色粉末, m. p. 273~275℃, EI-MS 给出相对分子质量为462, 结合<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR及DEPT谱推测其分子式为C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>。<sup>1</sup>HNMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 8.41(1H, s, 2-H), 6.85(1H, s, 8-H), 7.41(1H, d, *J*=9.0 Hz, 2'-H), 6.82(1H, d, *J*=9.0 Hz, 3'-H), 6.84(1H, d, *J*=9.0 Hz, 5'-H), 7.41(1H, d, *J*=9.0 Hz, 6'-H), 12.91(1H, s, 5-OH), 9.57(1H, s, 4'-OH), 3.78(3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 5.10(1H, d, *J*=7.0 Hz, 1''-H), 3.34(1H, m, 2''-H), 3.34(1H, m, 3''-H), 3.20(1H, m, 4''-H), 3.43(1H, m, 5''-H), 3.50(1H, m, 6''-H)。<sup>13</sup>CNMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 154.5(C-2), 120.1(C-3), 180.8(C-4), 152.9(C-5), 132.6(C-6), 156.6(C-7), 94.1(C-8), 152.4(C-9), 106.5(C-10), 121.0(C-1'), 130.1(C-2'), 115.1(C-3'), 157.4(C-4'), 115.1(C-5'), 130.1(C-6'), 60.3(6-OCH<sub>3</sub>), 100.3(C-1''), 73.2(C-2''), 76.7(C-3''), 69.7(C-4''), 77.3(C-5''), 60.7(C-6'')。经与文献<sup>[3]</sup>数据对比, 确定化合物为鸢尾黄素-7-O-β-D-葡萄糖苷, 即鸢尾苷(tectoridin)。

2.2.2 化合物Ⅱ 淡黄色针状结晶, EI-MS 给出相对分子质量为198, 结合<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR及DEPT谱推测其分子式为C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>HNMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.87(1H, d, *J*=8.5 Hz, 5-H), 7.51(1H, d, *J*=8.5 Hz, 2.0 Hz, 6-H), 7.44(1H, d, *J*=2.0 Hz, 2-H), 2.5(3H, s, -COCH<sub>3</sub>), 3.92(3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 7.20(1H, s, 4-OH)。<sup>13</sup>CNMR(150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 130.1(C-1), 113.7(C-2), 150.4(C-3), 146.6(C-4), 109.6(C-5), 124.0(C-6), 196.9(-CO-), 55.9(-OCH<sub>3</sub>), 26.1(COCH<sub>3</sub>)。经与文献<sup>[4]</sup>数据对比, 确定为香草乙酮(acetovanillone)。

2.2.3 化合物Ⅲ 白色针状结晶, EI-MS 给出相对

分子质量为136, 结合<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR及DEPT谱推测其分子式为C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>HNMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.92(2H, d, *J*=9.0 Hz, 2-H, 6-H), 7.15(2H, d, *J*=9.0 Hz, 3-H, 5-H), 9.31(1H, s, 4-OH), 2.50(3H, s, -COCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNMR(150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.7(-CO-), 26.3(CH<sub>3</sub>), 130.3(C-1), 131.1(C-2, C-6), 115.4(C-3, C-5), 160.7(C-4)。经与文献<sup>[5]</sup>数据对比, 鉴定为对羟基苯乙酮(4-hydroxy-acetophenone)。

2.2.4 化合物Ⅳ 白色针状结晶, 其<sup>1</sup>HNMR、R<sub>f</sub>值以及显色行为(10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>显紫色)与β-谷甾醇对照品图谱一致, 故鉴定为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

2.2.5 化合物Ⅴ 白色粉末, 其<sup>1</sup>HNMR、R<sub>f</sub>值以及显色行为(10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>显紫色)与β-胡萝卜素对照品一致, 故鉴定为β-胡萝卜素(β-daucosterol)。

2.2.6 化合物Ⅵ 黄色针状结晶, EI-MS 给出相对分子质量为330, 结合<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR及DEPT谱推测其分子式为C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>。<sup>1</sup>HNMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>): 3.86(6H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>, 5'-OCH<sub>3</sub>), 6.17(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6), 6.53(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.95(1H, s, H-3), 7.30(2H, s, H-2', 6'), 12.96(1H, s, 5-OH), 10.53(1H, s, 7-OH), 9.88(1H, s, 4'-OH)。<sup>13</sup>CNMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 164.10(C-2), 104.17(C-3), 182.24(C-4), 161.85(C-5), 99.27(C-6), 164.59(C-7), 94.64(C-8), 157.77(C-9), 104.04(C-10), 120.85(C-1'), 140.32(C-4'), 104.85(C-2', C-6'), 148.64(C-3', C-5')。对照文献<sup>[6]</sup>确定化合物Ⅵ为5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮(5,7,4'-trihydroxyl-3',5'-dimethoxyflavone), 为首次从射干中分离得到。

2.2.7 化合物Ⅶ 黄色粉末, EI-MS 给出相对分子质量为286, 结合<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR及DEPT谱推测其分子式为C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>HNMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 6.16(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.42(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.64(1H, s, H-3), 6.86(1H, dd, *J*=8.3 Hz, H-5'), 7.36(1H, dd, *J*=2.1 Hz, H-2'), 7.39(1H, dd, *J*=2.2, 8.3 Hz, H-6'); <sup>13</sup>CNMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 164.34(C-2), 103.30(C-3), 182.09(C-4), 161.90(C-5), 99.27(C-6), 164.57(C-7), 94.29(C-8), 157.73(C-9), 104.13(C-10), 121.94(C-1'), 150.14(C-4'), 113.78(C-2'), 146.172(C-

3'), 116.46 (C-5'), 119.42 (C-6')。对照文献<sup>[7]</sup>, 确定为木犀草素(luteolin), 为首次从射干中分离得到。

2.2.8 化合物Ⅷ 黄色粉末, EI-MS 给出相对分子质量为 270, 结合<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 及 DEPT 谱推测其分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 6.16 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 6.45 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.74 (1H, s, H-3), 6.89 (2H, dd, *J* = 2.0, 8.8 Hz, H-3', H-5'), 7.89 (2H, dd, *J* = 2.0, 8.8 Hz, H-2', H-6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 164.18 (C-2), 104.14 (C-3), 182.18 (C-4), 161.90 (C-5), 99.28 (C-6), 164.59 (C-7), 94.40 (C-8), 161.61 (C-9), 103.28 (C-10), 121.62 (C-1'), 157.75 (C-4'), 128.90 (C-2', C-6'), 116.40 (C-3', C-5')。对照文献<sup>[8]</sup>, 确定化合物Ⅷ为芹菜素(apigenin), 为首次从射干中分离得到。

2.2.9 化合物Ⅸ 黄色粉末, EI-MS 给出相对分子质量为 272, 结合<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 及 DEPT 谱推测其分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 5.26 (1H, dd, *J* = 3.0, 13.6 Hz, H-2), 3.18 (1H, dd, *J* = 18.4, 13.6 Hz, H-3), 2.76 (1H, dd, *J* = 18.4, 3.0 Hz, H-3), 5.98 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 6.12 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 7.19 (2H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2', 6'), 6.68 (2H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3', 5'), 12.57 (1H, s, 5-OH), 10.86 (1H, s, 7-OH), 9.48 (1H, s, 4'-OH)。<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 80.7 (C-2), 44.3 (C-3), 198.0 (C-4), 168.6 (C-5), 97.3 (C-6), 165.7 (C-7), 96.5 (C-8), 165.2 (C-9), 103.6 (C-10), 129.3 (C-1'), 131.4 (C-2', 6'), 116.6 (C-3', 5'), 159.3 (C-4')。对照文献<sup>[9]</sup>, 确定化合物Ⅸ为 5, 7, 4'-三羟基二氢黄酮(5, 7, 4'-trihydroxyflavanones), 为首次从射干中分离得到。

2.2.10 化合物Ⅹ 黄色粉末, EI-MS 给出相对分子质量为 316, 结合<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 及 DEPT 谱

推测其分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 8.02 (1H, s, H-2), 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.47 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 7.74 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 7.68 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 9.63 (1H, s, 3-OH), 12.38 (1H, s, 5-OH), 10.70 (1H, s, 7-OH), 9.53 (1H, s, 4'-OH), 3.80 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 147.3 (C-2), 135.8 (C-3), 175.8 (C-4), 160.6 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.6 (C-8), 156.1 (C-9), 103.0 (C-10), 121.9 (C-1'), 111.7 (C-2'), 146.3 (C-3'), 148.8 (C-4'), 115.5 (C-5'), 121.7 (C-6'), 55.7 (3'-OCH<sub>3</sub>)。对照文献<sup>[10]</sup>, 确定化合物Ⅹ为异鼠李素(isorhamnetin)。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 200.  
 [2] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 612, 696, 1028.  
 [3] 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: 836-841.  
 [4] 周立新, 林 茂, 赫兰峰. 射干的化学成分研究(I)[J]. 中草药, 1996, 27: 8-10.  
 [5] 江纪武. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 584, 986.  
 [6] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册[M], 2版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 818-821.  
 [7] 梁侨丽, 丁林生. 扁豆花化学成分研究[J]. 中国药科大学学报, 1996, 27: 205-207.  
 [8] 梁 龙, 刘昌瑜, 李光玉, 鲁灵恩, 蔡元聪. 丝瓜叶化学成分的研究[J]. 药学报, 1996, 31: 122-125.  
 [9] 许 婧, 李 铎, 张 鹏, 李占林. 金刚藤的黄酮类化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21: 424-425.  
 [10] Valesi A G, Rodriguez E, Velde G V, Mabry T J. Methylated flavonols in *Larrea euneifolia* [J]. Phytochemistry, 1972, 11: 2821-2826.

[本文编辑] 尹 茶