

淫羊藿中黄酮类成分研究

李 英^{1,2}, 张小龙^{1,2}, 杨 晶^{1,2}, 张小强^{1,2}, 吴 云^{1,2}, 丁 岗^{1,2}, 王振中^{1,2}, 萧 伟^{1,2*}

1. 江苏康缘药业股份有限公司, 江苏 连云港 222001

2. 中药制药过程新技术国家重点实验室, 江苏 连云港 222001

摘要: 目的 对淫羊藿 *Epimedium brevicornu* 中的化学成分进行研究。方法 采用 D101 大孔树脂柱色谱、硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和制备液相色谱等方法进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从淫羊藿总黄酮提取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 5-羟基-2-异戊烯基苯酚-1- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、kaempferol-3- O -rhamnopransyl-(1 $\rightarrow$ 2)-rhamnopyranoside (2)、3- O - α -L-rhamnosyl-7- O - β -D-glucosyl kaempferol (3)、sagittasine C (4)、山柰酚-3- O -[α -L-鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-半乳糖基]-7- O - α -L-鼠李糖苷 (5)、槲皮素-3,7-二氧- α -L-双鼠李糖苷 (6)、山柰酚-3,7- O - α -L-二鼠李糖苷 (7)、rhamnocitrin-3- O - β -neohesperidoside (8)、山柰酚-3- O - α -L-鼠李糖-7- O -[α -L-鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖] 苷 (9)、hexandraside E (10) 和柔荑苷 (11)。结论 其中化合物 1、5 为淫羊藿中首次分得, 化合物 2、3、4、6 和 9 为淫羊藿属植物中首次分得。

关键词: 淫羊藿; 5-羟基-2-异戊烯基苯酚-1- O - β -D-吡喃葡萄糖苷; 槲皮素-3,7-二氧- α -L-双鼠李糖苷; 山柰酚-3- O - α -L-鼠李糖-7- O -[α -L-鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖]苷; 柔荑苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)14-2057-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.14.007

Chemical constituents of *Epimedium brevicornu*

LI Ying^{1,2}, ZHANG Xiao-long^{1,2}, YANG Jing^{1,2}, ZHANG Xiao-qiang^{1,2}, WU Yun^{1,2}, DING Gang^{1,2}, WANG Zhen-zhong^{1,2}, XIAO Wei^{1,2}

1. Jiangsu Kanion Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang 222001, China

2. State Key Laboratory of Pharmaceutical New-tech for Chinese Medicine, Lianyungang 222001, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Epimedium brevicornu*. **Methods** Compounds were repeatedly separated and purified with D101 macroporous resin column chromatography, silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography and preparative liquid chromatography. Their structures were identified by physico-chemical methods and spectral methods. **Results** Six compounds were identified as 5-hydroxy-2-prenylphenol-1- O - β -D-glucopyranoside (1), kaempferol-3- O -rhamnopransyl-(1 $\rightarrow$ 2)-rhamnopyranoside (2), 3- O - α -L-rhamnosyl-7- O - β -D-glucosyl kaempferol (3), sagittasine C (4), kaempferol-3- O -[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside]-7- O - α -L-rhamnopyranoside (5), 3,7-di- O - α -L-rhamnopyranosyl quercetin (6), Kaempferol-3,7- O - α -L-dirhamnoside (7), rhamnocitrin-3- O - β -neohesperidoside (8), kaempferol-3- O - α -L-rhamnopyranoside-7- O -[α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside] (9), hexandraside E (10), and rousuolide (11). **Conclusion** Compounds 1 and 5 are isolated from this plant for the first time. Compounds 2—4 and 6 are isolated from plants of this genus for the first time.

Key words: *Epimedium brevicornu* Maxim.; 5-hydroxy-2-prenylphenol-1- O - β -D-glucopyranoside; 3,7-di- O - α -L-rhamnopyranosyl quercetin; kaempferol-3- O - α -L-rhamnopyranoside-7- O -[α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside]; rousuolide

淫羊藿为小檗科植物淫羊藿 *Epimedium brevicornu* Maxim. 的干燥叶, 具有补肝肾、健筋骨、助阳益精等功效^[1]。淫羊藿种类繁多, 《中国药典》

2010 年版就收载了 4 种, 淫羊藿是其中之一, 也是《中国药典》中最早使用的品种^[2]。淫羊藿主要化学成分是黄酮类, 此外还有木脂素类、多糖类、酚苷

收稿日期: 2015-03-27

基金项目: 科技部重大新药创制: 现代中药创新集群与数字制药技术平台 (2013ZX09402203)

作者简介: 李 英 (1987—), 女, 助理研究员, 研究方向为中药新药研发。Tel: 15250997231 E-mail: liying726@yeah.net

*通信作者 萧 伟, 男, 研究员级高级工程师, 博士, 研究方向为中药新药的研究与开发。Tel: (0518)81152367 E-mail: kanionlunwen@163.com

类、微量元素等^[3]。现代药理学研究表明,淫羊藿在抗骨质疏松、抗衰老、提高免疫力、抑制肿瘤等方面均有疗效^[4]。为深入研究淫羊藿的化学成分,更好地控制淫羊藿的药材质量和探索其药效物质基础,本实验对淫羊藿叶进行了研究,从其总黄酮提取物中分离得到11个化合物,分别鉴定为5-羟基-2-异戊烯基苯酚-1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(5-hydroxy-2-prenylphenol-1-*O*- β -D-glucopyranoside, **1**)、kaempferol-3-*O*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-rhamnopyranoside (**2**)、3-*O*- α -L-rhamnosyl-7-*O*- β -D-glucosyl kaempferol (**3**)、sagittarine C (**4**)、山柰酚-3-*O*-[α -L-鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-半乳糖苷]-7-*O*- α -L-鼠李糖苷(kaempferol-3-*O*-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside]-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside, **5**)、槲皮素-3,7-二氧- α -L-双鼠李糖苷(3,7-di-*O*- α -L-rhamnopyranosyl quercetin, **6**)、山柰酚-3,7-*O*- α -L-二鼠李糖苷(**7**)、rhamnocitrin-3-*O*- β -neohesperidoside (**8**)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖-7-*O*-[α -L-鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖]苷(kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside-7-*O*-[α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside], **9**)、hexandraside E (**10**)和柔荑苷(rouhuoside, **11**)。其中,化合物**1**、**5**为首次从淫羊藿中分得,化合物**2**、**3**、**4**、**6**和**9**为首次从淫羊藿属植物中分得。

1 仪器与材料

Bruker DPX-400 型核磁共振仪(Bruker 公司); RRLC-Q-TOF-MS (1290-6538, 美国安捷伦公司); Agilent 1100 高效液相色谱仪(配 DAD 四元泵, UV 检测器, 安捷伦公司); Agilent 1260 制备液相色谱仪(配 DAD 二元泵, UV 检测器, 安捷伦公司); Millipore 纯水仪(Elix 5, 上海密理博贸易有限公司)。色谱乙腈(Tedia, 批号 AS1122-801); 色谱甲醇(Tedia, 批号 MS1922-801); 纯化水(自制); 其他试剂均为分析纯; D101 大孔吸附树脂(沧州宝恩吸附材料化工有限公司); 100~200 目柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂分厂, 批号 930052); Sephadex LH-20 (瑞典 GE Healthcare 公司); 薄层色谱硅胶 G 和硅胶 H (青岛海洋化工厂分厂)。

实验用淫羊藿购自甘肃省, 由连云港市康济大药房吴舟主任药师鉴定为小檗科植物淫羊藿 *Epimedium brevicornu* Maxim.。

2 提取与分离

取干燥淫羊藿叶 3.5 kg, 粉碎过筛后加 20 倍量

水提取 3 次, 每次 2 h, 滤过、合并滤液、减压浓缩得到清膏 A; 将清膏 A 加入乙醇, 室温静置, 滤过、浓缩, 回收乙醇得清膏 B; 向清膏 B 中加入纯化水使溶化, 室温静置, 取上清液通过 D101 型大孔吸附树脂柱, 以 4 倍柱体积的纯化水洗脱, 弃去洗脱液, 再以同体积的 85%乙醇洗脱, 收集洗脱液, 最后将 85%乙醇洗脱液经减压浓缩、干燥得到淫羊藿总黄酮提取物 345.5 g。

总黄酮提取物经 D101 大孔树脂柱色谱分离, 依次用乙醇-水(0:100、10:100、20:100、30:100、40:100、50:100、60:100、70:100、80:100、95:100)梯度洗脱, 得到 10 个部位。20%乙醇部位(21.5 g)经硅胶分离, 依次用二氯甲烷-甲醇(20:1、10:1、5:1、2:1、0:1)梯度洗脱, 得到 5 个部位。二氯甲烷-甲醇 5:1 部位经制备液相色谱分离得到化合物 **1**(31 mg)。30%乙醇部位 57.6 g 再用硅胶柱色谱分离(依次用二氯甲烷-甲醇梯度洗脱)得到 5 个部位。二氯甲烷-甲醇 5:1 部位 8.2 g 再经过凝胶柱色谱分离得到 13 个组分(F₁~F₁₃)。F₁₀ 经过高效液相色谱分离得到化合物 **2**(8 mg)、**3**(13 mg)、**4**(11 mg)、**5**(10 mg); F₁₁ 经过高效液相色谱分离得到化合物 **6**(15 mg)、**7**(10 mg)、**8**(8 mg)、**9**(11 mg)、**10**(13 mg)、**11**(9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 棕色粉末, HR-ESI-MS m/z : 341.158 6 [M+H]⁺, 339.145 5 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.01 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-6), 6.56 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5), 5.34 (1H, t, J = 6.8 Hz, H-8), 4.74 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-1"), 1.74 (6H, d, J = 9.2 Hz, H-10, 11); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 150.3 (C-1), 133.4 (C-2), 118.6 (C-3), 117.0 (C-4), 153.8 (C-5), 114.0 (C-6), 29.4 (C-7), 124.2 (C-8), 134.2 (C-9), 18.0 (C-10), 26.1 (C-11), 104.2 (C-1"), 71.6 (C-2"), 75.3 (C-3"), 78.2 (C-4"), 78.4 (C-5"), 62.8 (C-6")。以上数据与文献报道一致^[5-6], 故鉴定化合物 **1** 为 5-羟基-2-异戊烯基苯酚-1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉和 Molish 反应均呈阳性。HR-ESI-MS m/z : 579.172 5 [M+H]⁺, 433.114 2 [M-146+H]⁺, 287.055 3 [M-146-146+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.78 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.70 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.56 (1H, s, 3-Rha-H-1), 5.44 (1H, d, J = 0.8 Hz,

Rha-H-1), 1.27 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6), 0.92 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 3-Rha-H-6)。 ^{13}C -NMR 谱数据见表1。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为 kaempferol-3-*O*-rhamnoprinosyl-(1→2)-rhamno-pyranoside。

化合物 **3**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉和 Molish 反应均呈阳性。HR-ESI-MS m/z : 595.166 9 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 449.107 5 $[\text{M} - 146 + \text{H}]^+$, 287.053 9 $[\text{M} - 146 - 162 + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.78 (2H, d, $J =$

表1 化合物 2、3、7、9 的 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD)
Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds 2, 3, 7, and 9 (100 MHz, CD_3OD)

碳位	2	3	7	9
2	158.4	158.5	156.6	156.7
3	135.6	135.0	134.4	135.3
4	178.4	178.3	178.1	178.2
5	161.6	163.2	161.9	156.7
6	98.4	99.5	99.1	99.3
7	162.1	163.2	166.2	162.1
8	94.2	94.3	94.0	94.2
9	156.6	156.7	159.3	160.8
10	106.4	106.3	106.3	105.7
1'	120.6	120.6	120.3	120.7
2'	130.6	130.6	130.6	130.7
3'	115.4	115.4	117.0	115.3
4'	160.8	161.1	161.9	158.5
5'	115.4	115.4	117.0	115.3
6'	130.6	130.6	130.6	130.7
Rha-1''	101.7	102.0	102.0	101.2
2''	69.9	70.5	70.6	70.4
3''	70.5	71.7	70.8	70.6
4''	72.2	71.8	71.9	73.9
5''	69.6	70.7	70.6	70.3
6''	16.3	16.3	16.3	16.7
Rha-1'''	99.2		98.4	98.4
2'''	76.4		70.3	70.3
3'''	70.5		70.7	70.6
4'''	73.8		72.2	72.8
5'''	72.2		69.4	69.9
6'''	16.7		16.7	16.5
Glc-1'''		100.1		105.7
2'''		73.3		81.3
3'''		76.4		76.4
4'''		69.8		72.4
5'''		76.9		76.5
6'''		61.0		60.9

8.4 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.71 (1H, s, H-8), 6.46 (1H, s, H-6), 5.39 (1H, s, 3-Rha-H-1), 5.05 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, 7-Glc-H-1), 0.93 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, 3-Rha-H-6)。 ^{13}C -NMR 谱数据见表1。以上数据与文献报道数据一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 3-*O*- α -L-rhamnosyl-7-*O*- β -D-glucosyl kaempferol。

化合物 **4**: 黄棕色粉末, 盐酸-镁粉和 Molish 反应均呈阳性。HR-ESI-MS m/z : 693.240 5 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 547.184 2 $[\text{M} - 146 + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.36 (1H, s, H-6'), 7.30 (1H, d, $J = 12.4$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-6), 5.26 (1H, s, 3-Rha-H-1), 5.16 (1H, t, $J = 6.4$, 6.8 Hz, H-12), 4.99 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, 7-Glc-H-1), 1.70 (3H, s, H-14), 1.60 (3H, s, H-15), 0.81 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 3-Rha-H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.3 (C-2), 134.6 (C-3), 178.7 (C-4), 159.5 (C-5), 99.4 (C-6), 160.8 (C-7), 108.6 (C-8), 153.3 (C-9), 105.9 (C-10), 21.9 (C-11), 121.7 (C-12), 131.6 (C-13), 18.3 (C-14), 25.9 (C-15), 122.6 (C-1'), 116.1 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.3 (C-4'), 115.9 (C-5'), 121.1 (C-6'), 55.9 (4'-OCH₃), 102.3 (3-Rha-C-1), 70.5 (3-Rha-C-2), 70.8 (3-Rha-C-3), 71.6 (3-Rha-C-4), 71.1 (3-Rha-C-5), 17.9 (3-Rha-C-6), 100.9 (7-Glc-C-1), 73.8 (7-Glc-C-2), 77.0 (7-Glc-C-3), 70.1 (7-Glc-C-4), 77.6 (7-Glc-C-5), 61.1 (7-Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为 sagittasine C。

化合物 **5**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉和 Molish 反应均呈阳性。HR-ESI-MS m/z : 741.226 1 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 595.166 3 $[\text{M} - 146 + \text{H}]^+$, 443.113 6 $[\text{M} - 146 - 162 + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.06 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-8), 6.42 (1H, s, H-6), 5.52 (1H, s, 7-Rha-H-1), 4.37 (1H, s, 3-Gal-H-1), 5.31 (1H, s, Rha-H-1), 1.09 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 7-Rha-H-6), 1.03 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 157.3 (C-2), 134.8 (C-3), 178.8 (C-4), 162.1 (C-5), 100.6 (C-6), 162.9 (C-7), 95.9 (C-8), 158.4 (C-9), 106.8 (C-10), 121.7 (C-1'), 132.4 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.8 (C-4'), 99.6 (7-Rha-C-1), 71.1 (7-Rha-C-2), 71.5 (7-Rha-C-3), 72.9 (7-Rha-C-4), 69.5 (7-Rha-C-5), 19.2 (7-Rha-C-6), 103.2 (Rha-C-1), 71.3 (Rha-C-2), 71.6 (Rha-C-3), 72.3 (Rha-C-4), 69.2 (Rha-C-5), 19.2 (Rha-C-6), 101.3 (3-Gal-C-1), 74.2

(3-Gal-C-2), 73.2 (3-Gal-C-3), 71.3 (3-Gal-C-4), 74.8 (3-Gal-C-5), 66.5 (3-Gal-C-6)。上述数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚-3-*O*-[α -*L*-鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-半乳糖苷]-7-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **6**: 黄棕色粉末, HR-ESI-MS m/z : 593.153 1 [M-H]⁻, 447.094 9 [M-146-H]⁻, 301.034 1 [M-146-146-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.34 (1H, s, H-2'), 7.29 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-6'), 6.90 (1H, s, H-5'), 6.65 (1H, s, H-8), 6.41 (1H, s, H-6), 5.56 (1H, brs, 7-Rha-H-1), 5.36 (1H, s, 3-Rha-H-1), 1.27 (3H, d, J = 5.2 Hz, 7-Rha-H-6), 0.96 (3H, d, J = 5.6 Hz, 3-Rha-H-6), 4.25 (1H, brs, 7-Rha-H-5), 4.05 (1H, brs, 3-Rha-H-5), 3.85 (1H, m, 7-Rha-H-3), 3.78 (1H, m, 3-Rha-H-3), 3.62 (1H, m, 7-Rha-H-2), 3.50 (1H, m, 3-Rha-H-2), 3.45 (1H, m, 7-Rha-H-4), 3.37 (1H, m, 3-Rha-H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 156.5 (C-2), 135.0 (C-3), 178.3 (C-4), 161.5 (C-5), 98.4 (C-6), 162.0 (C-7), 94.1 (C-8), 158.3 (C-9), 106.1 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.0 (C-2'), 145.0 (C-3'), 148.7 (C-4'), 115.6 (C-5'), 121.6 (C-6'), 102.1 (3-Rha-C-1), 70.7 (3-Rha-C-2), 70.7 (3-Rha-C-3), 72.2 (3-Rha-C-4), 70.3 (3-Rha-C-5), 16.7 (3-Rha-C-6), 99.1 (7-Rha-C-1), 70.5 (7-Rha-C-2), 70.7 (7-Rha-C-3), 71.9 (7-Rha-C-4), 69.8 (7-Rha-C-5), 16.3 (7-Rha-C-6)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素-3,7-二氧- α -*L*-双鼠李糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 579.171 4 [M+H]⁺, 433.114 8 [M-146+H]⁺, 287.055 8 [M-146-146+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.75 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.69 (1H, s, H-8), 6.44 (1H, s, H-6), 5.35 (1H, s, H-1''), 5.55 (1H, s, H-1'''), 1.27 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6'''), 0.97 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-3,7-*O*- α -*L*-二鼠李糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 609.184 7 [M+H]⁺, 463.125 2 [M-146+H]⁺, 301.135 0 [M-146-162+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.89 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.09 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.75 (1H, s, H-8), 6.50 (1H, s, H-6), 5.43 (1H, s, H-1'''), 5.06 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-1''), 3.89

(3H, s, 7-OCH₃), 0.90 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.0 (C-2), 135.3 (C-3), 178.4 (C-4), 162.1 (C-5), 99.5 (C-6), 163.4 (C-7), 94.4 (C-8), 156.8 (C-9), 106.4 (C-10), 54.6 (7-OCH₃), 122.3 (C-1'), 130.5 (C-2'), 113.8 (C-3'), 161.5 (C-4'), 113.8 (C-5'), 130.5 (C-6'), 102.0 (3-Rha-C-1), 71.7 (3-Rha-C-2), 70.7 (3-Rha-C-3), 73.3 (3-Rha-C-4), 69.8 (3-Rha-C-5), 16.3 (3-Rha-C-6), 100.2 (3-Glc-C-1), 77.0 (3-Glc-C-2), 76.6 (3-Glc-C-3), 70.5 (3-Glc-C-4), 76.4 (3-Glc-C-5), 61.0 (3-Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 rhamnocitrin-3-*O*- β -neohesperidoside。

化合物 **9**: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 739.211 0 [M-H]⁻, 1 479.428 7 [2M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.78 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.70 (1H, s, H-8), 6.44 (1H, s, H-6), 5.72 (1H, s, H-1''), 5.56 (1H, s, H-1'''), 4.43 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'''), 1.26 (3H, s, H-6'''), 0.95 (3H, s, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖-7-*O*-[α -*L*-鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-葡萄糖]苷。

化合物 **10**: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 677.191 8 [M-H]⁻, 515.141 5 [M-162-H]⁻, 353.099 2 [M-162-162-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.03 (2H, d, J = 9.2 Hz, H-2', 6'), 6.73 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.58 (1H, s, H-6), 5.47 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'''), 5.20 (1H, t, J = 7.2, 6.8 Hz, H-12), 4.99 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 1.74 (3H, s, H-14), 1.63 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.6 (C-2), 133.7 (C-3), 178.6 (C-4), 161.4 (C-5), 99.2 (C-6), 161.4 (C-7), 109.1 (C-8), 154.0 (C-9), 106.6 (C-10), 22.3 (C-11), 123.7 (C-12), 132.3 (C-13), 26.7 (C-14), 19.2 (C-15), 123.7 (C-1'), 132.3 (C-2'), 117.7 (C-3'), 160.5 (C-4'), 117.7 (C-5'), 132.3 (C-6'), 102.3 (3-Glc-C-1), 75.5 (3-Glc-C-2), 77.9 (3-Glc-C-3), 71.2 (3-Glc-C-4), 78.8 (3-Glc-C-5), 61.9 (3-Glc-C-6), 101.7 (7-Glc-C-1), 74.6 (7-Glc-C-2), 77.8 (7-Glc-C-3), 70.9 (7-Glc-C-4), 78.4 (7-Glc-C-5), 62.1 (7-Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为 hexandraside E。

化合物 **11**: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 825.284 9 [M+H]⁺, 663.229 3 [M-162+H]⁺, 517.171 4 [M-

146-162+H]⁺, 355.117 4 [M-162-146-162+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.72 (2H, d, J =8.0 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, J =6.8 Hz, H-3', 5'), 6.59 (1H, s, H-6), 5.41 (1H, s, H-1''), 5.17 (1H, t, H-12), 4.32 (1H, d, J =6.4 Hz, H-1'''), 1.74 (3H, s, H-15), 1.65 (3H, s, H-14), 1.05 (3H, d, J =6.4 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.6 (C-2), 133.9 (C-3), 178.4 (C-4), 163.9 (C-5), 98.0 (C-6), 159.4 (C-7), 109.0 (C-8), 153.4 (C-9), 106.3 (C-10), 21.4 (C-11), 122.5 (C-12), 131.2 (C-13), 24.6 (C-14), 17.1 (C-15), 119.0 (C-1'), 130.6 (C-2'), 116.6 (C-3'), 159.4 (C-4'), 116.6 (C-5'), 130.6 (C-6'), 106.2 (3-Glc-C-1), 73.8 (3-Glc-C-2), 76.3 (3-Glc-C-3), 70.5 (3-Glc-C-4), 76.8 (3-Glc-C-5), 61.0 (3-Glc-C-6), 101.6 (3-Rha-C-1), 72.3 (3-Rha-C-2), 69.8 (3-Rha-C-3), 81.4 (3-Rha-C-4), 69.6 (3-Rha-C-5), 16.4 (3-Rha-C-6), 100.5 (7-Glc-C-1), 73.6 (7-Glc-C-2), 76.8 (7-Glc-C-3), 69.8 (7-Glc-C-4), 76.8 (7-Glc-C-5), 60.1 (7-Glc-C-6). 以上数据与文献报道一致^[16-17], 故鉴定化合物 **11** 为柔藿苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 阎文玫, 符颖, 马艳, 等. 心叶淫羊藿黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(12): 735-736.
- [3] 樊家乙. 简述淫羊藿的研究进展 [J]. 求医问药, 2013, 11(1): 484-485.
- [4] 孟宁, 孔凯, 李师翁. 淫羊藿属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 西北植物学报, 2010, 30(5): 1063-1073.
- [5] 张树军, 郭洪利, 赵树军, 等. 心叶淫羊藿化学成分研究 II [J]. 中草药, 2008, 39(3): 325-327.
- [6] Gongora L, Giner R M, Manes S, et al. New renylhydroquinone glycosides from *Phagnalon rupestre* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(8): 1111-1113.
- [7] Rao K V, Damu A G, Jayaprakasam B, et al. Flavonol glycosides from *Cassia hirsuta* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(2): 305-306.
- [8] Hee J P, Han S Y, Kun Y P, et al. Flavonoids from the whole plants of *Orostachys japonicus* [J]. *Arch Pharm Res*, 1991, 14(2): 167-171.
- [9] Tu F J, Dai Y, Yao Z H, et al. Flavonol Glycosides from *Epimedium pubescens* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2011, 59(11): 1317-1321.
- [10] 罗明, 林丽美, 王智民, 等. 藏药甘青乌头化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(9): 1245-1247.
- [11] 巴寅颖, 刘倩颖, 石任兵, 等. 鬼箭羽中黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 242-246.
- [12] 张妮, 魏孝义, 林立东. 罗汉果叶的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(1): 96-100.
- [13] Walter A, Sequin U. Flavonoids from the leaves of *Boscia Salicifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(8): 2561-2563.
- [14] 黄邵军, 黄秋玲, 义祥辉, 等. 荔枝叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(9): 1313-1315.
- [15] 郑训海, 孔令义. 朝鲜淫羊藿化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(11): 964-967.
- [16] 周颖欣, 贾敏鸽, 涂光忠, 等. 巫山淫羊藿根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(6): 817-818.
- [17] 张海艳, 秦海林, 赵天赠, 等. 光叶淫羊藿的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(11): 1719-1723.