

1), 158.2 (C-2), 150.9 (C-6), 149.3 (C-7), 133.8 (C-8a), 131.6 (C-9), 128.5 (C-10a), 125.1 (C-4b), 124.3 (C-4a), 118.9 (C-10), 112.2 (C-3), 110.3 (C-8), 109.6 (C-5), 56.2 (-COCH₃)。将其 NMR 数据与文献报道^[4]对照, 鉴定为 6,7-二羟基-2-甲氧基-1,4-萘二酮。

化合物 : 白色针状结晶 (MeOH), mp 204 ~ 206。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 中给出羟基吸收峰: 3452, 甾体母核特征吸收峰: 980, 919, 897, 867。EIMS m/z : 414, 300, 282, 271, 139, 126, 115。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 1.03 (3H, s, H-19), 1.59 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-21), 3.38 (2H, m, H-26), 3.43 (1H, m, H-3), 5.34 (1H, d, J = 5.1 Hz, H-6)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 37.3 (C-1), 31.8 (C-2), 71.8 (C-3), 42.0 (C-4), 140.8 (C-5), 121.4 (C-6), 32.0 (C-7), 31.5 (C-8), 50.1 (C-9), 36.8 (C-10), 20.9 (C-11), 39.9 (C-12), 40.2 (C-13), 56.6 (C-14), 31.8 (C-15), 80.8 (C-16), 62.2 (C-17), 16.3 (C-18), 19.4 (C-19), 41.6 (C-20), 14.5 (C-21), 109.3 (C-22), 31.4 (C-23), 28.9 (C-24), 30.5 (C-25), 66.8 (C-26), 17.1 (C-27)。将其 NMR 数据与文献报道^[5]对照, 鉴定为薯蓣皂苷元。

化合物 : 白色片状结晶 (MeOH), mp 210 ~ 211。EIMS m/z : 431, 271, 139, 126, 115。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.99 (3H, s, H-19), 1.50 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-21), 3.37 (1H, m, H-1), 3.47 (1H, m, H-3), 5.58 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-6)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 73.1 (C-1), 42.9 (C-2), 68.4 (C-3), 42.9 (C-4), 135.3 (C-5), 126.2 (C-6), 32.5 (C-7), 31.5 (C-8), 50.4 (C-9), 41.4 (C-10), 33.4 (C-11), 40.2 (C-12), 39.7 (C-13), 56.5 (C-14), 32.1 (C-

15), 80.8 (C-16), 62.0 (C-17), 16.3 (C-18), 13.2 (C-19), 41.6 (C-20), 14.5 (C-21), 109.3 (C-22), 30.3 (C-23), 28.8 (C-24), 31.9 (C-25), 66.8 (C-26), 17.1 (C-27)。将其 NMR 数据与文献报道^[6]对照, 鉴定为鲁可斯皂苷元。

化合物 : 白色颗粒状固体 (MeOH), mp 263 ~ 265。Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性;¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.59, 0.77, 0.95, 0.96, 1.02, 1.04 (6 个 CH₃), 3.65 (1H, m, H-3), 4.23 (1H, d), 5.05 (2H, m, H-22, 23), 5.37 (1H, brs, H-6)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 37.2 (C-1), 29.8 (C-2), 79.7 (C-3), 38.9 (C-4), 141.3 (C-5), 122.0 (C-6), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 50.1 (C-9), 36.7 (C-10), 22.5 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.1 (C-14), 24.9 (C-15), 29.3 (C-16), 56.7 (C-17), 12.2 (C-18), 19.3 (C-19), 40.5 (C-20), 21.0 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 19.0 (C-26), 22.6 (C-27), 25.6 (C-28), 12.2 (C-29), 101.3 (C-1), 76.1 (C-2), 77.4 (C-3), 70.3 (C-4), 77.2 (C-5), 63.5 (C-6)。其他光谱数据均与豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷^[7]的文献对照基本一致, 因此鉴定该化合物为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

参考文献:

- [1] 李雪征, 金光洙. 绵萆薢的研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(5): 8-10.
- [2] 李 宁, 李 锐, 冯志国, 等. 过山蕨中有机酸类化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(7): 970-972.
- [3] 薛 芊, 郭美丽, 张 戈. 青箱子化学成分研究 [J]. 药学服务与研究, 2006, 6(5): 345-346.
- [4] Ma C, Wang W, Chen Y Y, et al. Neuroprotective and antioxidant activity of compounds from the aerial parts of *Dioscorea opposita* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 1259-1261.
- [5] 钱士辉, 袁丽红, 杨念云, 等. 盾叶薯蓣中甾体类化合物的分离与结构鉴定 [J]. 中药材, 2006, 29(11): 1174-1176.
- [6] 刘 伟, 王著禄, 梁华清. 湖北山麦冬化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1989, 24(10): 749-754.
- [7] 王俊儒, 彭树林, 王明奎. 大火草根部的化学成分 [J]. 植物学报, 1999, 41(1): 107.

心叶淫羊藿化学成分研究

杨 云* 张寒娟, 贺海花, 朱振华

(河南中医学院药学院, 河南 郑州 450008)

摘 要:目的 研究心叶淫羊藿 *Epimedium brevicornum* 的化学成分。方法 通过多种色谱手段, 对淫羊藿的叶子进行成分分离, 通过理化方法和化合物波谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为对硝基

* 收稿日期: 2008-09-15

基金项目: 郑州市科技攻关项目 (074SGY33203-3)

* 通讯作者 杨 云 Tel: (0371) 65680605 E-mail: mervynxiaohan@yahoo.com

乙基苯酚()、毛柳苷(沙立苷,)、5,7,4'-三羟基-8,3'-二异戊烯基黄酮()、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷()、宝藿苷()、箭藿苷B()、鼠李糖基淫羊藿次苷()、7,3',4',5'-四羟基黄酮醇()、去甲基淫羊藿素()、1-O- β -葡萄糖苷-1,4-二羟基-2-(3'-羟基-3'-甲基丁基)苯()。结论 化合物 、 、 、 为首次从本属植物中分离得到,化合物 为首次从本植物中分离得到。

关键词:心叶淫羊藿;对硝基乙基苯酚;沙立苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)07-1026-05

Chemical constituents of *Epimedium brevicornum*

YANG Yun, ZHANG Han-juan, HE Hai-hua, ZHU Zhen-hua

(School of Pharmacy, Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents of *Epimedium brevicornum*. **Methods** Compounds were isolated with various chromatographic techniques, their structures were elucidated by physicochemical methods and spectral analysis. **Results** Ten compounds were obtained and identified as *p*-nitroethylphenol (), salidroside (), 5,7,4'-trihydroxy-8,3'-diprenylflavone (), kaempferol-3-O- α -L-dirhamnoside (), baohuoside (), sagittatoside B (), 2''-O-rhamnosylcariside (), 7,3',4',5'-tetrahydroxyflavanol (), desmethylicaritin (), and 1-O- β -glucopyransosyl-1,4-dihydroxy-2-(3'-hydroxy-3'-methylbutyl) benzene (). **Conclusion** Compounds , , , and are isolated and identified from the plants of *Epimedium* L. for the first time and compound is isolated from the title plant for the first time.

Key words : *Epimedium brevicornum* Maxim.; *p*-nitroethylphenol; salidroside;

心叶淫羊藿 *Epimedium brevicornum* Maxim. 又称小叶淫羊藿,为小檗科淫羊藿属植物,广泛分布于山西、陕西、青海、安徽等地,具有补肝肾、健筋骨、助阳益精等功效^[1]。关于该属植物化学成分的研究已有许多报道,但对心叶淫羊藿化学成分的研究报道较少,且近几年有学者发现淫羊藿有一定的抗乳腺癌活性^[2]。为了寻找这些活性成分及进一步研究心叶淫羊藿的生理活性,笔者对心叶淫羊藿的叶子部分进行了系统的化学成分研究,从叶子的醋酸乙酯部位分离得到了10个化合物,分别鉴定为对硝基乙基苯酚()、毛柳苷(沙立苷,)、5,7,4'-三羟基-8,3'-二异戊烯基黄酮()、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷()、宝藿苷()、箭藿苷B()、鼠李糖基淫羊藿次苷()、7,3',4',5'-四羟基黄酮醇()、去甲基淫羊藿素()、1-O- β -葡萄糖苷-1,4-二羟基-2-(3'-羟基-3'-甲基丁基)苯()。化合物 、 、 、 为首次从本属植物中分离得到,化合物 为首次从本植物中分离得到,其中化合物 的文献报道数据有误,对其重新进行了归属。

1 仪器与试剂

Kofler 显微测熔仪;Shimadzu PC 8201 红外光谱仪(KBr 压片);Perkin Elmer Polarimeter 341 微量旋光仪;APEX 型傅立叶变换离子回旋质谱仪;Bruker DPX-400 型核磁共振仪,TMS 为内标;

JHBE-50 闪式提取器及 JFC-160A 闪式浓缩器均为北京金鼎科技发展有限公司生产;Sephadex LH-20 系瑞典 GE Healthcare 公司生产,柱色谱所用硅胶(100~200 目、200~300 目)、薄层色谱硅胶 G 和硅胶 H 均由青岛海洋化工厂生产;显色剂为三氯化铁-铁氰化钾(1:1)水溶液和 10% 硫酸-乙醇;所用试剂均为分析纯(天津化学试剂三厂生产)。

实验所用淫羊藿全草采自河南省栾川县龙峪湾国家森林公园,经河南中医学院生药教研室董诚明教授鉴定为心叶淫羊藿 *E. brevicornum* Maxim. 的全草,标本存于本研究室。采集所得全草阴干后去掉根茎保留叶子作为实验用。

2 提取与分离

取干燥的淫羊藿叶子 8 kg,切碎,用 95% 乙醇破碎提取 2 次,滤过,合并滤液,经闪式浓缩器和旋转蒸发器减压浓缩后干燥得到浸膏 700 g。浸膏加入适量水分散,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取至无色,各萃取液分别减压浓缩得到石油醚部分、醋酸乙酯部分、正丁醇部分和水残留物。取醋酸乙酯部位浸膏 60 g,进行硅胶减压柱色谱分离,依次用石油醚-醋酸乙酯(100:1、50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、1:1)及氯仿-甲醇(100:1、50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、1:1)洗脱,合并相同流份,得 Fr1~20 部分,其中 Fr10~18 部分通过反相

硅胶真空液相色谱分离,并结合 ODS 和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,得到化合物 (200 mg)、(30 mg)、(15 mg)、(8 mg)、(12 mg)、(15 mg)、(5 mg)、(8 mg)、(12 mg)、(9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 : 白色粉末 (氯仿), $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色,提示为酚类化合物, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$: 3 435, 2 925, 1 614, 1 551, 1 516, 1 381, 1 228, 830, 536。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.01 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6) 为一典型 AA BB 系统,说明苯环为对位取代,其对应的碳信号出现在 δ 129.8 (C-3, 5), 115.8 (C-2, 6) 处, 4.56 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-8) 和 3.24 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-7) 为典型的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 片段,因为硝基相连而出现在了较低场,其对应的碳信号出现在 δ 76.6 (C-8) 和 δ 32.7 (C-7) 处。与文献数据^[2]对比,除少了一个葡萄糖外,其他数据基本一致,故确定化合物 为对硝基乙基苯酚,为首次从本属植物中分离得到。

化合物 : 无色针晶 (甲醇), $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色,说明为酚类化合物, Molish 反应阳性,提示为苷类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中芳香区共出现 4 个氢信号, δ 7.17 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5) 和 δ 7.05 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6) 为一 AA' BB 系统,说明苯环为对位取代。高场区一共出现 11 个氢质子信号,在 δ 4.66 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-8) 和 δ 3.21 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-7) 出现 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 片段,剩余 7 个氢质子信号为葡萄糖上氢质子信号,端基氢出现在 δ 4.88 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 根据偶合常数可知其为 β 构型, $^{13}\text{C-NMR}$ 谱归属 δ : 158.2 (C-1), 130.7 (C-3, 5), 118.0 (C-2, 6), 131.7 (C-4), 33.6 (C-7), 77.6 (C-8), 102.3 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.5 (C-6'), 74.9 (C-2'), 77.6 (C-8), 33.6 (C-7), 与文献对照^[3]数据一致,确定化合物 为毛柳苷 (沙立苷),系首次从本属植物中分离得到。

化合物 : 黄色片状结晶 (氯仿-甲醇), mp 151 ~ 153, $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色,说明为酚类化合物, HCl-Mg 反应阳性,进一步提示为黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.74 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, s, H-3), 6.25 (1H, s, H-6), 在 δ 3.53 (2H, d, $J = 7.2$ Hz), 5.35 (1H, t, $J = 7.6$ Hz), 1.80

(3H, s), 1.67 (3H, s) 分别为黄酮 8 位异戊烯基片段 10, 12, 13, 15 位上 H, 3.36 (2H, d, $J = 7.2$ Hz), 5.28 (1H, t, $J = 7.6$ Hz), 1.77 (3H, s), 1.74 (3H, s) 分别为黄酮 3 位异戊烯基片段上 7', 8', 10', 11 位上 H, 核磁数据见表 1, 经与文献数据^[4]对照,数据基本一致,故确定化合物 为 5, 7, 4'-三羟基-8, 3'-二异戊烯基黄酮。

表 1 化合物 的 NMR 数据(CD_3OD)

Table 1 NMR Data of compound (in CD_3OD)

编号	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	文献值 ($^{13}\text{C-NMR}$, in CDCl_3)
2		155.6	155.4
3	6.56 (1H, s)	103.3	103.1
4		180.0	183.0
5		162.0	162.0
6	6.25 (1H, s)	99.6	98.7
7		163.4	164.9
8		107.3	107.0
9		160.0	159.4
10		105.0	104.6
11	3.52 (2H, m)	22.6	21.89
12	5.35 (1H, t, $J = 7.6$ Hz)	123.6	122.4
13		130.3	131.6
14	1.80 (3H, s)	17.9	17.7
15	1.67 (3H, s)	25.9	25.5
1'		123.0	122.7
2'	7.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	128.8	128.2
3'		130.3	129.3
4'		160.3	160.0
5'	6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	116.3	115.5
6'	7.68 (1H, dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz)	126.9	126.2
7'	3.36 (2H, m)	29.9	28.5
8'	5.28 (1H, t, $J = 7.6$ Hz)	123.0	123.0
9'		133.2	133.1
10'	1.77 (3H, s)	17.8	17.5
11'	1.73 (3H, s)	29.0	27.5

化合物 : 黄色结晶, mp 170 ~ 172, $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, HCl-Mg 反应呈阳性, 薄层水解检识到鼠李糖, 提示可能为鼠李糖黄酮苷类。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.75 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.39 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-1'), 3.69 (1H, m, H-2'), 3.28 (1H, m, H-3'), 4.21 (1H, m, H-4'), 3.30 (1H, m, H-5'), 0.88 (3H, s, H-6'). $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2, 经与文献数据^[5]对照, 确定化合物 为山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 : 黄色结晶 (氯仿-甲醇), mp 204 ~ 206, Molish 反应阳性。 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 说明其中含有酚羟基, HCl-Mg 反应呈阳

性,薄层色谱酸水解后,检识到鼠李糖的存在,进一步提示为黄酮鼠李糖苷类化合物,¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.87 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.08 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.26 (1H, s, H-6), 5.39 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-Rha1), 5.19 (1H, t, *J* = 6.8 Hz, H-12), 3.89 (3H, s, OCH₃), 3.43 (2H, q, *J* = 6.8 Hz, H-11), 1.70 (3H, s, H-14), 1.65 (3H, s, H-15), 0.90 (3H, s, H-Rha6); 其中 3.43、5.19、1.70、1.65 为异戊烯基片段上 H, 且连接在黄酮的 8 位 C 上,¹³C-NMR 数据见表 2, 以上数据与文献报道^[6]对照,基本一致,确定化合物为 3,5,7-三羟基-4'-甲氧基-8-异戊烯基黄酮-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷,即宝藿苷。

化合物 :黄色结晶(甲醇),Molish 反应阳性,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,HCl-Mg 反应呈表 2 化合物 ~ 的¹³C-NMR 数据(CD₃OD, 100 MHz)

Table 2 ¹³C-NMR Data of compounds —
(CD₃OD, 100 MHz)

碳位				
2	159.3	158.8	158.8	158.7
3	136.2	136.2	136.2	136.3
4	179.6	179.8	180.0	179.8
5	161.6	163.4	163.3	163.4
6	99.9	99.4	99.4	99.5
7	166.1	163.2	163.2	162.0
8	94.8	107.9	107.9	107.9
9	158.6	155.8	155.8	155.7
10	105.9	106.0	105.9	105.9
11		22.4	22.4	22.4
12		123.7	123.6	123.7
13		132.4	132.6	132.5
14		25.9	25.9	25.9
15		17.7	18.1	18.1
1'	122.7	124.1	123.8	124.1
2,6'	131.9	131.8	131.9	131.8
3,5'	116.5	115.2	115.2	115.2
4'	163.2	163.4	163.5	163.4
OMe		56.0	56.1	56.0
Rha				
1	103.5	103.4	103.1	102.3
2	71.9	71.9	82.6	78.8
3	72	72.0	71.9	72.0
4	72.1	72.1	72.1	73.5
5	73.2	73.2	73.2	71.9
6	17.6	17.6	17.7	17.7
terminal				
1			107.7	103.7
2			75.2	71.9
3			77.8	72.2
4			70.9	73.9
5			67.1	70.3
6				17.8

terminal: -Xyl; :Rha

阳性,推测其可能为黄酮苷类化合物。薄层色谱酸水解后,检识到木糖和鼠李糖。将化合物的¹H-NMR和¹³C-NMR数据与化合物相对照,发现多出了 5 个 H 信号和 5 个 C 信号,为木糖上的 H 质子和 C 信号,且端基氢出现在 4.30 处,*J* = 7.6 Hz,判断其构型为 β 构型,¹³C-NMR 数据见表 2,经与文献报道^[7]对照,确定木糖和鼠李糖之间为 1→2 位相连,因此确定化合物的结构为 3,5,7-三羟基-4'-甲氧基-8-异戊烯基黄酮-3-O-β-D-吡喃木糖(1→2)-α-L-吡喃鼠李糖苷,即箭藿苷 B。

化合物 :黄色片状结晶(甲醇),mp 154~157, Molish 反应阳性,10%硫酸-乙醇喷雾 105 烘烤后显土黄色,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,HCl-Mg 反应呈阳性,推测为黄酮苷类化合物。将化合物的¹H-NMR 数据与化合物相对照,发现多出了一组鼠李糖上 H 质子信号,且端基氢出现在 4.87 处,*J* = 1.2 Hz,判断其构型为 α 构型。¹³C-NMR 数据见表 2,经与文献数据^[8]对照,确定两个鼠李糖为 1→2 位相连,因此确定化合物结构为 3,5,7-三羟基-4'-甲氧基-8-异戊烯基黄酮-3-O-α-L-吡喃鼠李糖(1→2)-α-L-吡喃鼠李糖苷,即鼠李糖基淫羊藿次苷。

化合物 :淡黄色粉末(甲醇),HCl-Mg 反应呈紫红色,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色;mp 316~318。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.92 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.95 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.2 Hz, H-6), 7.32 (2H, s, H-2', 6'), 7.99 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5)。以上数据与 7,3',4',5'-四羟基黄酮醇数据^[9]一致,故鉴定化合物为 7,3',4',5'-四羟基黄酮醇。

化合物 :黄色结晶(甲醇),HCl-Mg 反应呈红色,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,mp 253~255。¹H-NMR [400 MHz, (CD₃)₂CO] δ: 8.14 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, s, H-6), 1.56 (3H, s, H-4'), 1.64 (3H, s, H-5'), 3.52 (2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-1'), 5.22 (1H, t, *J* = 6.6 Hz, H-2')。以上数据与去甲基淫羊藿素^[10]完全一致,确定化合物结构为去甲基淫羊藿素。

化合物 :浅黄色粉末,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,薄层水解检识到葡萄糖的存在。ESI-MS *m/z*: 381 [M + Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.02 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6), 6.57 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-3), 6.54 (1H, dd, *J* = 2.8, 8.8 Hz, H-5), 4.70 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Glc-H₁),

3. 37~3. 89(6H, Glc H₂₋₆), 2. 67(2H, m, H-1') 和 1. 70(2H, m, H-2'), 1. 23(6H, d, H-4', 5')。¹³C-NMR(CD₃OD) δ: 150. 3(C-1), 135. 3(C-2), 117. 2(C-3), 153. 6(C-4), 113. 9(C-5), 118. 6(C-6), 26. 2(C-1'), 45. 2(C-2'), 71. 6(C-3'), 28. 9(C-4'), 29. 4(C-5'), 104. 3(C-Glc-1), 75. 2(C-Glc-2), 78. 0(C-Glc-3), 71. 5(C-Glc-4), 78. 1(C-Glc-5), 62. 6(C-

Glc-6), DEPT谱显示有2个伯碳, 3个仲碳, 8个季碳。该化合物的¹H-NMR、¹³C-NMR与文献报道的数据^[11]相比基本一致, 故化合物被鉴定为1-O-β-葡萄糖苷-1, 4-二羟基-2-(3'-羟基-3'-甲基丁基)苯。但文献对该化合物的氢谱、碳谱的信号归属存在问题, 本实验通过HSQC和HMBC对其碳氢信号进行了归属, 其碳氢归属见表3。

表3 化合物的NMR数据(CD₃OD)Table 3 NMR Data of compound (in CD₃OD)

编号	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	HMBC(H-C)	DEPT135
Aglycone				
1		150. 3		C
2		135. 3		C
3	6. 57 (1H, d, J = 2. 8 Hz)	117. 2	C-1; C-4; C-5	CH
4		153. 6		C
5	6. 54 (1H, dd, J = 2. 8, 8. 8 Hz)	113. 9	C-1; C-3; C-4	CH
6	7. 02 (1H, d, J = 8. 8 Hz)	118. 6	C-1; C-2; C-4	CH
1'	2. 67 (2H, m)	26. 2	C-2'; C-3; C-2; C-1	CH ₂
2'	1. 70 (2H, m)	45. 2	C-1'; C-3'	CH ₂
3'		71. 6		C
4'	1. 23 (3H, s)	28. 9	C-2'; C-3'	CH ₃
5'	1. 24 (3H, s)	29. 4	C-2'; C-3'	CH ₃
D-Glc				
1''	4. 70 (1H, d, J = 1. 4 Hz)	104. 3	C-1	CH
2''	3. 35~3. 37 (2H, m)	75. 2	C-1''; C-3''; C-4''	CH
3''	3. 35~3. 37 (2H, m)	78. 0	C-1''; C-5''	CH
4''	3. 39~3. 44 (2H, m)	71. 5	C-6''; C-2''	CH
5''	3. 39~3. 44 (2H, m)	78. 1	C-3''; C-1''	CH
6''	3. 89 (1H, dd, J = 1. 6, 12. 0 Hz)	62. 6	C-4''	CH ₂
	3. 69 (1H, dd, J = 4. 8, 12. 0 Hz)			

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] Yap S P, Shen P, Butler M S, et al. New estrogenic prenylflavone from *Epimedium brevicornum* inhibits the growth of breast cancer cells [J]. *Planta Med*, 2005, 71(2): 114-119.
- [3] Liang H R, Vuorela P, Vuorela H, et al. Isolation and immunomodulatory effect of flavonol glycosides from *Epimedium hunanense* [J]. *Planta Med*, 1997, 63(4): 316-319.
- [4] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (MIQ) Nakai. I [J]. *Phytochemistry*, 1997, 35(3): 1109-1117.
- [5] 郭洪利, 王敏杰, 郑金, 等. 心叶淫羊藿化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(4): 1060-1062.
- [6] 张树军, 郭洪利, 赵树军, 等. 心叶淫羊藿化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(3): 325-327.
- [7] Li F, Liu Y L. Studies on the isolations and structures of baohuoside- , , and baohuosu [J]. 药学学报, 1998, 23(10): 739-748.
- [8] 郭宝林, 余竟光, 肖培根. 淫羊藿化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1996, 21(5): 290-292.
- [9] Batterham T J, Highet R J. Nuclear magnetic resonance spectra of flavonoids [J]. *Aust J Chem*, 1964, 17: 428-439.
- [10] Fukait N. ¹H-NMR chemical shift of the flavonal 5-hydroxy proton as a characterization of 6-or 8-isoprenoid substitution [J]. *Heterocycles*, 1992, 34(6): 1213-1225.
- [11] Gónzaga L, M áez S, Giner R M, et al. Phenolic glycosides from *Phagnalon rupestre* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(8): 857-860.