

- 2001, 57(31): 6721-6726.
- [3] Su Y F, Guo D A, Guo H Z, et al. Four new triterpenoid saponins from *Conyza blinii* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(1): 32-36.
- [4] Su Y F, Koike K, Guo D A, et al. Three new labdane diterpenoid glycosides from *Conyza blinii* [J]. *Heterocycles*, 2002, 56(1-2): 265-271.
- [5] 苏艳芳, 刘建生, 果德安, 等. 金胆草黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 2001, 32(6): 496-497.
- [6] Chai X, Su Y F, Guo L P, et al. Phenolic constituents from *Conyza sumatrensis* [J]. *Biochem System Ecol*, 2008, 36(3): 216-218.
- [7] Lin Y L, Wang C N, Shiao Y J, et al. Benzolignanoid and polyphenols from *Origanum vulgare* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2003, 50(5): 1079-1083.
- [8] Nakazawa T, Ohsawa K. Metabolites of orally administered *Perilla frutescens* extracts in rats and humans [J]. *Biol Pharm Bull*, 2000, 23(1): 122-127.
- [9] Du Q Z, Cui H G. A new flavone glycoside from the fruits of *Luffa cylindrical* [J]. *Fitoterapia*, 2007, 78(7-8): 609-610.
- [10] 杨念云, 任爱农, 胡万春, 等. 菊花脑嫩茎叶的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(5): 402-404.
- [11] 黄洪波, 包文芳, 杨芳芳, 等. 灯盏花的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2001, 18(4): 266-267.
- [12] Quintin J, Lewin G. Semisynthesis of linarin, acacetin, and 6-iodoapigenin derivatives from diosmin [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(9): 1624-1627.
- [13] He Q, Zhu E Y, Wang Z T, et al. Flavones isolated from *Codonopsis xundianensis* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2004, 13(3): 212-213.
- [14] Xiong J, Zhou J, Dai H F, et al. Chemical constituents from *Phytolacca polyandra* [J]. *Acta Bot Yunnan*, 2002, 24(3): 401-405.
- [15] Gomes D C F, Alegrio L V. Acyl sterol glycosides from *Pithecellobium cauliflorum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1365-1367.
- [16] Yamada K, Hara E, Miyamoto T, et al. Isolation and structure of biologically active glycosphingolipids from the sea cucumber *Cucumaria echinata* [J]. *Eur J Org Chem*, 1998, 1998(2): 371-378.
- [17] 华会明, 程卯生, 李 锐. 柳穿鱼中神经酰胺类化学成分的结构鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2003, 10(1): 57-59.
- [18] 陈雪松, 陈迪华, 斯建勇, 等. 天师栗化学成分的研究 [J]. 药学报, 2000, 35(3): 198-200.
- [19] Iijima T, Yaoita Y, Kikuchi M. Chemical constituents of *Erigeron* genus. I. Triterpenoids and sterols from *Erigeron sumatrensis* Retz., *Erigeron philadelphicus* L. and *Erigeron annuus* (L.) Pers. [J]. *J Tohoku Pharm Univ*, 2002, 49: 71-77.

光叶淫羊藿的化学成分研究

张海艳¹, 秦海林², 赵天增^{1*}, 王惠亭³

(1. 河南省科学院 天然产物重点实验室, 河南 郑州 450002; 2. 中国医学科学院药物研究所, 北京 100050;

3. 郑州大学第一附属医院, 河南 郑州 450052)

摘要:目的 研究光叶淫羊藿全草的化学成分, 为阐明其有效成分提供依据。方法 利用硅胶柱色谱进行分离, 根据化合物的光谱数据鉴定其结构。结果 从光叶淫羊藿根、茎中分离得到了8个化合物, 其中1个木脂素类成分, 1个甾体类成分, 6个黄酮类成分, 分别为(7S, 8R, 8'R)-3, 3'-二甲氧基-4, 4', 8'-三羟基-9-乙酰氧基-7, 9-环氧木脂素(I)、胡萝卜苷(II)、淫羊藿次苷C(III)、2"-鼠李糖大花淫羊藿苷A(IV)、淫羊藿苷(V)、淫羊藿次苷A(VI)、朝藿定C(VII)和柔荑苷(VIII); 从光叶淫羊藿叶中分离得到了4个化合物, 其中2个黄酮类成分, 2个苯乙醇苷类成分, 分别鉴定为thalictoside(IX)、sutchuenoside A(X)、icariside D₂(XI)和山柰苷(XII)。结论 所有12个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词:光叶淫羊藿; (7S, 8R, 8'R)-3, 3'-二甲氧基-4, 4', 8'-三羟基-9-乙酰氧基-7, 9-环氧木脂素; 木脂素类; 黄酮苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)11-1719-05

光叶淫羊藿 *Epimedium sagittatum* (Sieb. et Zucc.) Maxim. var. *glabratum* T. S. Ying 系小檗科淫羊藿属植物, 为主要药用种箭叶淫羊藿 *E. sagittatum* (Sieb. et Zucc.) Maxim. 的近缘种, 分布于我国贵州、湖北、湖南、广西等地。光叶淫羊藿为多年生草本, 高30~50 cm。根状茎长, 横走, 生

多数须根。茎直立, 有棱, 基部包有鳞片。一回三出复叶, 小叶片长卵形至卵状披针形, 长4~12 cm, 宽2.5~5 cm; 先端渐尖, 两侧小叶基部明显偏斜, 外侧呈箭形。叶片革质。典型的聚伞状圆锥花序, 花多达300~400朵; 花瓣为浅兜状, 兜长在1 mm以下; 叶背有稀疏贴生柔毛; 花粉外壁纹饰为条网状-网

收稿日期: 2009-05-12

基金项目: 河南省科技厅重点科技项目(0423022800)

作者简介: 张海艳(1973—), 女, 河南省巩义市人, 博士, 副研究员, 研究方向为天然产物化学。

* 通讯作者 赵天增 Tel: (0371) 65353128 E-mail: tianzeng_zhao@163.com

状。生于海拔400~1340 m灌木林下或山谷中^[1]。

本实验研究了光叶淫羊藿全草的化学成分,为阐明其有效成分提供根据。利用硅胶柱色谱进行分离,根据化合物的光谱数据鉴定其结构。从光叶淫羊藿根、茎醋酸乙酯萃取物中分离得到了4个化合物,分别鉴定为(7*S*,8*R*,8'*R*)-3,3'-二甲氧基-4,4',8'-三羟基-9-乙酰氧基-7,9-环氧木脂素[(7*S*,8*R*,8'*R*)-3,3'-dimethoxy-4,4',8'-trihydroxy-9-acetoxy-7,9-exopylignan, I]、胡萝卜苷(daucosterol, II)、淫羊藿次苷C(epimedoside C, III)和2''-鼠李糖大花淫羊藿苷A(2''-*O*-rhamnosyl icarisiide A, IV);从光叶淫羊藿根、茎正丁醇萃取物中分离得到了4个化合物,分别鉴定为淫羊藿苷(icariin, V)、淫羊藿次苷A(epimedoside A, VI)、朝藿定C(epimedin C, VII)和柔荑苷(rouhuoside, VIII);从光叶淫羊藿叶醋酸乙酯萃取物中分离得到了2个化合物,分别鉴定为thalictoside(IX)和sutchuenoside A(X);从光叶淫羊藿叶正丁醇萃取物中分离得到了2个化合物,分别鉴定为icarisiide D₂(XI)和山柰苷(kaempferitrin, XII)。其中,纠正了化合物I原文献中的结构表达^[2],所有12个化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

旋光度用Model 343 Polarimeter型旋光仪测定。红外光谱IR用Testscan Shimadzu FTIR 8000 series HYPER型红外光谱仪测定。质谱ESI-MS用Waters Micromass公司Q-ToF Micro™型高分辨质谱仪测定。EI用Autospec-Ultima ETOF型质谱仪测定;核磁共振谱用Bruker DPX 400型核磁共振仪测定。柱色谱硅胶200~300目和薄层色谱硅胶GF₂₅₄均为青岛海洋化工厂生产。光叶淫羊藿采自贵州江口,经河南农业大学朱长山教授鉴定。

2 提取与分离

取阴干的光叶淫羊藿根、茎8 kg,粉碎,用10倍量95%乙醇回流提取3次,滤液合并浓缩后,用石油醚萃取4次,回收溶剂至无醇味,所得浸膏用水溶解,然后依次用醋酸乙酯和正丁醇萃取。醋酸乙酯部分用5% NaHCO₃水溶液萃取3次,用水洗至中性,浓缩成浸膏(39 g)。取此浸膏39 g用硅胶柱色谱分离,用石油醚-醋酸乙酯(10:1~5:5)和三氯甲烷-甲醇(100:1~5:1)溶剂体系进行梯度洗脱,每250 mL收集1份,合并相同流份,在98~115份得木脂素类化合物I(300 mg);在132~136份得胆甾醇类化合物II(120 mg);在139份和159份分

别得黄酮类化合物III(20 mg)和IV(30 mg)。正丁醇部分用5% NaHCO₃水溶液萃取3次,用水洗至中性,浓缩成浸膏(120 g)。取此浸膏120 g用硅胶柱色谱分离,用三氯甲烷-甲醇(100:1~4:1)溶剂体系进行梯度洗脱,每500 mL收集1份,合并相同流份,在127~154份得黄酮类化合物V(150 mg);在219~220份得黄酮类化合物VI(9 mg);第267~269份合并后经再次硅胶柱色谱分离,得黄酮类化合物VII(20 mg);在第315份得黄酮类化合物VIII(25 mg)。

取阴干的光叶淫羊藿叶0.5 kg,粉碎,用10倍量95%乙醇回流提取3次,滤过,减压浓缩至干后,加2000 mL水溶解,滤掉水不溶物。滤液用醋酸乙酯和正丁醇分别萃取。醋酸乙酯部分蒸至糖浆状,得浸膏29 g。取醋酸乙酯浸膏29 g拌样用硅胶柱色谱分离,用三氯甲烷-甲醇(10:1~4:1)溶剂体系进行梯度洗脱,每60 mL收集1份,合并相同流份,在第36份得苯乙醇苷类化合物IX(15 mg);在第38~39份得黄酮类化合物X(500 mg)。正丁醇部分蒸至糖浆状,得浸膏29 g。取正丁醇浸膏29 g拌样用硅胶柱色谱分离,用三氯甲烷-甲醇(10:1~4:1)溶剂体系进行梯度洗脱,每60 mL收集1份,合并相同流份,在第37份得苯乙醇苷类化合物XI(10 mg);在第42~44份得黄酮类化合物XII(65 mg)。

3 结构鉴定

化合物I:白色无定形粉末。 $[\alpha]_D^{20}$: -139(c, CDCl₃)。EI-MS m/z : 418, 281, 221, 191, 180, 163, 152, 137(100%), 131, 123, 97。HRESI-MS m/z : 441.1519 [M + Na]⁺, C₂₂H₂₆O₈Na, 计算值441.1525; 457.1291 [M + K]⁺, C₂₂H₂₆O₈K, 计算值457.1265。IR_{max}^{CCl₄} (cm⁻¹): 3427.3, 2929.3, 2846.7, 1732.0, 1604.7, 1514.0, 1263.6, 1033.8, 754.1。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 2.01(3H, s, acetyl CH₃), 2.32(1H, br, OH-8'), 2.56(1H, brq, J =6.8 Hz, H-8), 2.81(1H, d, J =13.7 Hz, H-7'a), 2.92(1H, d, J =13.7 Hz, H-7'b), 3.67(1H, d, J =9.5 Hz, H-9'a), 3.82, 3.84(各3H, s, OCH₃-3, 3'), 3.85(1H, d, J =9.5 Hz, H-9'b), 4.18(1H, dd, J =6.8, 11.3 Hz, H-9b), 4.34(1H, dd, J =11.3, 6.8 Hz, H-9b), 4.65(1H, d, J =6.8 Hz, H-7), 5.88, 5.91(1H, brs, OH-4, 4'), 6.71(1H, dd, J =8.0, 1.9 Hz, H-6'), 6.76(1H, d, J =1.9 Hz, H-2'), 6.82(1H, d, J =

8.1 Hz, H-5), 6.83 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.84 (1H, dd, $J=8.1, 1.6$ Hz, H-6), 6.99 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.7 (acetyl CH_3), 39.3 (C-7'), 56.1 (C-8), 55.7, 55.8 (OCH_3 -3, 3'), 62.3 (C-9), 77.4 (C-9'), 81.1 (C-8'), 84.2 (C-7), 108.8 (C-2), 112.6 (C-2'), 114.0, 114.5 (C-5, 5'), 119.5 (C-6), 122.5 (C-6'), 127.7 (C-1'), 133.1 (C-1), 144.6 (C-4'), 145.3 (C-4), 146.5, 146.7 (C-3, 3'), 170.9 (acetyl $\text{C}=\text{O}$)。通过 ^1H - ^1H COSY、HSQC、HMBC 等 1D NMR、2D NMR 技术对化合物 I 的 NMR 数据进行了归属, 同时通过 NOESY 技术对文献中立体结构^[2]进行了修正; NOESY 显示 δ_{H} 4.65 (H-7), 2.81 (H-7'a), 2.92 (H-7'b), 4.18 (H-9a), 4.34 (H-9b) 相互之间有强 NOE 相关, δ_{H} 2.56 (H-8), 6.99 (H-2), 6.84 (H-6) 相互之间有强 NOE 相关, 表明化合物 I 的 8 位和 8' 位取代基在同侧, 7 位取代基和 8' 位羟基同侧。因此, 化合物 I 的结构为 (7*S*, 8*R*, 8'*R*)-3, 3'-二甲氧基-4, 4', 8'-三羟基-9-乙酰氧基-7, 9-环氧木脂素, 英文名为 (7*S*, 8*R*, 8'*R*)-3, 3'-dimethoxy-4, 4', 8'-tri-hydroxy-9-acetoxy-7, 9-exopylignan, 化合物 I 的化学结构式见图 1。

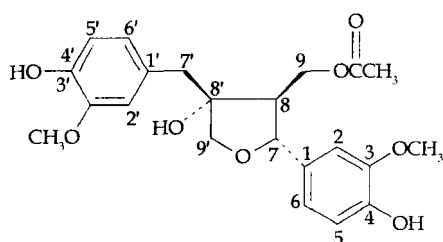


图1 化合物 I 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of compound I

化合物 II: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱数据与文献报道^[3]数据完全一致, 且与对照品共薄层色谱只显一个点, 故确定化合物 II 为胡萝卜苷。

化合物 III: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.63, 1.77 (各 3H, s, H-14, 15), 5.00 (1H, d, $J=6.8$ Hz, H-1'') [文献中 5.35 (1H, brs, H-1'') 数据有误, 偶合常数太小, 不符合双直立氢偶合规律], 5.21 (1H, t, $J=6.8$ Hz, H-12), 6.60 (1H, s, H-6), 6.95 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 8.06 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 9.49 (1H, s, OH-4'), 10.14 (1H, s, OH-3), 12.47 (1H, s, OH-5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 18.1 (C-15), 21.4 (C-11), 25.7 (C-14), 60.8 (C-6''), 69.8 (C-4''), 73.6 (C-2''), 76.8 (C-3''), 77.3 (C-5''), 97.6 (C-6),

100.6 (C-1''), 104.6 (C-10), 108.2 (C-8), 114.3 (C-3', 5'), 122.0 (C-1'), 122.6 (C-12), 129.7 (C-2', 6'), 131.2 (C-13), 136.0 (C-3), 147.7 (C-2), 153.9 (C-9), 158.7 (C-5), 159.5 (C-4'), 160.2 (C-7), 176.6 (C-4)。以上波谱数据与文献报道^[4,5]数据一致, 故鉴定化合物 III 为淫羊藿次苷 C。

化合物 IV: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.83 (3H, d, $J=5.3$ Hz, H-6'' 或 6'''), 1.12 (3H, d, $J=6.1$ Hz, H-6'' 或 6'''), 1.62, 1.68 (各 3H, s, H-14, 15), 4.89, 5.39 (各 1H, brs, H-1'', 1'''), 5.15 (1H, t, $J=6.8$ Hz, H-12), 6.34 (1H, s, H-6), 7.77 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 10.23 (1H, s, OH-4'), 10.85 (1H, s, OH-7), 12.62 (1H, s, OH-5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 17.7 (C-6''), 17.8 (C-6'''), 18.0 (C-15), 21.1 (C-11), 25.6 (C-14), 70.3 (C-5''), 70.3 (C-5'''), 70.5 (C-2''), 70.7 (C-3''), 70.8 (C-3'''), 71.6 (C-4''), 72.1 (C-4'''), 75.7 (C-2''), 98.5 (C-6), 100.3 (C-1''), 104.3 (C-10), 101.8 (C-1'''), 106.1 (C-8), 115.6 (C-3', 5'), 120.8 (C-1'), 122.0 (C-12), 130.7 (C-2', 6'), 131.1 (C-13), 134.8 (C-3), 153.0 (C-9), 157.3 (C-2), 159.1 (C-5), 160.2 (C-4'), 161.8 (C-7), 178.1 (C-4)。以上波谱数据与文献报道^[6]一致, 故鉴定化合物 IV 为 2''-鼠李糖大花淫羊藿苷 A。

化合物 V: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱数据与文献报道^[7]一致, 故鉴定化合物 V 为淫羊藿苷。

化合物 VI: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.92 (3H, d, $J=5.6$ Hz, H-6''), 1.64, 1.72 (各 3H, s, H-14, 15), 3.08 (1H, m, H-5''), 5.06 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1'''), 5.19 (1H, t, $J=7.3$ Hz, H-12), 5.37 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-1''), 6.63 (1H, s, H-6), 6.93 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.99 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD) δ : 16.0 (C-6''), 16.6 (C-15), 21.1 (C-11), 24.2 (C-14), 60.8 (C-6''), 69.5, 70.3, 70.5, 70.5, 71.6 (C-2'' ~ 5'', 4''), 73.3 (C-2'''), 76.6 (C-3'''), 76.7 (C-5'''), 97.7 (C-6), 100.3 (C-1'''), 101.9 (C-1'), 105.9 (C-8), 108.9 (C-10), 115.0 (C-3', 5'), 121.0 (C-1'), 122.0 (C-12), 131.0 (C-13), 130.4 (C-2', 6'), 134.7 (C-3), 153.0 (C-9), 158.1 (C-2), 159.4 (C-5), 160.1 (C-4'), 160.4 (C-7), 178.5 (C-4)。以上波谱数据与文献报道^[8]一致,

故鉴定化合物Ⅵ为淫羊藿次苷A。

化合物Ⅶ：黄色粉末。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 0.83(3H, d, *J* = 5.2 Hz, H-6''), 1.12(3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6'''), 1.62(3H, s, H-14), 1.70(3H, s, H-15), 3.51(1H, dd, *J* = 6.7, 11.8 Hz, H-11a), 3.59(1H, dd, *J* = 6.7, 11.8 Hz, H-11b), 4.14(1H, brs, H-2''), 4.90(1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-1'''), 5.02(1H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1'''), 5.18(1H, t, *J* = 6.7 Hz, H-12), 5.40(1H, brs, H-1''), 6.66(1H, s, H-6), 7.12(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 7.89(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6')。 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 17.4(C-6''), 17.5(C-6'''), 17.8(C-15), 21.3(C-11), 25.4(C-14), 55.4(OCH₃), 60.5(C-6'''), 68.7(C-5''), 69.6(C-4''), 70.0(C-3''), 70.2(C-2''), 70.4(C-3'''), 71.3(C-4''), 71.8(C-4'''), 73.3(C-2'''), 75.5(C-2''), 76.5(C-3'''), 77.1(C-5'''), 98.0(C-6), 100.4(C-1'''), 100.6(C-1''), 101.5(C-1'''), 105.5(C-10), 108.3(C-8), 114.0(C-3', 5'), 122.0(C-1'), 122.1(C-12), 130.5(C-2', 6'), 131.0(C-13), 134.5(C-3), 152.9(C-9), 157.2(C-2), 159.0(C-5), 160.5(C-7), 161.4(C-4'), 178.1(C-4)。以上波谱数据与文献报道^[9]一致,故鉴定化合物Ⅶ为朝藿定C。

化合物Ⅷ：黄色粉末。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 0.87(3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-6''), 1.61(3H, s, H-14), 1.69(3H, s, H-15), 5.00, 5.17(各1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 5.17(1H, t, *J* = 6.4 Hz, H-12), 5.58(1H, brs, H-1''), 6.62(1H, s, H-6), 6.95(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 7.82(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 10.26(1H, s, OH-4'), 12.62(1H, s, OH-5)。 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 17.5(C-6''), 18.0(C-15), 21.6(C-11), 25.6(C-14), 60.6(C-6''), 60.8(C-6'''), 69.4(C-5''), 69.8(C-3''), 70.4(C-4'''), 70.9(C-4''), 71.8(C-2''), 73.5(C-2'''), 74.0(C-2''), 76.4(C-3''), 76.8(C-5''), 76.8(C-3'''), 77.3(C-5'''), 81.5(C-4''), 98.3(C-6), 100.8(C-1'''), 101.2(C-1''), 105.7(C-1''), 106.3(C-10), 108.4(C-8), 115.6(C-3', 5'), 120.7(C-1'), 122.4(C-12), 130.8(C-2', 6'), 131.2(C-13), 134.8(C-3), 153.1(C-9), 157.6(C-2), 159.3(C-4'), 160.4(C-7), 160.6(C-5), 178.4(C-4)。以上波谱数据与文献报道^[10]一致,故鉴定化合物Ⅷ为柔藿苷。

化合物Ⅸ：白色粉末。HRESI-MS *m/z*: 329.114 7 [M - H]⁻, C₁₄H₁₉NO₈ 计算值:

329.302 9。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 3.16(2H, t, *J* = 6.8 Hz, H-β), 4.81(2H, t, *J* = 6.8 Hz, H-α), 5.30(1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1'), 6.94(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3, 5), 7.19(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2, 6)。 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 31.9(C-β), 60.9(C-6'), 70.0(C-5'), 73.4(C-4'), 76.5(C-3'), 76.8(C-α), 77.2(C-2'), 100.6(C-1'), 116.4(C-3, 5), 129.8(C-2, 6), 129.9(C-4), 156.6(C-1)。以上波谱数据与文献报道^[11,12]一致,故鉴定化合物Ⅸ为 thalictoside。

化合物Ⅹ：黄色粉末。HRESI-MS *m/z*: 619.166 2 [M - H]⁻, C₂₉H₃₁O₁₅ 计算值: 619.234 0。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 0.70(3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6''), 1.13(3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6'''), 2.00(3H, s, acetyl CH₃), 5.27(1H, brs, H-1''), 5.56(1H, brs, H-1''), 6.47(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.80(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.95(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 7.78(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 10.31(1H, s, OH-4'), 12.56(1H, s, OH-5)。 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 17.3(C-6''), 18.1(C-6'''), 21.1(acetyl CH₃), 68.0(C-5''), 68.2(C-3''), 70.0(C-2''), 70.1(C-2''), 70.3(C-5'''), 70.4(C-3'''), 71.8(C-4''), 73.3(C-4''), 94.8(C-8), 98.6(C-1''), 99.7(C-6), 106.0(C-10), 101.7(C-1''), 115.6(C-3', 5'), 120.4(C-1'), 130.9(C-2', 6'), 134.5(C-3), 156.4(C-9), 158.2(C-2), 160.5(C-4'), 161.1(C-5), 161.9(C-7), 170.1[acetyl (C=O)], 178.0(C-4)。以上波谱数据与文献报道^[13]一致,故鉴定化合物Ⅹ为 sutchuenoside A。

化合物Ⅺ：白色粉末。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD)δ: 2.79(2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-β), 3.74(2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-α), 5.30(1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1'), 7.05(2H, d, *J* = 7.7 Hz, H-3, 5), 7.17(2H, d, *J* = 7.7 Hz, H-2, 6)。 ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD)δ: 31.9(C-β), 60.9(C-6'), 62.7(C-α), 69.6(C-5'), 73.2(C-4'), 76.3(C-3'), 76.8(C-2'), 100.8(C-1'), 116.2(C-3, 5), 129.2(C-2, 6), 134.8(C-4), 155.9(C-1)。以上波谱数据与文献报道^[14]一致,故鉴定化合物Ⅺ为 icariside D₂。

化合物Ⅻ：黄色针状晶体。¹H-NMR、¹³C-NMR波谱数据与文献报道^[15,16]一致,故鉴定化合物Ⅻ为山柰苷。

参考文献:

- [1] 何顺志, 郭宝林, 王晓春. 箭叶淫羊藿及近缘种的分类研究

- [J]. 贵州科学, 2003, 21(1-2): 102-106.
- [2] Tokuko Y, Daigo K, Takemoto T. Studies on the constituents of *Epimedium*. III. Lignoids of *Epimedium grandiflorum* Morr [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1975, 95(5): 557-563.
- [3] 颜世利, 巴杭, 阿吉艾克拜尔. 新疆醉马草化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 395-398.
- [4] 李枫, 刘永隆. 宝藿甙 II, III, IV, V 的分离和结构研究 [J]. 药学学报, 1988, 23(9): 672-681.
- [5] 李文魁, 郭宝林, 吕木坚, 等. 万山淫羊藿的化学成分 (II) [J]. 西北药学杂志, 1997, 12(1): 10-12.
- [6] Kang S S, Kang Y J, Lee M W. Flavonoids from *Epimedium koreanum* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(2): 542-546.
- [7] 孔令义, 李意, 何爱民, 等. 降压活性成分淫羊藿甙的 HMQC 和 HMBC 谱研究 [J]. 波谱学杂志, 1996, 13(6): 595-600.
- [8] Fukai T, Nomura T. Seven prenylated flavonol glycosides from two *Epimedium* species [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(1): 259-266.
- [9] 韩冰, 沈彤, 刘东, 等. 黔岭淫羊藿的化学成分研究 II [J]. 中国药理学杂志, 2002, 37(10): 740-742.
- [10] Li Y S, Liu Y L. Flavonol glycosides from *Epimedium pubescens* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(5): 1337-1339.
- [11] Ina H, Iida H. Isolation and structure of thalictoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(3): 726-729.
- [12] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (Miq) Nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(3): 1109-1117.
- [13] Mizuno M, Linuma M, Tanaka T, et al. Sutchuenoside A; a new kaempferol glycoside from the aerial parts of *Epimedium sutchuenense* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(5): 1427-1429.
- [14] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium diphylum* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3483-3485.
- [15] Kuwajima H, Morita M, Takaishi K, et al. Secoiridoid, coumarin and secoiridoid-coumarin glucosides from *Fraxinus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1277-1280.
- [16] Tanahashi T, Shimada A, Nagakura N, et al. A secoiridoid glucose from *Fraxinus insularis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(9): 1649-1651.

太白杜鹃的化学成分研究

刘雄, 高建德, 赵磊

(甘肃中医学院, 甘肃兰州 730000)

摘要:目的 研究太白杜鹃 *Rhododendron purdomii* 的化学成分。方法 利用现代波谱技术 (MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT) 和化学方法进行结构鉴定。结果 从太白杜鹃全草的醋酸乙酯部分中分离出 12 个化合物, 对其其中 9 个化合物进行了结构鉴定, 分别为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷 (I)、金丝桃苷 (II)、槲皮素 (III)、异菝葜亭 (IV)、 α -香树脂醇 (V)、 β -香树脂醇 (VI)、齐墩果酸 (VII)、 β -谷甾醇 (VIII)、 β -胡萝卜苷 (IX)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 太白杜鹃; 黄酮; 黄酮苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)11-1723-03

杜鹃属植物广泛分布于我国各地, 种类繁多, 具有极高的欣赏价值, 也有很高的经济价值, 国内外对其研究的领域非常广, 目前研究最多的是杜鹃属植物的植物化学、孢粉学、形态学分类、生态与分布和新种与变种的发现等领域^[1]。太白杜鹃 *Rhododendron purdomii* Rehd. et Wils. 系杜鹃花科杜鹃花属植物, 分布于甘肃、陕西和河南等省, 生于海拔 1 800~3 400 m 的山坡林中。花可治久喘, 并有健胃、顺气和调经的功效^[2]。国内外有关太白杜鹃化学成分及其活性的研究文献报道甚少, 仅见于太白杜鹃挥发油化学成分的报道^[3]。为此, 笔者对其进行化学成分的实验研究, 以便为今后科学开拓杜鹃花属植物资源、开发新的药用植物资源以及创制具

有我国自主知识产权的新药做好前期研究工作。本实验从其全草的乙醇提取物中分得 12 个化合物, 对其其中 9 个化合物进行了结构鉴定, 分别为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷 (I)、金丝桃苷 (II)、槲皮素 (III)、异菝葜亭 (IV)、 α -香树脂醇 (V)、 β -香树脂醇 (VI)、齐墩果酸 (VII)、 β -谷甾醇 (VIII)、 β -胡萝卜苷 (IX), 所有化合物均为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

1.1 仪器与试剂: 熔点用 X-4 型显微熔点仪测定。核磁共振用 Varian Mercury Plus-400BB 及 Varian Mercury Plus-300 BB 核磁共振波谱仪测定; 质谱用 HP 5988A、ZAB-HS 及 Bruker Daltonics Apex III 质谱仪测定; 薄层色谱用硅胶 GF-254、柱色谱用硅胶