

## 箭叶淫羊藿三氯甲烷部位化学成分研究

崔祥龙<sup>1</sup>, 邓玲玲<sup>2</sup>, 黄胜阳<sup>1\*</sup>

(1. 北京工业大学生命科学与生物工程学院, 北京 100124; 2. 北京工业大学医院, 北京 100124)

[摘要] 目的: 对小檗科植物箭叶淫羊藿 *Epimedium sagittatum* 的化学成分进行研究。方法: 采用反复硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 柱色谱法等进行分离和纯化, 并通过理化方法及波谱分析鉴定其结构。结果: 从箭叶淫羊藿的三氯甲烷萃取部位分离得到 7 个化合物, 其结构分别鉴定为 1, 5-二羟基-3-甲氧基-7-甲基蒽醌 (1, 5-dihydroxy-3-methoxy-7-methyl-anthraquinone, 1)、2, 2-二甲基-1-苯并吡喃-6-醇 (2, 2-dimethyl-2H-1-benzopyran-6-ol, 2)、淫羊藿素 (icaritin, 3)、5, 7, 4-三羟基-8, 3-二异戊烯基黄酮 (5, 7, 4-trihydroxy-8, 3-diprenylflavone, 4)、大黄素 (emodin, 5)、苜蓿素 (tricin, 6) 和 -谷甾醇 (-sitosterol, 7)。结论: 化合物 1, 2, 4 为首次从该植物中分离得到, 化合物 1, 2 系首次从淫羊藿属植物中分离得到。

[关键词] 箭叶淫羊藿; 化学成分; 1, 5-二羟基-3-甲氧基-7-甲基蒽醌; 2, 2-二甲基-1-苯并吡喃-6-醇; 5, 7, 4-三羟基-8, 3-二异戊烯基黄酮

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)13-0101-03

### Studies on Chemical Constituents in Chloroform Extraction of *Epimedium sagittatum*

CUI Xiang-long<sup>1</sup>, DENG Ling-ling<sup>2</sup>, HUANG Sheng-yang<sup>1\*</sup>

(1. College of Life Science and Bioengineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;  
2. Hospital of Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Epimedium sagittatum*. **Method:** The compounds were repeatedly separated and purified by chromatography on silica gel and Sephadex LH-20 column. The chemical constituents of the plant were identified by means of MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, in some case by direct comparison with authentic samples. **Result:** Seven compounds were isolated and their structures were elucidated as 1, 5-dihydroxy-3-methoxy-7-methylanthraquinone (1), 2, 2-dimethyl-2H-1-benzopyran-6-ol (2), icaritin (3), 5, 7, 4-trihydroxy-8, 3-diprenylflavone (4), emodin (5), tricrin (6) and -sitosterol (7), respectively. **Conclusion:** Compounds 1, 2 and 4 were isolated from this plant for the first time. Compounds 1 and 2 were firstly isolated from the genus *Epimedium*.

[Key words] *Epimedium sagittatum*, chemical constituents; 1, 5-dihydroxy-3-methoxy-7-methylanthraquinone; 2, 2-dimethyl-2H-1-benzopyran-6-ol; 5, 7, 4-trihydroxy-8, 3-diprenyl flavone

淫羊藿为常用中药, 来源于小檗科 (Berberidaceae) 淫羊藿属 *Epimedium* 多种植物的干

燥地上部分, 具有补肾壮阳, 祛风除湿的功效, 主治阳痿不举, 小便淋沥, 筋骨挛急, 半身不遂, 腰膝无力, 风湿痹痛, 四肢不仁等症<sup>[1]</sup>。箭叶淫羊藿 *E. sagittatum* (Sieb. et Zucc.) Maxim. 是淫羊藿药材的主流品种, 分布面广、蕴藏量大, 广布于陕西、四川、湖北、湖南、安徽、江西、广东、福建、浙江及贵州等地<sup>[2-3]</sup>。关于淫羊藿属植物化学成分的研究已有许多报道<sup>[4]</sup>, 但对淫羊藿药材主要药用种的箭叶淫羊

[收稿日期] 2010-06-22

[基金项目] 北京市自然科学基金资助项目 (7082007); 北京工业大学博士科研启动基金项目 (52015998200502)

[通讯作者] \* 黄胜阳, Tel: 010-67391668, Fax: 010-67392001, E-mail: hsy@bjut.edu.cn

藿的化学成分研究报道甚少。因此,深入研究箭叶淫羊藿的化学成分,从深层次探讨并揭示淫羊藿药材的化学成分与其生理活性的关系,对于淫羊藿的开发利用具有重要意义。本研究通过采用溶剂提取、色谱分离等方法,从箭叶淫羊藿的三氯甲烷萃取部位分离得到 7 个化合物,分别属于蒽醌类、黄酮类、苯并吡 类和甾醇类成分,其中有 3 个化合物首次从该植物中分离得到,2 个化合物首次在淫羊藿属植物中分离得到。

### 1 仪器与试剂

XT4A 型显微熔点测定仪,温度未校正;Esquire 6000 离子阱液质联用仪;Bruker 400 M 型超导数字化核磁共振波谱仪,TMS 为内标。柱色谱硅胶(100~160,200~300 目)和薄层色谱硅胶,均为青岛海洋化工厂产品;Sephadex LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶为 GE Healthcare Bio-Sciences 公司产品;石油醚(60~90)、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇、丙酮、甲醇等溶剂均为分析纯,购于北京化学试剂公司。

箭叶淫羊藿药材购于广东省惠州市,产地为陕西,经中国中医科学院中药研究所胡世林研究员鉴定为箭叶淫羊藿 *E. sagittatum* 的干燥地上部分。

### 2 提取和分离

箭叶淫羊藿药材 2.5 kg,切碎,加入 8 倍量 95% 乙醇浸泡过夜,回流提取 3 次,每次 1.5 h,提取液趁热过滤,滤液减压浓缩至小体积,浓缩液用水混悬,再依次以石油醚(60~90)、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇等溶剂萃取。将三氯甲烷萃取液减压浓缩、真空干燥,得到浸膏状提取物,取该提取物 10 g,上硅胶(200~300 目)色谱柱,以石油醚-醋酸乙酯(40:1~1:1)梯度洗脱,收集各部分洗脱液,用硅胶薄层板检识,合并为 10 个组分(Fr 1~Fr 10)。其中,Fr 1 浓缩后放置,有红棕色沉淀析出,滤取沉淀并以三氯甲烷-甲醇重结晶,得到化合物 1(10 mg)。Fr 2 再用硅胶柱进行色谱分离,以石油醚-丙酮(50:1~4:1)梯度洗脱,洗脱液浓缩后进行硅胶薄层 TLC 分析,将含有主要成分的流分合并,以葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 色谱柱纯化、三氯甲烷-甲醇(2:1)洗脱,得到化合物 2(12 mg)。Fr 3 以三氯甲烷-甲醇加热溶解,放置后有沉淀析出,过滤,滤液浓缩后再用硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(80:1~10:1)梯度洗脱,经 TLC 检识合并为 3 个流分,各流分依次用葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 色谱柱纯化、三氯甲烷-甲醇

(2:1)洗脱,分别得到化合物 3(5 mg)、4(11 mg)、5(8 mg);过滤后的沉淀以石油醚-醋酸乙酯重结晶,得到化合物 7(18 mg)。Fr 5 再经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(20:1~5:1)梯度洗脱,洗脱液浓缩后放置,有浅黄色沉淀析出,过滤沉淀并以氯仿-甲醇重结晶,得到化合物 6(8 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 红棕色细柱状结晶(三氯甲烷-甲醇),mp 189~190, Borntrager's 反应阳性。ESI-MS  $m/z$  282.9 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 12.32 (1H, s, 5-OH), 12.12 (1H, s, 1-OH), 7.63 (1H, d,  $J=1.6$  Hz, H-8), 7.38 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-4), 7.09 (1H, dd,  $J=0.8, 1.6$  Hz, H-6), 6.69 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-2), 3.94 (3H, s, 3-OMe), 2.45 (3H, s, 7-Me)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) 162.5 (C-1), 108.2 (C-2), 166.6 (C-3), 121.3 (C-4), 148.5 (C-4a), 165.2 (C-5), 106.8 (C-6), 133.2 (C-7), 124.5 (C-8), 135.3 (C-8a), 182.0 (C-9), 113.7 (C-9a), 190.8 (C-10), 135.3 (C-10a), 56.1 (3-OMe), 22.2 (7-Me)。以上数据与文献[5]对照一致,确定该化合物为 1, 5-二羟基-3-甲氧基-7-甲基蒽醌(1, 5-dihydroxy-3-methoxy-7-methylanthraquinone)。

化合物 2 棕黄色无定形粉末。ESI-MS  $m/z$  350.6 [2M-H]<sup>-</sup>, 174.5 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) 8.89 (1H, s, 6-OH), 6.55 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-8), 6.50 (1H, dd,  $J=8.4, 2.8$  Hz, H-7), 6.47 (1H, d,  $J=2.8$  Hz, H-5), 6.30 (1H, d,  $J=9.6$  Hz, H-4), 5.70 (1H, d,  $J=9.6$  Hz, H-3), 1.31 (6H, s, 2-Me)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) 75.6 (C-2), 132.1 (C-3), 122.6 (C-4), 113.0 (C-5), 151.6 (C-6), 116.7 (C-7), 115.7 (C-8), 145.3 (C-9), 122.0 (C-10), 27.7 (2-Me)。根据上述波谱数据,并与文献[6]比较,确定该化合物为 2, 2-二甲基-1-苯并吡 6-醇(2, 2-dimethyl-2H-1-benzopyran-6-ol)。

化合物 3 黄色针状结晶(甲醇),mp 242~243, 盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS  $m/z$  366.8 [M-H]<sup>-</sup>, 390.8 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) 12.37 (1H, s, 5-OH), 10.72 (1H, s, 7-OH), 9.47 (1H, s, 3-OH), 8.13 (2H, d,  $J=9.2$  Hz, H-2, 6), 7.13 (2H, d,  $J=9.2$  Hz, H-3,

5), 6.30 (1H, s, H-6), 5.18 (1H, t,  $J=6.4$  Hz, H-2), 3.85 (s, 3H, 4-OMe), 3.44 (2H, d,  $J=6.4$  Hz, H-1), 1.75 (3H, s, H-5), 1.63 (3H, s, H-4)。以上数据与文献[7]对照一致,确定该化合物为淫羊藿素(icaritin)。

化合物 4 黄色无定形粉末,盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS  $m/z$  404.9 [M-H]<sup>-</sup>, 406.9 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) 12.90 (1H, s, 5-OH), 10.68 (1H, s, 7-OH), 10.45 (1H, s, 4-OH), 7.75 (2H, d,  $J=8.0$  Hz, H-2, 6), 6.94 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5), 6.74 (1H, s, H-3), 6.28 (1H, s, H-6), 5.31 (1H, t,  $J=6.8$  Hz, H-8), 5.22 (1H, t,  $J=6.8$  Hz, H-10), 3.42 (2H, d,  $J=6.8$  Hz, H-9), 3.28 (2H, d,  $J=6.8$  Hz, H-7), 1.77 (3H, s, H-13), 1.75 (3H, s, H-11), 1.70 (3H, s, H-10), 1.69 (3H, s, H-12)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) : 154.9 (C-2), 102.9 (C-3), 182.5 (C-4), 104.1 (C-4a), 162.0 (C-5), 98.8 (C-6), 164.3 (C-7), 106.5 (C-8), 159.4 (C-8a), 21.8 (C-9), 121.9 (C-10), 131.4 (C-11), 18.2 (C-12), 25.9 (C-13), 122.5 (C-1), 128.0 (C-2), 128.9 (C-3), 159.5 (C-4), 115.9 (C-5), 126.3 (C-6), 28.4 (C-7), 122.8 (C-8), 132.6 (C-9), 18.0 (C-10), 25.9 (C-11)。根据上述波谱数据,并与文献[7]比较,确定该化合物为 5, 7, 4-三羟基-8, 3-二异戊烯基黄酮(5, 7, 4-trihydroxy-8, 3-diprenylflavone)。

化合物 5 黄色针状结晶(三氯甲烷-甲醇), mp 250 ~251, Bomtrager's 反应及 Feigl 反应分别显红色及紫色。ESI-MS  $m/z$  268.4 [M-2H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) 12.10 (1H, s, 1-OH), 12.03 (1H, s, 8-OH), 11.42 (1H, brs, 3-OH), 7.50 (1H, d,  $J=1.2$  Hz, H-5), 7.19 (1H, d,  $J=1.2$  Hz, H-7), 7.13 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-4), 6.61 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-2), 2.42 (3H, s, 6-Me)。以上数据与文献[8]对照一致,确定该化合

物为大黄素(emodin)。

化合物 6 浅黄色针状结晶(三氯甲烷-甲醇), mp 274 ~275, 盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS  $m/z$  659 [2M-H]<sup>-</sup>, 329 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, brs, 7-OH), 9.32 (1H, brs, 4-OH), 7.32 (2H, s, H-2, 6), 6.99 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 3.89 (6H, s, 3, 5-OMe)。以上数据与文献[8]对照一致,确定该化合物为苜蓿素(tricin)。

化合物 7 白色细针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 126 ~127, Liebermann-Burchard 反应阳性。经 TLC 检查,与对照品同板点样,多种展开系统展开,5% 硫酸乙醇溶液显色,结果斑点颜色及  $R_f$  值一致,确定该化合物为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

#### [参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 下册. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 2250.
- [2] 郭宝林, 王春兰, 肖培根, 等. 箭叶淫羊藿的黄酮类成分分析和质量评价[J]. 中草药, 1996, 27(10): 584.
- [3] 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.
- [4] 谢娟平, 孙文基. 淫羊藿属植物化学成分及药理研究进展[J]. 海峡药学, 2006, 18(5): 17.
- [5] Kazml M H, Malik A, Hameed S, et al. An anthraquinone derivative from *Cassia italica* [J]. Phytochemistry, 1994, 36(3): 761.
- [6] 李想, 姚燕华, 郑毅男, 等. 红树植物内生真菌 GT6105 发酵产物的化学成分[J]. 中国天然药物, 2007, 5(1): 20.
- [7] 郭洪利, 王敏杰, 郑金, 等. 心叶淫羊藿化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(14): 1060.
- [8] 李文魁, 肖培根, 潘景歧, 等. 朝鲜淫羊藿化学成分( ) [J]. 中国药学杂志, 1995, 30(8): 455.

[责任编辑 邹晓翠]