



图1 化合物Ⅲ的结构

Fig. 1 Structure of compound Ⅲ

13), 29.3 (C-12), 29.4 (C-11), 29.5 (C-10), 29.6 (C-9), 29.7 (C-8), 29.7 (C-7), 29.7 (C-6), 29.7 (C-5), 29.7 (C-4), 32.0 (C-3), 34.1 (C-2), 180.3 (COOH)。根据 MS 和 NMR 推测分子式为 C₁₆H₃₂O₂。结合理化分析和光谱数据并参照文献 [6], 确定化合物 I 为正十六烷酸。

化合物 II: 白色针状结晶 (EtOAc), mp 137~138 °C。Libermann-Burchard 反应呈阳性。FAB-MS (m/z): 415[M+H]⁺, 397[M-OH]⁺。与 β-谷甾醇共薄层, Rf 值及显色行为完全一致, 混合熔点不下降。NMR 谱数据与文献对照基本一致 [7], 确定化合物 II 为 β-谷甾醇。

化合物 IV: 白色粉末 (MeOH) mp 290~292 °C,

Libermann-Burchard 反应、Molish 反应均呈阳性。与对照品胡萝卜苷共薄层, Rf 值及显色行为完全一致, 混合熔点不下降。NMR 谱数据与文献对照基本一致 [8,9], 确定化合物 IV 为胡萝卜苷。

References:

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Vol 1. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1986.
 [2] Chen W X, Luo S D, Breitmaier E. Helicid, a β-allopyranoside from *Helicia erratica* Hook. [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1981(10): 1893-1895.
 [3] Sha J M, Mao H K. Helicid [J]. *Chin Pharm Bull* (药学通报), 1987, 22(1): 27.
 [4] Matlack M B. A phytosterol and phytosterolin from the sweet potato [J]. *Science*, 1935, 81: 536.
 [5] Francis A, Nichols B W. Isolation of β-sitosterol-D-glycoside from peanut phospholipides [J]. *Nature*, 1958, 181: 1064.
 [6] Yang N Y, Qian S H, Duan J A, et al. Studies on the chemical constituents of *Eupatorium lindleyarum* [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2003, 34(3): 220-221.
 [7] Zhang C, Fang Y X. Studies on flavonoids constituents of Chinese herb *Melastoma dodecandrum* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2003, 38(4): 256-258.
 [8] Gupta M M, Verma P K, Akhils A. Oxo acid and branched fatty acid esters from rhizomes of *Costus speciosus* [J]. *Phyto-chemistry*, 1986, 25(8): 1899-1902.
 [9] Li Z Q, Lin R C, Fu W, et al. Studies on chemical constituents of *Costus cacerus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(2): 101-104.

巫山淫羊藿根的化学成分研究

周颖欣¹, 贾敏鸽¹, 涂光忠², 孙文基^{1*}

(1. 西北大学 生物医药重点实验室, 陕西 西安 710069; 2. 北京微量化学研究所, 北京 100091)

巫山淫羊藿 *Epimedium wushanense* T. S. Ying 是小檗科淫羊藿属植物, 与同属植物淫羊藿 *E. brevicornum* Maxim.、柔毛淫羊藿 *E. pubescens* Maxim.、箭叶淫羊藿 *E. sagittatum* Maxim. 和朝鲜淫羊藿 *E. koreanum* Nakai 作为淫羊藿药材原植物收载于 2000 版《中华人民共和国药典》^[1], 入药部位地上干燥部分。巫山淫羊藿分布于四川、陕西、贵州、广西^[2], 资源丰富, 地上部分的化学成分已有报道^[3,4], 但地下部分尚未见报道。本文对其根中黄酮类有效成分进行了初步研究, 从乙醇提取物的正丁醇萃取部分中分得了 3 种黄酮化合物, 淫羊藿次苷

I (icarisid I, I)、柔藿苷 (rouhuoside, II)、淫羊藿苷 (icariin, III)。

1 材料与仪器

巫山淫羊藿样品于 2001 年 10 月 11 日采自陕西安康平利东风乡, 由西北大学中药系王亚洲副教授鉴定为 *E. wushanense*。

熔点测定用 X-4 型显微熔点测定仪 (温度未校正); UV 测定用日本 Hitachi U-2001 型紫外-可见分光光度仪; Unicam FTIR 1020 型红外仪; Bruker Esquire 型质谱仪; Bruker AVANCE DRX 500 型核磁共振仪。柱色谱硅胶及薄层色谱硅胶为青岛

收稿日期: 2004-09-28

作者简介: 周颖欣 (1977-), 女, 陕西西安人, 现为西北大学中药专业硕士研究生, 主要从事天然药物分析与分离方面工作。

Tel: (029) 88304569

* 通讯作者 孙文基

海洋化工厂生产,聚酰胺为中国医药(集团)上海化学试剂公司生产。所有试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取巫山淫羊藿根 2 kg,粉碎,70%乙醇回流两次,每次 1.5 h,合并提取液,滤过,回收乙醇得浸膏 0.6 kg。浸膏溶于水依次用乙醚、醋酸乙酯、正丁醇反复萃取,分别回收溶剂。取正丁醇部分(153 g)进行聚酰胺柱色谱分离,甲醇-氯仿-水(4:6:1)洗脱,得 10 部分。取 3~8 部分反复进行硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-丁酮-水(4:6:6:1)洗脱,分别得到化合物 I (26 mg)、II (41 mg)、III (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:黄色结晶(MeOH),mp 252~254 °C,Mg-HCl 反应呈红色。Molish 反应显棕色环,喷 1%AlCl₃ 乙醇溶液后显黄色荧光。I 点于硅胶板上酸水解后,检出葡萄糖^[5]。UV λ_{max}(nm):370,320,268,212 (sh) (MeOH); 408,264,220 (sh) (NaOMe); 424,348,300,268,230 (sh) (AlCl₃); 424,348,300,268,230 (sh) (AlCl₃/HCl); 368,320,270 (NaOAc); 368,320,270 (NaOAc/H₃BO₃)。 ¹³C-NMR 数据见表 1,与文献值基本一致^[6],推断该化合物为淫羊藿次苷 I。

表 1 化合物 I 和 II 的 ¹³C-NMR 谱数据

Table 1 ¹³C-NMR data of compounds I and II

碳	I	II	碳	I	II
2	146.88	161.00	-OCH ₃	55.37	
3	136.14	136.55	G ₁	100.44	101.95
4	176.46	180.00	G ₂	73.34	70.32
5	158.52	159.24	G ₃	76.58	78.30
6	97.42	99.39	G ₄	69.63	73.47
7	160.10	162.07	G ₅	77.13	78.25
8	108.02	110.59	G ₆	60.61	62.40
9	152.69	163.53	G ₁ '		102.33
10	104.45	107.54	G ₂ '		72.26
11	21.39	22.74	G ₃ '		78.87
12	122.30	123.55	G ₄ '		73.95
13	131.07	131.88	G ₅ '		78.30
14	25.43	25.85	G ₆ '		71.96
15	17.86	17.86	Rh ₁	103.68	
1'	123.38	123.84	Rh ₂		71.90
2'	129.31	131.88	Rh ₃		74.93
3'	114.09	115.23	Rh ₄		72.10
4'	160.60	159.24	Rh ₅		71.18
5'	114.09	115.23	Rh ₆		18.30
6'	129.31	131.88			

化合物 II:黄色粉末状结晶(MeOH),mp 213~215 °C,Mg-HCl 反应呈红色,Molish 反应显棕色环,喷 1%AlCl₃ 乙醇溶液后显黄色荧光。II 点于硅胶板上酸水解后,检出葡萄糖及鼠李糖^[5]。UV λ_{max}

(nm):366,322,270,224 (MeOH);372,276 (MeONa); 350,306,278,238 (AlCl₃); 360,272 (NaOAc); 358,315,270 (NaOAc/H₃BO₃)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 421 (-OH), 3 050 (CH=), 2 971, 2 926 (-CH-), 1 650 (C=O), 1 600, 1 580, 1 508 (苯环)。 ¹H-NMR (500 MHz) δ: 0.893, 0.917 (3H, d, J = 3.5 Hz), 1.211 (3H, d, J = 6 Hz), 1.277 (4H, s), 1.637 (3H, s), 1.717 (3H, s), 4.284 (1H, s), 5.000 (1H, s), 5.069 (1H, d, J = 7.5 Hz), 5.191 (1H, t), 5.534 (1H, s), 6.649 (1H, s), 7.082 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.862 (2H, d, J = 9.0 Hz)。 ¹³C-NMR 数据见表 1,与文献值基本一致^[4],推断该化合物为柔藿苷。

化合物 III:黄色结晶(MeOH),mp 231~233 °C,Mg-HCl 反应呈红色,Molish 反应显棕色环,喷 1%AlCl₃ 乙醇溶液后显黄色荧光。III 点于硅胶板上酸水解后,检出葡萄糖^[5]。UV λ_{max}(nm):350 (sh),312,268 (MeOH); 390 (sh),280 (NaOMe); 410 (sh),356,306,268 (AlCl₃); 410 (sh),342,306,270 (AlCl₃/HCl); 350,314,268 (NaOAc); 350,314,268 (NaOAc/H₃BO₃),与文献值基本一致^[7]。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 363 (-OH), 3 050 (= CH), 2 925, 2 859 (-CH-), 1 653 (C=O), 1 600, 1 580, 1 508 (苯环),与文献值基本一致^[8]。将化合物 III 进行 HPLC 分析,C₁₈柱,流动相为乙腈-水(25:75),检测波长为 270 nm,供试品与对照品保留时间一致。根据以上实验及数据,推断该化合物 III 为淫羊藿苷。

References:

[1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
 [2] Li W K, Lin X, Luo C N. Recent status on the study of leariin in China [J]. Northwest Pharm Sci J (西北药学杂志), 1995, 10(3): 138-159.
 [3] Liang H R, Yan WM, Li J S, et al. Constituents of *Epimedium wushanense* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 1988, 23(1): 34-37.
 [4] Li Y S, Liu Y L. Flavonol glycosides from *Epimedium wushanense* [J]. Phytochemistry, 1991, 29(10): 3311-3314.
 [5] Zhao P P, Li B M, He L Y. Studies on determination methods of glycosides link sugars [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 1987, 22(1): 70-74.
 [6] Li W K, Guo B L, Lü M J. Chemical constituents from *Epimedium wanshanense* (II) [J]. Northwest Pharm Sci J (西北药学杂志), 1997, 12(1): 10-12.
 [7] Li F, Liu Y L. Studies on the isolations and structures of baohuosides- I, IV, VI, and baohuosu [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 1988, 23(10): 739-749.
 [8] Chen D C. Handbook for CMM Chemical Reference Substances (中药化学对照品工作手册) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Sciences and Technology Publishing House, 2000.