

·化学成分·

四川淫羊藿中两个新的黄酮醇苷

宋丽娜, 陈光, 喻长远*

(北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘要:目的 对四川淫羊藿 *Epimedium sutchuenense* 的化学成分进行研究。方法 利用硅胶、聚酰胺、Sephadex LH-20、ODS 等柱色谱进行分离和纯化, 根据化合物的光谱学数据和理化方法鉴定其结构。结果 从四川淫羊藿 70%乙醇提取物中分离得到了 10 个化合物, 鉴定其结构为川藿苷 A (sutchuenoside A, I)、川藿苷 B (sutchuenoside B, II)、大豆苷元 (daidzein, III)、宝藿苷 I (baohuoside-I, IV)、kaempferide 3-rhamnoside (V)、淫羊藿苷 (icariin, VI)、anhydroicaritin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- α -L-rhamnopyranoside (VII)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, VIII)、胡萝卜苷 (daucosterol, IX)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, X)。结论 化合物 I 和 II 为新化合物, 分别命名为 sutchuenoside A 和 B, 俗名为川藿苷 A 和 B, 化合物 III、V、VII、VIII~X 系首次从该植物中分离得到。

关键词: 四川淫羊藿; 黄酮; 川黄芩素; 川藿苷 A; 川藿苷 B

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2009)10-1525-04

Chemical constituents of *Epimedium sutchuenense*

SONG Li-na, CHEN Guang, YU Chang-yuan

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Epimedium sutchuenense*. **Methods** The compounds were repeatedly separated and purified on column chromatography of silica gel, polyamide, Sephadex LH-20, and ODS. The structures were identified on the basis of spectral methods. **Results** Ten compounds were isolated from 70% ethanol extract of *E. sutchuenense* and were identified as sutchuenoside A (I), sutchuenoside B (II), daidzein (III), baohuoside-I (IV), kaempferide 3-rhamnoside (V), icariin (VI), anhydroicaritin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- α -L-rhamnopyranoside (VII), *p*-hydroxybenzoic acid (VIII), daucosterol (IX), and β -sitosterol (X), respectively. **Conclusion** Compounds I and II are novel ones named as sutchuentins A and B respectively. Compounds III, V, VII, and VIII~X are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Epimedium sutchuenense* Franch.; flavonoids; sutchuenoside A; sutchuenoside B

淫羊藿为小檗科淫羊藿属植物, 具有补肾阳, 强筋骨, 祛风湿之功效。我国有 20 多种淫羊藿属植物, 资源丰富, 占全球总量一半以上, 主要分布在四川、贵州、湖北和东北等地。现代药理实验研究表明, 淫羊藿能增加心脑血管血流量, 促进造血功能、免疫功能及骨代谢, 具有抗衰老、抗肿瘤等药理活性^[1~4]。研究表明, 淫羊藿主要含有异戊烯基取代的黄酮类化合物, 此外还含有生物碱、多糖等。前人对四川淫羊藿 *Epimedium sutchuenense* Franch. 研究报道比较少, 因此本实验就其化学成分进行了初步研究, 从乙醇提取物的醋酸乙酯部分中分得了 10

种化合物。其中化合物 I 和 II 为新化合物, 分别命名为川藿苷 A (sutchuenoside A) 和川藿苷 B (sutchuenoside B)。

1 药品与仪器

1.1 药品: 工业酒精, 分析纯, 北京华伟业食品添加剂有限公司; 三氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇、无水乙醇、正丁醇、硫酸, 分析纯, 北京化工厂; 无水三氯化铝, 分析纯, 北京恒边达化工厂; 羧甲基纤维素钠盐, 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; ZCX-II 型柱色谱硅胶, 青岛海洋化工有限公司; GF₂₅₄ 型薄层色谱硅胶, 青岛海洋化工有限公司; 聚酰胺薄膜和柱

* 收稿日期: 2009-03-24

作者简介: 宋丽娜, 女, 天津人, 硕士研究生, 主要从事天然产物生物活性的研究。 Tel: (010) 64448589 E-mail: sln1023@163.com

* 通讯作者: 喻长远 E-mail: yucy@mail.buct.edu.cn

色谱聚酰胺均为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂产品。

四川淫羊藿于 2007 年 11 月购于河北省,由北京化工大学生命科学与技术学院喻长远教授鉴定为四川淫羊藿 *E. sutchuenense* Franch.。

1.2 仪器:AV600 型超导核磁共振仪,德国 Bruker 公司;Waters Quattro Premier XE 质谱仪,美国 Waters 公司。

2 提取与分离

干燥淫羊藿药材 7.5 kg,用 70%乙醇加热回流 2 次,每次 1.5 h,回收乙醇得浸膏,将浸膏溶于适量水中,依次用石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取,分别回收溶剂,得氯仿萃取物 58.2 g、醋酸乙酯萃取物 27.0 g、正丁醇萃取物 486.2 g。取醋酸乙酯萃取物 27.0 g,经硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇 (50:1~1:1) 梯度洗脱,得到极性递增的 7 个部分。各部分再经硅胶、聚酰胺、Sephadex LH-20、ODS 反复柱色谱分离,得到化合物 I~X。

3 鉴定

化合物 I:黄色粉末, Molish 反应和 Mg-HCl 反应为阳性,紫外灯下呈棕色荧光,紫外光谱有黄酮类化合物吸收特征。将化合物 I 酸水解,检出 L-鼠李糖,示化合物 I 为黄酮苷类化合物。(+) ES-MS m/z : 681 $[M + Na]^+$, 659 $[M + H]^+$, 给出分子式为 $C_{33}H_{38}O_{14}$ 。 1H -NMR (表 1) 中, δ_H 12.71 (1H, s) 处有 5 位酚羟基质子信号。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱 (表 1) 表明有两个 α -L-鼠李糖基信号, 分别为 δ_H 5.40 (1H, br s) 和 δ_C 101.4, 76.0, 71.2, 72.4, 70.6, 18.1; δ_H 4.88 (1H, br s) 和 δ_C 102.1, 70.7, 71.0, 71.8, 69.1, 18.0。 1H -NMR (表 1) 谱, δ_H 1.43 (3H, s), 1.45 (3H, s), 5.78 (1H, d, $J = 10.2$ Hz), 6.73 (1H, d, $J = 10.2$ Hz) 和 ^{13}C -NMR (表 1) 谱中, δ_C 28.2, 78.8, 114.5, 128.6 处的信号表明可能存在 γ -二甲基-色烯。另 HMBC 实验表明 (图 1), H-4'', 5'' (δ_H 1.43, 1.45) 与 C-3' (δ_C 78.8) 存在远程相关, H-4'', 5'' (δ_H 1.43, 1.45) 与 C-2' (δ_C 128.6) 存在远程相关, H-2' (δ_H 5.78) 与 C-3' (δ_C 78.8) 存在远程相关, H-1' (δ_H 6.73) 与 C-3' (δ_C 78.8) 存在远程相关, 进一步证明了 γ -二甲基-色烯的存在。 1H -NMR (表 1) 谱中, 在 δ_H 7.12 (2H, d, $J = 9$ Hz) 和 7.92 (2H, d, $J = 9$ Hz) 处有一个 AA'XX' 耦合系统, 表明对位取代 B 环的存在。HMBC 实验表明, δ_H 3.86 与 δ_C 162.0 存在远程相关, 同时 H-2', 6' (δ_H 7.92) 和 H-3', 5' (δ_H 7.12) 与 δ_C 162.0 也存在远程相关, 因此甲

表 1 化合物 I 和 II 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 波谱数据 (DMSO- d_6 , TMS, J_{Hz})

Table 1 1H -NMR and ^{13}C -NMR Data of compounds I and II (DMSO- d_6 , TMS, J_{Hz})

编号	I		II	
	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C
2		157.3		157.5
3		135.2		136.0
4		178.5		179.2
5		159.3		158.8
6	6.26 (1H, s)	99.7		110.2
7		161.2		158.5
8		105.5	7.04 (1H, s)	95.0
9		151.0		148.9
10		101.2		107.7
1'		122.4		122.2
2', 6'	7.92 (2H, d, 9)	131.0	8.01 (2H, d, 9)	131.3
4'		162.0		162.1
3', 5'	7.12 (2H, d, 9)	114.6	7.15 (2H, d, 9)	114.6
4'-OCH ₃	3.86 (3H, s)	56.0	3.87 (3H, s)	56.0
1''	6.73 (1H, d, 10.2)	114.5	7.26 (1H, s)	100.9
2''	5.78 (1H, d, 10.2)	128.6		156.4
3''		78.8		132.5
4''	1.45 (3H, s)	28.2	5.25 (1H, br s); 5.68 (1H, br s)	113.8
5''	1.43 (3H, s)	28.2	2.12 (3H, s)	19.3
Rha				
1'''	5.40 (1H, br s)	101.4	5.45 (1H, br s)	101.4
2'''	4.12 (1H, br s)	76.0	4.17 (1H, br s)	76.0
3'''		71.2		71.3
4'''		72.4		72.4
5'''		70.6		70.6
6'''	1.09 (3H, d, 6)	18.1	1.12 (3H, d, 6)	18.1
Rha				
1'''	4.88 (1H, br s)	102.1	4.90 (1H, br s)	102.1
2'''		70.7		70.7
3'''		71.0		71.0
4'''		71.8		71.8
5'''		69.1		69.3
6'''	0.83 (3H, d, 6)	18.0	0.84 (3H, d, 6)	18.0

氧基连接在 C-4' 位置。H-6 (δ_H 6.26) 与 C-8 (δ_C 105.5), C-10 (δ_C 101.2) 存在远程相关, H-1'' (δ_H 6.73) 与 C-9 (δ_C 151.0) 存在远程相关, 表明 γ -二甲基-色烯在 C-7 和 C-8 位成环。H-1''' (δ_H 5.40) 与 C-3 (δ_C 135.2) 存在远程相关, H-1''' (δ_H 4.88) 与 C-2''' 存在远程相关, 可以确定低聚糖的位置和连接顺序。根据以上推断, 确定了化合物 I 的结构 (图 1), 命名为 sutchuenoside A, 又称川藿苷 A。

化合物 II: 黄色粉末, Molish 反应和 Mg-HCl 反应为阳性, 紫外灯下呈棕色荧光, 紫外光谱有黄酮

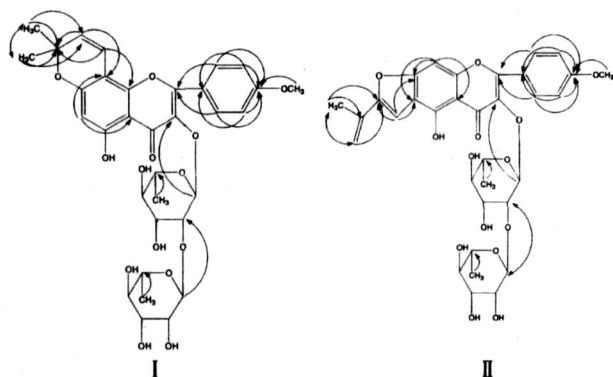


图1 化合物 I 和 II 的结构式和重要的 HMBC 相关

Fig 1 Structures and key HMBC correlations of compounds I and II

类化合物吸收特征。将化合物 II 酸水解, 检出 *L*-鼠李糖, 示化合物 II 为黄酮苷类化合物。(+) ES-MS m/z : 679 $[M + Na]^+$, 给出分子式为 $C_{33}H_{36}O_{14}$ 。 1H -NMR (表 1) 谱中, δ_H 12.74 (1H, s) 处有 5 位酚羟基质子信号; δ_H 2.12 (3H, s), 5.25 (1H, br s), 5.68 (1H, br s), 7.26 (3H, s) 处的信号表明可能存在异丙烯基呋喃基团。HMBC (图 1) 实验表明, H-5'' (δ_H 2.12) 与 C-3' (δ_C 132.5), C-2' (δ_C 156.4) 存在远程相关, H-4'' (δ_H 5.25, 5.28) 与 C-2' (δ_C 156.4) 存在远程相关, H-1' (δ_H 7.26) 与 C-2' (δ_C 156.4) 存在远程相关, 进一步证实了异丙烯基呋喃基团的存在; 同时亦观察到, 化合物 I 的 C-6 信号 δ_C 99.7 在化合物 II 中消失, 而观察到 δ_C 110.2; δ_H 6.26 在化合物 II 中消失, 而观察到 δ_H 7.04; 并且 H-1' (δ_H 7.26) 与 C-6 (δ_C 110.2), C-7 (δ_C 158.5) 存在远程相关, H-8 (δ_H 7.04) 与 C-6 (δ_C 110.2), C-7 (δ_C 158.5), C-10 (δ_C 107.7) 存在远程相关, 表明异丙烯基呋喃基团在 C-6 和 C-7 位成环。在 1H -NMR (表 1) 谱中观察到 δ_H 7.12 (2H, d, $J = 9$ Hz) 和 δ_H 7.92 (2H, d, $J = 9$ Hz) 处有一个 AA'XX' 耦合系统, 综合考虑 HMBC 实验中低聚糖糖链一些相关峰的信息, 可以推断化合物 II 的结构 (图 1), 命名为 sutchuenoside B, 又称川藿苷 B。

化合物 III: 白色粉末, Mg-HCl 反应为阳性。 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 8.27 (1H, s, H-2), 7.95 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.38 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.86 (1H, s, H-8), 6.81 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3', 5'); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ : 153.21 (C-2), 123.94 (C-3), 175.16 (C-4), 127.69 (C-5), 115.42 (C-6, 3', 5'), 163.25 (C-7), 102.56 (C-8), 157.93 (C-9), 116.98 (C-10), 123.03 (C-1'), 157.65 (C-4'),

130.51 (C-2', 6')。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[5] 基本一致, 故鉴定该化合物为大豆苷元。

化合物 IV: 黄色粉末, mp 202~203 °C, Mg-HCl 反应为阳性。 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 12.52 (1H, s, C₅-OH), 10.84 (1H, s, C₇-OH), 7.85 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-3', 5'), 6.32 (1H, s, H-6), 5.27 (1H, s, Rha-H-1), 3.85 (3H, s, OMe-4'), 1.67 (3H, s, H-4''), 1.62 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ : 157.18 (C-2), 134.92 (C-3), 178.46 (C-4), 159.33 (C-5), 98.83 (C-6), 162.16 (C-7), 106.42 (C-8), 154.26 (C-9), 104.64 (C-10), 122.76 (C-1'), 130.86 (C-2'), 114.52 (C-3'), 161.75 (C-4'), 114.52 (C-5'), 130.86 (C-6'), 21.63 (C-1''), 122.89 (C-2''), 131.46 (C-3''), 25.87 (C-4''), 18.23 (C-5''), 55.95 (C-OMe), 102.45 (C-Rha-1), 70.81 (C-Rha-2), 71.10 (C-Rha-3), 71.62 (C-Rha-4), 70.55 (C-Rha-5), 17.92 (C-Rha-6)。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[6] 基本一致, 故鉴定该化合物为宝藿苷 I。

化合物 V: 黄色粉末, Mg-HCl 反应为阳性。 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 12.59 (1H, s, C₅-OH), 8.02 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-2', 6'), 7.16 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-3', 5'), 7.05 (1H, s, H-8), 6.96 (1H, s, H-6), 3.85 (3H, s, OMe-4'), 0.82 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, Rha-H-6); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ : 157.61 (C-2), 135.92 (C-3), 179.37 (C-4), 158.56 (C-5), 97.62 (C-6), 164.81 (C-7), 95.11 (C-8), 157.41 (C-9), 102.53 (C-10), 122.42 (C-1'), 131.21 (C-2'), 114.64 (C-3'), 162.01 (C-4'), 114.64 (C-5'), 131.21 (C-6'), 55.99 (C-OMe), 102.53 (C-Rha-1), 71.24 (C-Rha-2), 70.82 (C-Rha-3), 71.61 (C-Rha-4), 70.55 (C-Rha-5), 17.93 (C-Rha-6)。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[7] 基本一致, 故鉴定该化合物为 kaempferide 3-rhamnoside。

化合物 VI: 黄色粉末, mp 231~233 °C, Mg-HCl 反应呈阳性。 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 12.56 (1H, s, OH-5), 7.89 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.64 (1H, s, H-6), 3.86 (3H, s, OCH₃-4'), 1.69 (3H, s, H-4''), 1.60 (3H, s, H-5''), 0.79 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, R-H-6); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ : 157.77 (C-2), 135.13 (C-3), 178.77 (C-4), 159.56 (C-5), 98.62 (C-6), 160.99 (C-7), 108.80 (C-8), 153.49 (C-9), 106.08 (C-10), 122.61 (C-1'), 131.02 (C-2'), 114.55 (C-3'), 161.89

(C-4), 114.55 (C-5), 131.02 (C-6), 21.88 (C-1'), 122.74 (C-2'), 131.55 (C-3'), 25.91 (C-4'), 18.31 (C-5'), 55.98 (C-OMe), 102.48 (C-Rha-1), 70.81 (C-Rha-2), 71.15 (C-Rha-3), 71.60 (C-Rha-4), 70.54 (C-Rha-5), 17.91 (C-Rha-6), 101.05 (C-Glc-1), 73.84 (C-Glc-2), 77.09 (C-Glc-3), 70.16 (C-Glc-4), 77.67 (C-Glc-5), 61.12 (C-Glc-6)。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[6]基本一致,故鉴定该化合物为淫羊藿苷。

化合物 VII 黄色粉末, mp 159~161 °C, Mg-HCl 反应为阳性。¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ: 12.52 (1H, s, C₅-OH), 6.32 (1H, s, H-6), 7.86 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 1.67 (3H, s, H-4'), 1.62 (3H, s, H-5'), 3.85 (3H, s, OMe-4'), 5.37 (1H, s, Rha-H-1), 4.88 (1H, s, Rha-H-1); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ: 157.11 (C-2), 134.85 (C-3), 178.35 (C-4), 159.35 (C-5), 98.88 (C-6), 161.79 (C-7), 106.47 (C-8), 154.25 (C-9), 104.54 (C-10), 122.78 (C-1'), 130.87 (C-2'), 114.53 (C-3'), 162.38 (C-4'), 114.53 (C-5'), 130.87 (C-6'), 21.64 (C-1''), 122.78 (C-2''), 131.45 (C-3''), 25.87 (C-4''), 18.23 (C-5''), 55.95 (C-OMe), 101.19 (C-Rha-1), 76.02 (C-Rha-2), 70.97 (C-Rha-3), 72.42 (C-Rha-4), 70.60 (C-Rha-5), 18.07 (C-Rha-6), 102.07 (C-Rha-1'), 70.72 (C-Rha-2'), 71.11 (C-Rha-3'), 71.86 (C-Rha-4'), 69.27 (C-Rha-5'), 17.96 (C-Rha-6')。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文

献报道^[8]基本一致,故鉴定该化合物为 anhydroicaritin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1→2)- α -L-rhamnopyranoside。

结合理化常数和波谱数据,化合物 VIII~X 分别鉴定为对羟基苯甲酸^[9]、胡萝卜苷^[10]、 β -谷甾醇^[11]。

参考文献:

- [1] 李作洲, 徐艳琴, 王 瑛, 等. 淫羊藿属药用植物的研究现状与展望 [J]. 中草药, 2005, 36(2): 289-294.
- [2] Makarova M N, Pozharitskaya O N, Shikov A N, et al. Effect of lipid-based suspension of *Epimedium koreanum* Nakai extract on sexual behavior in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2007, 114: 412-416.
- [3] Pan Y, Kong L D, Xia X, et al. Antidepressant-like effect of icariin and its possible mechanism in mice [J]. *Pharmacol Biochem Behav*, 2005, 82: 686-694.
- [4] 李 花. 淫羊藿药理作用的研究现状及展望 [J]. 现代医药卫生, 2008, 24(22): 3413-3414.
- [5] 徐德平. 丹贝异黄酮的提取分离及其结构与功能的相关性研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2001, 23-27.
- [6] 张树军, 郭洪利, 赵树军, 等. 心叶淫羊藿化学成分的研究 II [J]. 中草药, 2008, 39(3): 325-327.
- [7] Bilia A R, Palme E, Marsili A, et al. A flavonol glycoside from *Agrimonia eupatoria* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(4): 1078-1079.
- [8] 李文魁, 郭宝林, 肖培根. 万山淫羊藿的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 1996, 21(10): 614-616.
- [9] 李文魁, 肖培根, 张如意. 朝鲜淫羊藿的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 1994, 6(3): 4-8.
- [10] 斯建勇, 高光跃, 陈迪华, 等. 云南山楂果化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1994, 6(2): 49-51.
- [11] 杨红原, 赵桂兰, 王军宪. 红花酢浆草化学成分的研究 [J]. 西北药学杂志, 2006, 21(4): 156-157.

细柱五加叶的化学成分

安士影^{1,2}, 钱士辉^{2*}, 蒋建勤^{1*}, 王康才³

(1. 中国药科大学, 江苏 南京 210009; 2. 江苏省中医药研究院, 江苏 南京 210028;

3. 南京农业大学, 江苏 南京 210095)

摘 要:目的 研究细柱五加 *Acanthopanax gracilistylus* 叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、重结晶等方法, 根据理化性质和光谱数据鉴定化合物的结构。结果 从细柱五加叶中得到 17 个化合物, 分别鉴定为异贝壳杉烷酸[(-)-kaur-16-en-19-oic acid, I]、槲皮素(queretin, II)、山柰酚(kaempferol, III)、原儿茶酸(proto catechuic acid, IV)、acankoreoside A (V)、acantrifoside A (VI)、 α , 11 α -dihydroxy-20(29)-lupene-23, 28-dioic acid (VII)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VIII)、胡萝卜苷(daucosterol, IX)、棕榈酸(palmitic acid, X)、芦丁(rutin, XI)、stigmast-5, 22-dien-3-O- α -D-

* 收稿日期: 2009-03-05

基金项目: 江苏省公益研究项目(BM2006104)

作者简介: 安士影(1983—), 女, 黑龙江省绥化市人, 硕士, 从事天然产物及其活性研究。

Tel: 13770564963 E-mail: anshying@126.com

* 通讯作者 钱士辉 Tel: (025) 85639644 E-mail: njqsh2005@126.com

蒋建勤 Tel: 13913982651 E-mail: cpjqq@yahoo.com.cn