

· 化学成分 ·

心叶淫羊藿化学成分研究(II)

张树军^{1,2}, 郭洪利^{1,2}, 赵树军¹, 沈敬山^{2*}

(1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 2. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203)

摘要:目的 对心叶淫羊藿 *Epimedium brevicornum* 全草进行化学成分研究。方法 利用硅胶柱色谱、高效液相色谱分离和纯化, 通过理化方法及波谱数据分析鉴定其结构。结果 分离得到8个化合物, 波谱鉴定为: 5-羟基-2-异戊烯基苯酚-1-O- β D-吡喃葡萄糖苷(I)、4-羟基-2-异戊烯基苯酚-1-O- β D-葡萄糖苷(II)、5, 7, 4'-三羟基黄酮-7-O- α L-鼠李糖苷(III)、宝藿苷 I (baohuoside I, IV)、宝藿苷 II (baohuoside II, V)、淫羊藿苷 C (icariside C, VI)、淫羊藿苷 (icariin, VII) 和淫羊藿苷 I (icariside I, VIII)。结论 化合物 I 为新化合物, 命名为淫羊藿酚; 化合物 II 和 III 系首次从该植物中分离得到。

关键词: 心叶淫羊藿; 小檗科; 淫羊藿酚; 淫羊藿苷

中图分类号: R 284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2008)03-0325-03

Chemical constituents of *Epimedium brevicornum* (II)ZHANG Shu-jun^{1,2}, GUO Hong-li^{1,2}, ZHAO Shu-jun¹, SHEN Jing-shan²

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 2. Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the whole plants of *Epimedium brevicornum*. **Methods** The constituents were repeatedly separated and purified with silica gel column and HPLC, and identified by spectral methods. **Results** Eight compounds were isolated from *E. brevicornum*. They were 5-hydroxy-2-prenylphenol-1-O- β D-glucopyranoside (I), 4-hydroxy-2-prenylphenol-1-O- β D-glucopyranoside (II), 5, 7, 4'-trihydroxyflavone-7-O- α L-rhamnoside (III), baohuoside I (IV), baohuoside II (V), icariside C (VI), icariin (VII), and icariside I (VIII). **Conclusion** Compound I is a new compound named as icariphenol. Compounds II and III are isolated from *E. brevicornum* for the first time.

Key words: *Epimedium brevicornum* Maxim.; Berberidaceae; icariphenol; icariin

心叶淫羊藿 *Epimedium brevicornum* Maxim. 是小檗科淫羊藿属植物的茎叶。《本草纲目》记载具有“益精气, 健筋骨, 补肝肾, 强心力”等功效^[1]。该属植物主要分布于亚洲和欧洲的温带和亚热带地区, 全世界有20余种, 我国有13种2个变种。近年来关于该属植物化学成分的研究报道很多, 也有对心叶淫羊藿化学成分的研究报道^[2~4]。为了更进一步研究心叶淫羊藿生物活性, 笔者在对其二氯甲烷提取物化学成分研究^[5]的基础上, 又对醋酸乙酯提取物进行了研究, 从中分离出8个单体化合物, 根据波谱学方法鉴定为: 5-羟基-2-异戊烯基苯酚-1-O- β D-吡喃葡萄糖苷(I)、4-羟基-2-异戊烯基苯酚-1-O- β D-葡萄糖苷(II)、5, 7, 4'-三羟基黄酮-7-O- α L-鼠李糖苷(III)、宝藿苷 I (IV)、宝藿苷 II (V)、淫羊藿苷 C

(VI)、淫羊藿苷(VII)和淫羊藿苷 I (VIII), 其中化合物 I 为新化合物, 命名为淫羊藿酚, 化合物 II 和 III 系首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点用 X-6 型显微熔点测定仪测定; 核磁共振谱用 Mercury-400 核磁共振仪 (Varian 公司) 测定, TMS 为内标; 质谱用 MAT-95 型质谱仪 (Finnigan 公司) 测定; 红外光谱用美国 Magna FTIR-750 型傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片) 测定; 高效液相色谱仪 (HPLC) 为 Agilent 1100 系列。薄层色谱硅胶板 (烟台化工厂生产); 柱色谱硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品, 溶剂为国药集团上海试剂厂产品。

淫羊藿由齐齐哈尔大学沙伟教授鉴定为心叶淫

* 收稿日期: 2007-06-02

作者简介: 张树军 (1964-), 男, 教授, 博士, 研究方向为天然有机物的分离及结构修饰。E-mail: shjzhang2005@126.com

羊藿 *E. brevicornum* Maxim. 的茎叶。

2 提取和分离

心叶淫羊藿药材(干燥的地上部分 2.5 kg)粉碎,用无水乙醇浸泡 2 d 后滤过(重复 3 次,每次用无水乙醇 8 L),滤液浓缩至小体积后用水分散,依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取液浓缩得提取物 25.0 g(收率为 1.0%)。将该提取物用硅胶柱色谱分离(用氯仿-甲醇梯度洗脱)得到 5 个组分(F1: 1.22 g, F2: 1.81 g, F3: 1.52 g, F4: 5.73 g, F5: 15.00 g)。F2 经过甲醇重结晶得化合物 IV(0.576 g, 占醋酸乙酯提取物质量的 2.30%); F3 经过甲醇重结晶得化合物 VI(0.043 g, 占醋酸乙酯提取物质量的 0.17%); F4 经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,得到 3 个组分(F4-1: 0.278 g, F4-2: 1.316 g, F4-3: 2.427 g)。F4-1 经甲醇重结晶得化合物 VIII(0.230 g, 占醋酸乙酯提取物质量的 0.92%); F4-3 经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,得到 3 个组分(F4-3-1: 0.854 g, F4-3-2: 0.538 g, F4-3-3: 0.645 g)。F4-3-2 经过高效液相色谱分离得化合物 I(0.067 g, 占醋酸乙酯提取物质量的 0.27%)、II(0.154 g, 占醋酸乙酯提取物质量的 0.62%)、III(0.036 g, 占醋酸乙酯提取物质量的 0.14%)、V(0.072 g, 占醋酸乙酯提取物质量的 0.29%)。F5 经甲醇重结晶得化合物 VII(5.50 g, 占醋酸乙酯提取物质量的 22.0%)。

3 结构鉴定

化合物 I: 浅棕色无定形粉末, HR-ESI-MS m/z : 340.161 3, 给出分子式为 $C_{17}H_{24}O_7$ (理论值 340.152 2); 1H -NMR 谱(表 1)中, δ 6.67 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.64 (1H, dd, J = 8.8, 3.0 Hz) 和 6.69 (1H, d, J = 3.0 Hz) 处的信号表明可能存在一个不对称三取代苯, δ 1.63 (3H, d, J = 1.6 Hz) 和 1.67 (3H, d, J = 1.6 Hz) 两个甲基信号, δ 3.30 (2H, d, J = 7.2 Hz) 处 $-CH_2-$ 的信号, δ 5.26 (1H, t, J = 7.2 Hz) 一个与不饱和碳相连氢的三重峰, 表明可能存在一个异戊烯基的结构片段。 δ 4.60 (1H, d, J = 8.0 Hz), 3.17 (1H, m), 3.18 (1H, m), 3.20 (1H, t, J = 9.0 Hz), 3.11 (1H, m), 3.46 (1H, dd, J = 12.0, 5.6 Hz), 表明存在一个葡萄糖基结构。 ^{13}C -NMR 谱(表 1)给出 17 个碳信号, δ 150.0 和 150.3 是 2 个与氧相连的不饱和碳信号, DEPT 谱给出 8 个不饱和的次甲基, 2 个甲基, 2 个亚甲基, 根据以上数据推测该化合物的结构可能与化合物 II 类似, 不同之处是两个化合物的氢谱与碳谱中 4 位和 5 位的化学位移不同。

根据 HMBC 谱以及参考化合物 II 的文献, 确定该化合物的结构为 5-羟基-2-异戊烯基苯酚-1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷^[5], 见图 1。为一新化合物, 命名为淫羊藿酚。

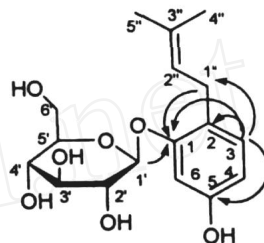


图 1 化合物 I 的 HMBC ($H \rightarrow C$)

Fig. 1 HMBC Correlation of compound I ($H \rightarrow C$)

表 1 化合物 I 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 波谱数据 (DM SO- d_6)

Table 1 1H -NMR and ^{13}C -NMR Spectral Data of compound I (DM SO- d_6)

位置	δ_c	δ_H
1	150.0 (s)	
2	128.1 (s)	
3	117.8 (d)	6.67 (1H, d, J = 8.8 Hz)
4	115.0 (d)	6.64 (1H, dd, J = 8.8, 3.0 Hz)
5	150.3 (s)	
6	114.4 (d)	6.69 (1H, d, J = 3.0 Hz)
1'	102.7 (d)	4.60 (1H, d, J = 8.0 Hz)
2'	69.8 (d)	3.17 (1H, m)
3'	73.5 (d)	3.18 (1H, m)
4'	76.7 (d)	3.20 (1H, t, J = 9.0 Hz)
5'	77.0 (d)	3.11 (1H, m)
6'	60.9 (t)	3.46 (1H, dd, J = 12.0, 5.6 Hz)
1''	28.0 (t)	3.30 (2H, d, J = 7.2 Hz)
2''	123.0 (d)	5.26 (1H, t, J = 7.2 Hz)
3''	131.6 (s)	
4''	17.7 (q)	1.63 (3H, d, J = 1.6 Hz)
5''	25.6 (q)	1.67 (3H, d, J = 1.6 Hz)

化合物 II: 浅棕色无定形粉末, mp 132~133, $[\alpha]_D^{20}$ - 42 (c 0.55, MeOH), 1H -NMR (400 MHz, DM SO- d_6) δ 1.65 (3H, s, H-4), 1.68 (3H, s, H-5), 3.14 (1H, m, Glc-5), 3.22 (1H, m, Glc-2), 3.22 (1H, t, J = 9.2 Hz, Glc-3), 3.24 (1H, t, J = 9.2 Hz, Glc-4), 3.28 (2H, d, J = 6.5 Hz, H-1), 3.45 (1H, dd, J = 11.7, 5.8 Hz, Glc-6a), 3.68 (1H, dd, J = 11.7, 2.0 Hz, Glc-6b), 4.56 (1H, d, J = 7.2 Hz, Glc-1), 5.26 (1H, t, J = 6.5 Hz, H-2), 6.47 (1H, dd, J = 8.8, 3.0 Hz, H-6), 6.49 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-3), 6.90 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5)。以上 1H -NMR 谱数据与文献完全一致^[6], 确定该化合物的结构为 4-羟基-2-异戊烯基苯酚-1-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 III: 黄色无定形粉末, 1H -NMR (400 MHz, DM SO- d_6) δ 0.77 (3H, d, J = 5.9 Hz, Rha-

CH₃), 3.04 (1H, m, Rha-5), 3.08 (1H, dd, $J = 9.1$, 6.0 Hz, Rha-4), 3.44 (1H, dd, $J = 8.9$, 3.3 Hz, Rha-3), 3.95 (1H, br, Rha-2), 5.27 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, Rha-1), 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.90 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.73 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 12.60 (1H, s, 5-OH)。以上¹H-NMR谱与宝藿苷II相比较, 除缺少异戊烯基之外, 其他完全相同, 再参考文献^[7]确定为5, 7, 4'-三羟基黄酮-7-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物IV: 黄色针状晶体(甲醇), mp 202~203, Mg-HCl反应呈玫瑰红色, FeCl₃溶液反应呈墨绿色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中宝藿苷I完全一致^[8], 故鉴定为宝藿苷I。

化合物V: 黄色粉末状晶体(甲醇), mp 156~157, Mg-HCl反应呈深红色, FeCl₃溶液反应呈墨绿色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中宝藿苷II完全一致^[8], 故鉴定为宝藿苷II。

化合物VI: 黄色针状晶体(甲醇), mp 286~288, HClMg粉反应呈红色, FeCl₃反应呈墨绿色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中淫羊藿苷C完全一致^[9], 所以确定为淫羊藿苷C。

化合物VII: 浅黄色针状结晶(甲醇), mp 231~

232, AICl₃溶液显黄色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中淫羊藿苷完全一致^[10], 故鉴定为淫羊藿苷。

化合物VIII: 黄色粉末状结晶(甲醇), mp 206~207, HClMg粉反应呈红色, FeCl₃反应呈墨绿色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中淫羊藿次苷I完全一致^[7], 鉴定为淫羊藿次苷I。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] 廖时萱, 朱洪平, 陈海生, 等. 心叶淫羊藿化学成分的研究[J]. 第二军医大学学报, 1994, 15(3): 268.
- [3] 阎文玖, 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.
- [4] 王明权, 彭昕, 甘祺峰. 心叶淫羊藿的化学成分研究[J]. 现代中药研究与实践, 2005, 19(2): 39-42.
- [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, 14: 1060-1062.
- [6] Gõrgora L, Giner R, Mãñez S, et al. New prenylhydroquinone glycosides from *Phagnalon rupestre* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(8): 1111-1113.
- [7] Li W K, Zhang R Y, Xiao P G. Flavonoids from *Epimedium wanshanense* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(2): 527-530.
- [8] 李枫, 刘永澄. 宝藿武I, VI, VII和宝藿素的分离和结构研究[J]. 药学报, 1988, 23(10): 739-748.
- [9] 李也实, 刘永澄. 绒毛淫羊藿化学成分研究[J]. 中草药, 1992, 23: 8-11.
- [10] Li Y, Liu Y. Flavonol glycosides from *Epimedium Wushanense* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(10): 3311-3314.

筒鞘蛇菰的化学成分研究

潘剑宇^{1,3}, 周媛², 邹坤², 吴军¹, 李庆欣¹, 张澄^{1*}

(1. 中国科学院南海海洋研究所 广东省海洋药物重点实验室, 广东 广州 510301; 2. 三峡大学化学与生命科学学院 天然产物研究与利用湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 目的 研究筒鞘蛇菰 *Balanophora involucreta* 的化学成分。方法 用硅胶柱色谱、高效液相色谱、NMR、ESI-MS、ESI-MS和圆二色光谱等各种波谱和光谱方法对该植物醋酸乙酯萃取部位的化学成分进行分离鉴定。结果 共分离鉴定了10个单体化合物, 包括1个异香豆素、2个苯丙烯酸葡萄糖苷和7个黄酮化合物。分别是(2R)-圣草酚-5-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(I)、(2S)-圣草酚-5-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(II)、根皮苷(III)、3-羟基根皮苷(IV)、三叶苷(V)、(反式)-3, 4, 2', 4', 6'-五羟基查尔酮-2-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(VI)、金鱼草素-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(VII)、(反式)-1-O-对香豆酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷(VIII)、(反式)-1-O-咖啡酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷(IX)、短叶苏木酚酸甲酯(X)。结论 以上化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物I为新化合物, 命名为筒鞘蛇菰苷(balaninvolin)。

关键词: 筒鞘蛇菰; 筒鞘蛇菰苷; 圆二色光谱

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0327-05

* 收稿日期: 2007-10-20

基金项目: 中国科学院重要方向资助项目(KZCX2-YW-216)

作者简介: 潘剑宇(1979-), 男, 广东罗定人, 在读博士研究生, 从事海洋天然产物化学研究。

* 通讯作者 张澄 Tel: (020)89023103 E-mail: zhsind@scsio.ac.cn