

箭叶淫羊藿中一个新的黄酮苷类成分

魏俊俊^{1,2}, 张靖柯^{1,2}, 李孟^{1,2}, 解双双^{1,2}, 陶思琦^{1,2}, 杨颖^{1,2}, 杨梦^{1,2},
朱登辉^{1,2}, 郑晓珂^{1,2}, 冯卫生^{1,2*}

(1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046; 2. 河南省中药开发工程技术研究中心, 河南 郑州 450046)

摘要: 利用现代柱色谱技术, 如大孔吸附树脂、硅胶、ODS、Sephadex LH-20 和 HW-40C 柱色谱及半制备液相等对箭叶淫羊藿正丁醇部位化学成分进行分离纯化, 得到 14 个黄酮类化合物。根据化合物的理化性质和波谱特征, 确定其结构分别为 3'-羟基宝藿苷-II (1)、huazhongilexone-7-O-β-D-glucopyranoside (2)、kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside (3)、宝藿苷-II (4)、淫羊藿次苷-II (5)、kaempferol 3,7-di-O-α-L-rhamnopyranoside (6)、(+)-aromadendrin (7)、kaempferol 3-O-(2-O-β-D-apiofuranosyl)-α-L-rhamnopyranoside (8)、箭藿苷 A (9)、2''-O-rhamnosyl icariside-II (10)、apigenin-7-O-β-D-glucoside (11)、quercetin 3-O-β-D-apiofuranoyl-(1→2)-α-L-rhamnopyranoside (12)、山柰酚 (13)、淫羊藿苷 (14)。其中化合物 1 为新化合物, 化合物 2、6~8、11 和 12 为首次从箭叶淫羊藿中分离得到。

关键词: 箭叶淫羊藿; 黄酮苷; 3'-羟基宝藿苷-II; 化学成分; 提取分离

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2023)01-0180-06

A new flavonoid glycoside from *Epimedium sagittatum*

WEI Jun-jun^{1,2}, ZHANG Jing-ke^{1,2}, LI Meng^{1,2}, XIE Shuang-shuang^{1,2}, TAO Si-qi^{1,2}, YANG Ying^{1,2},
YANG Meng^{1,2}, ZHU Deng-hui^{1,2}, ZHENG Xiao-ke^{1,2}, FENG Wei-sheng^{1,2*}

(1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China; 2. The Engineering and Technology Research Center for Chinese Medicine Development of Henan Province, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Fourteen flavonoids were isolated and purified from *Epimedium sagittatum* by various chromatography techniques such as macroporous adsorbent resin, silica gel, ODS, Sephadex LH-20, HW-40C and semi-preparative HPLC. Their structures were identified by analysis of physicochemical properties and spectral data, and determined as 3'-hydroxy-baohuoside-II (1), huazhongilexone-7-O-β-D-glucopyranoside (2), kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside (3), baohuoside-II (4), icariside-II (5), kaempferol 3,7-di-O-α-L-rhamnopyranoside (6), (+)-aromadendrin (7), kaempferol 3-O-(2-O-β-D-apiofuranosyl)-α-L-rhamnopyranoside (8), sagittatoside A (9), 2''-O-rhamnosyl icariside-II (10), apigenin-7-O-β-D-glucoside (11), quercetin 3-O-β-D-apiofuranoyl-(1→2)-α-L-rhamnopyranoside (12), kaempferol (13), icariin (14). Among them, compound 1 is a new compound, while compounds 2, 6-8, 11, and 12 were isolated from *E. sagittatum* for the first time.

Key words: *Epimedium sagittatum*; flavonoid glycoside; 3'-hydroxy-baohuoside-II; chemical constituent; extraction and separation

箭叶淫羊藿 (*Epimedium sagittatum*), 又名三枝九

叶草, 始载于《神农本草经》, 是中药淫羊藿的药源植物之一, 主要分布于安徽、江西、湖南和湖北等地^[1]。淫羊藿具有补肾阳、强筋骨、祛风湿等功效^[2], 临床上可用于治疗骨质疏松、肾虚、更年期综合征、乳房肿块、冠心病、高血压等疾病^[3]。研究表明, 淫羊藿中主要含有黄酮类、木脂素类、多糖类、生物碱类等活性成分^[4], 具

收稿日期: 2022-08-29; 修回日期: 2022-10-27.

基金项目: 国家重点研发计划中医药现代化研究重大专项 (2019YFC1708800); 中央引导地方科技发展专项资金 ([2016]149).

*通讯作者 Tel / Fax: 86-371-60190296, E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2022-1028

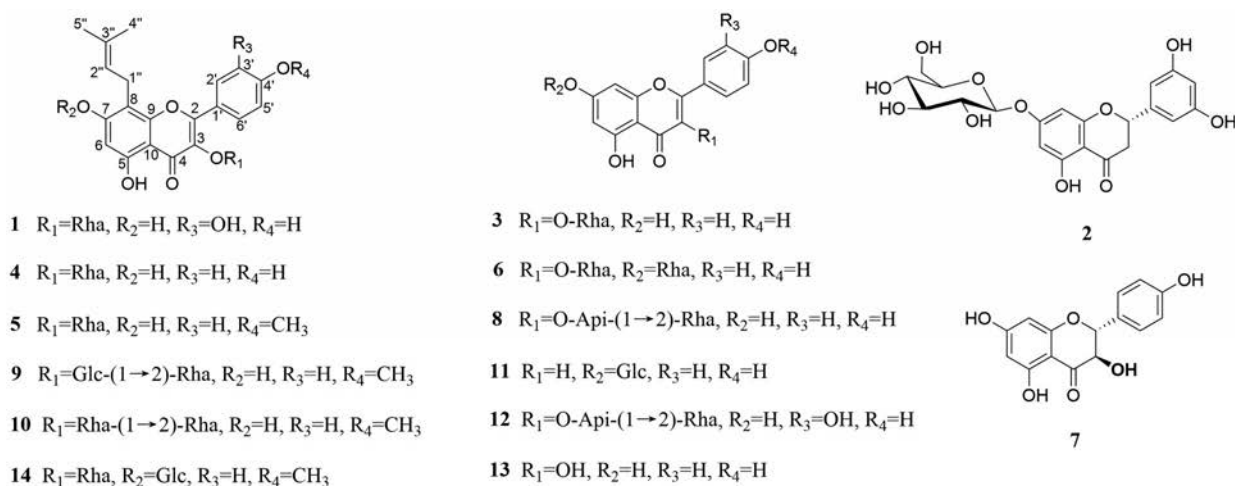


Figure 1 Structures of compounds 1-14

有抗肿瘤^[5]、抗骨质疏松^[6]、调节免疫^[7]、抗抑郁^[8]等多种药理活性。作为药食两用的传统中药之一,近年来淫羊藿也用于多种保健产品的开发,而箭叶淫羊藿是中药淫羊藿中最早被药典收录且分布最广的品种,其有着巨大的开发潜力和应用前景^[9]。本实验以箭叶淫羊藿为研究对象,对其化学成分进行系统的分离纯化,从中分离得到14个化合物,且均为黄酮类化合物(图1),其中化合物1(图2)为新化合物,化合物2、6~8、11和12为首次从箭叶淫羊藿中分离得到。

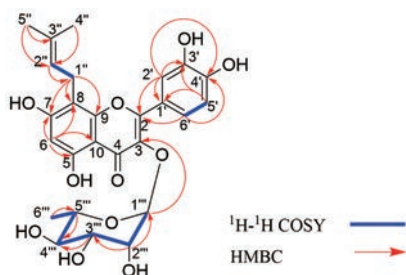


Figure 2 Key $^1H-^1H$ COSY and HMBC correlations of compound 1

结果与讨论

化合物1为黄色粉末, $[\alpha]_D^{20} -75$ (c 0.086, MeOH); HR-ESI-MS m/z 539.154 4 $[M+Na]^+$ (计算值 539.152 4), 提示化合物的分子式为 $C_{26}H_{28}O_{11}$, 计算不饱和度为13。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) 谱中, δ_H 7.38 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.31 (1H, dd, $J = 2.2, 8.4$ Hz, H-6') 和 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5') 为一组苯环 ABX 系统特征信号峰; 低场区 δ_H 6.25 (1H, s, H-6) 为苯环上的一个氢质子信号, 推测其可能存在一个五取代苯环; δ_H 5.34 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-1''), 结合 0.94 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-6''), 提示分子中可能存在一个鼠李糖的结构片段; 由 δ_H 5.20

(1H, m, H-2''), 3.48 (2H, m, H-1''), 1.73 (3H, s, H-5'') 和 1.66 (3H, s, H-4'') 的氢质子信号, 推测分子中可能存在一个异戊烯基的结构片段。分析 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) 谱并结合 HSQC 谱可知, 化合物1中共有26个碳。根据化学位移 δ_C 99.3~180.0 内存在18个碳信号, 结合 1H NMR 数据, 提示该化合物可能为黄酮类化合物, 其中由 δ_C 136.1 (C-3) 和 179.9 (C-4) 的碳信号推测该化合物为黄酮醇类化合物。 δ_C 132.6 (C-3''), 123.6 (C-2''), 25.9 (C-4''), 22.4 (C-1''), 18.1 (C-5'') 为一组异戊烯基上碳的特征信号峰。 δ_C 103.6 (C-1''), 71.9 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.3 (C-4''), 72.0 (C-5''), 17.7 (C-6'') 为一组鼠李糖上碳的特征信号峰。化合物1经酸水解后, 水解产物经 HPLC 分析, 表明该化合物中的糖为 *L*-鼠李糖, 且根据 C-3'' 和 C-5'' 的化学位移, 确定其为 α 构型。在 HMBC 谱中, δ_H 5.34 (H-1'') 与 δ_C 136.1 (C-3) 具有远程相关, 表明鼠李糖连在黄酮的 C-3 位上。 δ_H 3.48 (H-1'') 与 δ_C 163.1 (C-7), 105.9 (C-8) 以及 155.7 (C-9) 具有远程相关, 表明异戊烯基连在黄酮的 C-8 位上。化合物1的核磁数据与文献报道的已知化合物宝藿昔-II 的核磁数据对比^[10], 化合物1的 C-3' 位上多了一个酚羟基。综上所述, 确定化合物1结构为 3'-羟基宝藿昔-II, 为新化合物, 数据归属见表1。

实验部分

Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪和 Bruker maxis HD 型飞行时间质谱 (德国布鲁克公司); Thermo EVO300 型紫外检测器和 Thermo Nicolet IS10 红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司); Autopol IV 全自动旋光仪 (美国鲁道夫公司); Alliance HPLC-高效液相色谱仪蒸发光散射检测器 (美国 Waters 公司); 赛谱锐思

Table 1 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) and ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) data of compound **1**

No.	δ_{H}	δ_{C}	No.	δ_{H}	δ_{C}
2	–	159.3	5'	6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	116.2
3	–	136.1	6'	7.31 (1H, dd, $J = 2.2, 8.4$ Hz)	122.8
4	–	179.9	1''	3.48 (2H, m)	22.4
5	–	160.8	2''	5.20 (1H, m)	123.6
6	6.25 (1H, s)	99.3	3''	–	132.6
7	–	163.1	4''	1.66 (3H, s)	25.9
8	–	105.9	5''	1.73 (3H, s)	18.1
9	–	155.7	1'''	5.34 (1H, d, $J = 1.7$ Hz)	103.6
10	–	107.9	2'''	4.22 (1H, m)	71.9
1'	–	123.3	3'''	3.76 (1H, m)	72.1
2'	7.38 (1H, d, $J = 2.2$ Hz)	117.2	4'''	3.34 (1H, m)	73.3
3'	–	146.5	5'''	3.44 (1H, m)	72.0
4'	–	149.8	6'''	0.94 (3H, d, $J = 6.4$ Hz)	17.7

LC-52型高压制备液相色谱仪(赛谱锐思北京科技有限公司); OSB-21000型旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司); YMC-Pack ODS-A色谱柱(250 mm × 20 mm, 5 μm , 日本 YMC 有限公司); 柱色谱填料 Sephadex LH-20 (GE Healthcare 公司); Toyopearl HW-40C/F (日本 TOSOH 公司); ODS (50 μm , 日本 YMC 有限公司); 大孔树脂 Diaion HP-20、MCI gel CHP-20 (日本三菱化学公司); 薄层色谱硅胶 GF 254、柱色谱硅胶 (100~200 目, 200~300 目, 青岛海洋化工厂); 甲醇(色谱纯, 天津四友精细化学品有限公司); 乙腈(色谱纯, 美国天地有限公司); 所用其他分析纯试剂均为天津市富宇精细化工有限公司及天津市致远化学试剂有限公司生产。

箭叶淫羊藿采自河南省驻马店市平舆丰惠淫羊藿种植基地, 经河南中医药大学药学院董诚明教授鉴定为淫羊藿属箭叶淫羊藿 *Epimedium sagittatum*。植物标本 (No.20200960) 保存于河南中医药大学河南省中药开发工程技术研究中心。

1 提取与分离

箭叶淫羊藿 (80 kg) 进行粉碎, 用 70% 乙醇加热回流提取 2 次, 减压浓缩得到浸膏。浸膏加等量水溶解, 依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂后得到石油醚部位 150 g、二氯甲烷部位 2 kg、乙酸乙酯部位 500 g、正丁醇部位 4 kg。正丁醇部位上大孔吸附树脂柱 DaionHP-20, 依次用水、10% 乙醇、20% 乙醇、30% 乙醇、40% 乙醇、50% 乙醇、70% 乙醇、95% 乙醇洗脱, 依次得到对应的各个组分计作 Fr.1~Fr.8。

Fr.2 加水溶解, 上 Sephadex LH-20 凝胶柱, 以甲醇-水 (0:100→100:0) 梯度洗脱, 通过薄层色谱检识, 合并相同流分得到 5 个组分 (Fr.2-1~Fr.2-5)。Fr.2-5 进行 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 以甲醇-水 (70:30) 等度洗脱, 经薄层色谱检识得到 6 个组分 (Fr.2-5-1~Fr.2-5-6)。Fr.2-5-4 经硅胶色谱柱分离, 用二氯甲烷-甲醇 (20:1) 洗脱得到 Fr.2-5-4-1~Fr.2-5-4-7。Fr.2-5-4-2

运用半制备高效液相 (乙腈-水, 19:81) 等度洗脱, 得到化合物 **7** ($t_{\text{R}} = 45.3$ min, 1.60 mg)。Fr.2-5-4-6 运用半制备高效液相 (甲醇-水, 60:40→80:20) 梯度洗脱得到化合物 **3** ($t_{\text{R}} = 12.0$ min, 7.35 mg)、**4** ($t_{\text{R}} = 27.5$ min, 27.47 mg) 和 **1** ($t_{\text{R}} = 40.1$ min, 8.56 mg)。

Fr.3 经硅胶色谱柱分离, 用二氯甲烷-甲醇 (20:1) 洗脱得到 9 个组分 (Fr.3-1~Fr.3-9)。Fr.3-5 依次经硅胶色谱柱、Toyopearl HW-40C 凝胶柱色谱分离得到 Fr.3-5-4-8。Fr.3-5-4-8 运用半制备高效液相 (甲醇-水, 70:30) 等度洗脱, 得到化合物 **5** ($t_{\text{R}} = 28.1$ min, 5.86 mg)。Fr.3-8 进行 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 以甲醇-水 (70:30) 等度洗脱, 得到 Fr.3-8-1~Fr.3-8-5。Fr.3-8-1 依次进行 MCI、ODS 柱色谱分离, 并运用半制备高效液相 (甲醇-水, 55:45) 等度洗脱, 得到化合物 **14** ($t_{\text{R}} = 37.2$ min, 25.26 mg)。Fr.3-8-3 经硅胶色谱柱用二氯甲烷-甲醇 (10:1) 洗脱得到组分 Fr.3-8-3-1~Fr.3-8-3-5。Fr.3-8-3-3 运用半制备高效液相 (乙腈-水, 17:83) 等度洗脱, 得到化合物 **11** ($t_{\text{R}} = 33.0$ min, 4.24 mg)。Fr.3-8-3-4 进行 Toyopearl HW-40C 凝胶柱色谱分离, 以甲醇-水 (50:50) 等度洗脱, 经薄层色谱检识, 合并相同流分得到 7 组分, 即 Fr.3-8-3-4-1~Fr.3-8-3-4-7。Fr.3-8-3-4-4 运用半制备高效液相 (乙腈-水, 20:80) 等度洗脱, 得到化合物 **6** ($t_{\text{R}} = 13.2$ min, 47.82 mg); Fr.3-8-3-4-6 运用半制备高效液相 (甲醇-水, 45:55→70:30) 梯度洗脱, 得到化合物 **8** ($t_{\text{R}} = 30.0$ min, 10.48 mg)、**9** ($t_{\text{R}} = 68.1$ min, 4.91 mg) 和 **10** ($t_{\text{R}} = 27.5$ min, 46.43 mg)。Fr.3-8-4 进行 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 以甲醇-水 (70:30) 等度洗脱, 经薄层色谱检识, 合并相同流分得到 7 组分, 即 Fr.3-8-4-1~Fr.3-8-4-7。Fr.3-8-4-7 运用半制备高效液相 (乙腈-水, 17:83) 等度洗脱, 得到化合物 **2** ($t_{\text{R}} = 30.0$ min, 23.56 mg)。Fr.3-9 依次经 Sephadex LH-20 凝胶、硅胶、Toyopearl HW-40C 凝胶柱色谱分离, 得到 Fr.3-9-5-4-4。Fr.3-9-5-4-4 运用半制备高效液相 (乙腈-

水, 22:78) 等度洗脱, 得到化合物 **12** ($t_R = 30.1$ min, 4.53 mg) 和 **13** ($t_R = 48.0$ min, 19.89 mg)。

2 化合物1的酸水解

称取化合物 **1** (2.0 mg), 加入 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液 2 mL, 密闭, 水浴加热 (80 °C), 反应 3 h; 反应完毕后, 静置放冷, 氮吹仪吹干样品。然后加入蒸馏水 (2 mL), 用等体积乙酸乙酯萃取 3 次, 合并水相层, 采用以下条件进行高效液相色谱分析: 采用 CHIRALPAK AD-H 色谱柱 (250 mm \times 4.6 mm), 以正己烷-乙醇-三氟乙酸 (750:250:0.25) 为流动相 ($0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 蒸发光散射检测器 (ELSD, 漂移管温度: 75 °C; 气体压力: 20.0 psi; 柱温: 30 °C) 对化合物 **1** 的水解产物进行分离检测, 通过比较相同液相条件下 *L*-鼠李糖的保留时间, 两者保留时间一致 ($t_R = 21.3$ min), 最终确定化合物 **1** 中单糖为 *L*-鼠李糖。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色粉末, 易溶于甲醇, HR-ESI-MS m/z 539.154 4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{11}$; UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 268 (4.17), 352 (3.97) nm; IR ν_{max} 3 379, 1 655, 1 513, 841 cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) 数据见表 1。

化合物 **2** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z 451 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} : 12.06 (1H, s, 5-OH), 6.89 (1H, s, H-4'), 6.75 (1H, s, H-2'), 6.75 (1H, s, H-6'), 6.14 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-8), 6.13 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-6), 5.43 (1H, m, H-2), 4.98 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.27 (1H, m, H-3 α), 2.72 (1H, m, H-3 β); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{C} : 78.8 (C-2), 42.2 (C-3), 197.3 (C-4), 162.8 (C-5), 96.5 (C-6), 165.2 (C-7), 95.5 (C-8), 163.0 (C-9), 103.3 (C-10), 129.3 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.9 (C-3'), 114.5 (C-4'), 145.3 (C-5'), 118.2 (C-6'), 99.5 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献^[11]进行对比, 确定化合物为 huazhongilexone-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 **3** 黄色粉末, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z 431 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 7.76 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.26 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 5.38 (1H, s, H-1''), 0.92 (3H, d, $J = 5.0$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 159.3 (C-2), 136.2 (C-3), 179.6 (C-4), 161.6 (C-5), 99.8 (C-6), 165.9 (C-7), 94.8 (C-8), 158.6 (C-9), 105.9 (C-10), 122.6 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 163.2 (C-4'), 103.5 (C-1''), 71.9 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.2 (C-4''), 72.0 (C-5''), 17.6

(C-6'')。以上数据与文献^[12]进行对比, 确定化合物为 kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnoside。

化合物 **4** 黄色粉末, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z 523 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ 。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 7.76 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.23 (1H, s, H-6), 5.37 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 5.16 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-2''), 1.70 (3H, s, H-5''), 1.65 (3H, s, H-4''), 0.93 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 155.7 (C-2), 136.0 (C-3), 179.8 (C-4), 160.7 (C-5), 99.3 (C-6), 163.0 (C-7), 107.9 (C-8), 155.7 (C-9), 105.9 (C-10), 122.9 (C-1'), 132.0 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 22.4 (C-1''), 123.8 (C-2''), 132.4 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.1 (C-5''), 103.5 (C-1''), 71.9 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.2 (C-4''), 72.0 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献^[10]进行对比, 确定化合物为宝藿昔-II。

化合物 **5** 黄色粉末, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z 513 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ 。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 7.86 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2', 6'), 7.08 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-3', 5'), 6.26 (1H, s, H-6), 5.40 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 5.19 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 3.89 (3H, s, OCH_3), 1.71 (3H, s, H-5''), 1.66 (3H, s, H-4''), 0.93 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 158.7 (C-2), 136.5 (C-3), 179.9 (C-4), 163.2 (C-5), 99.4 (C-6), 163.4 (C-7), 107.9 (C-8), 155.8 (C-9), 106.0 (C-10), 124.1 (C-1'), 131.8 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 160.8 (C-4'), 22.4 (C-1''), 123.7 (C-2''), 132.5 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.1 (C-5''), 103.5 (C-1''), 71.9 (C-2''), 72.0 (C-3''), 73.2 (C-4''), 72.1 (C-5''), 17.7 (C-6''), 56.0 (OCH_3)。以上数据与文献^[13]进行对比, 确定化合物为淫羊藿次昔-II。

化合物 **6** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z 579 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ 。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} : 12.59 (1H, s, 5-OH), 10.26 (1H, s, 4'-OH), 7.79 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.44 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 5.55 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1''), 5.30 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 1.13 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6''), 0.80 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{C} : 156.1 (C-2), 134.6 (C-3), 178.0 (C-4), 161.0 (C-5), 98.5 (C-6), 161.7 (C-7), 94.6 (C-8), 157.8 (C-9), 105.8 (C-10), 120.4 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 160.2 (C-4'), 101.9 (C-1''), 70.2 (C-2''), 70.7 (C-3''), 71.7 (C-4''), 70.1 (C-5''), 17.6 (C-6''), 99.5 (C-1''), 70.3 (C-2''), 70.4 (C-3''), 71.2 (C-4''), 69.9 (C-5''), 18.0 (C-6'')。以上

数据与文献^[14]进行对比, 确定化合物为 kaempferol 3,7-di-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside。

化合物 **7** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z 311 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_6$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.35 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2',6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3',5'), 5.93 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.88 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 4.98 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.54 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_C : 85.0 (C-2), 73.6 (C-3), 198.5 (C-4), 164.6 (C-5), 97.3 (C-6), 168.7 (C-7), 96.3 (C-8), 165.3 (C-9), 101.9 (C-10), 129.3 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 159.2 (C-4')。以上数据与文献^[15]进行对比, 确定化合物为 (+)-aromadendrin。

化合物 **8** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z 563 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{28}H_{28}O_{14}$ 。 1H NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ_H : 12.64 (1H, s, 5-OH), 7.75 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2',6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3',5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.36 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 5.05 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-1'''), 0.84 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ_C : 157.2 (C-2), 134.1 (C-3), 177.7 (C-4), 161.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.3 (C-7), 93.8 (C-8), 156.5 (C-9), 104.1 (C-10), 120.5 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 100.6 (C-1''), 76.5 (C-2''), 70.1 (C-3''), 71.5 (C-4''), 70.6 (C-5''), 17.6 (C-6''), 110.2 (C-1'''), 75.9 (C-2'''), 78.9 (C-3'''), 73.6 (C-4'''), 63.6 (C-5''')。以上数据与文献^[16]进行对比, 确定化合物为 kaempferol 3-*O*- $(2-O-\beta-D$ -apiofuranosyl)- α -*L*-rhamnopyranoside。

化合物 **9** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z 675 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{33}H_{40}O_{15}$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.88 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2',6'), 7.11 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3',5'), 6.28 (1H, s, H-6), 5.76 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1'''), 5.19 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2''), 4.43 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 3.90 (3H, s, OCH_3), 1.72 (3H, s, H-5''), 1.66 (3H, s, H-4''), 0.91 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_C : 158.9 (C-2), 136.5 (C-3), 179.8 (C-4), 163.3 (C-5), 99.5 (C-6), 163.3 (C-7), 107.1 (C-8), 155.8 (C-9), 106.0 (C-10), 123.6 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 163.4 (C-4'), 22.4 (C-1''), 123.6 (C-2''), 132.5 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.1 (C-5''), 102.5 (C-1'''), 82.6 (C-2'''), 71.8 (C-3'''), 73.4 (C-4'''), 72.0 (C-5'''), 17.6 (C-6'''), 108.0 (C-1'''), 75.3 (C-2'''), 77.9 (C-3'''), 71.0 (C-4'''), 78.0 (C-5'''), 62.4 (C-6'''), 56.1 (OCH_3)。以上数据与文献^[17]进行对比, 确定化合物为箭藿昔 A。

化合物 **10** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z 661

$[M+H]^+$, 分子式为 $C_{33}H_{40}O_{14}$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.82 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2',6'), 7.04 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3',5'), 6.23 (1H, s, H-6), 5.53 (1H, s, H-1'''), 5.03 (1H, s, H-1'''), 5.16 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, H-2''), 3.87 (3H, s, OCH_3), 1.69 (3H, s, H-5''), 1.64 (3H, s, H-4''), 1.23 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'''), 0.90 (3H, d, $J = 5.9$ Hz, H-6'''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_C : 158.4 (C-2), 136.3 (C-3), 179.6 (C-4), 160.7 (C-5), 99.3 (C-6), 163.3 (C-7), 107.9 (C-8), 155.6 (C-9), 105.9 (C-10), 124.0 (C-1'), 131.8 (C-2',6'), 115.1 (C-3',5'), 163.1 (C-4'), 22.4 (C-1''), 123.7 (C-2''), 132.4 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.2 (C-5''), 103.6 (C-1'''), 78.8 (C-2'''), 70.3 (C-3'''), 74.0 (C-4'''), 72.0 (C-5'''), 17.9 (C-6'''), 102.2 (C-1'''), 72.2 (C-2'''), 71.9 (C-3'''), 73.5 (C-4'''), 71.9 (C-5'''), 17.8 (C-6'''), 56.0 (OCH_3)。以上数据与文献^[18]进行对比, 确定化合物为 2''-*O*-rhamnosyl icariside-II。

化合物 **11** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z 433 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{10}$ 。 1H NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ_H : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.42 (1H, s, 7-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2',6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3',5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.44 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 5.07 (1H, s, H-1''); ^{13}C NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ_C : 163.0 (C-2), 103.1 (C-3), 182.0 (C-4), 156.9 (C-5), 99.5 (C-6), 164.3 (C-7), 94.8 (C-8), 161.4 (C-9), 105.3 (C-10), 121.0 (C-1'), 128.6 (C-2',6'), 116.0 (C-3',5'), 161.1 (C-4'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献^[19]进行对比, 确定化合物为 apigenin-7-*O*- β -*D*-glucoside。

化合物 **12** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z : 579 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{26}H_{28}O_{15}$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.32 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.29 (2H, dd, $J = 1.8, 8.3$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.40 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 5.11 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-1'''), 0.98 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_C : 159.3 (C-2), 136.4 (C-3), 179.6 (C-4), 163.2 (C-5), 99.8 (C-6), 165.8 (C-7), 94.7 (C-8), 158.5 (C-9), 105.8 (C-10), 122.9 (C-1'), 116.8 (C-2'), 149.8 (C-3'), 146.5 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.7 (C-6'), 102.7 (C-1''), 79.4 (C-2''), 71.6 (C-3''), 73.6 (C-4''), 71.9 (C-5''), 17.8 (C-6''), 112.2 (C-1'''), 77.8 (C-2'''), 80.4 (C-3'''), 75.0 (C-4'''), 65.5 (C-5''')。以上数据与文献^[16]进行对比, 确定化合物为 quercetin 3-*O*- β -*D*-apiofuranoyl-(1 \rightarrow 2)- α -*L*-rhamnopyranoside。

化合物 **13** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z 287

[M+H]⁺, 分子式为C₁₅H₁₀O₆。 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 12.47 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C: 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 175.9 (C-4), 160.7 (C-5), 98.3 (C-6), 164.1 (C-7), 93.6 (C-8), 159.3 (C-9), 103.0 (C-10), 121.7 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 156.2 (C-4')。以上数据与文献^[12]进行对比, 确定化合物为山柰酚。

化合物 **14** 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS *m/z* 677 [M+H]⁺, 分子式为C₃₃H₄₀O₁₅。 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 12.57 (1H, s, 5-OH), 7.84 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.64 (1H, s, H-6), 5.29 (1H, s, H-1'''), 5.01 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'''), 5.16 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-2''), 3.85 (3H, s, OCH₃), 1.69 (3H, s, H-5''), 1.60 (3H, s, H-4''), 0.79 (3H, d, *J* = 5.6 Hz, H-6'''); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C: 157.3 (C-2), 134.6 (C-3), 178.3 (C-4), 160.5 (C-5), 98.1 (C-6), 161.4 (C-7), 108.3 (C-8), 153.0 (C-9), 105.6 (C-10), 122.1 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 114.1 (C-3', 5'), 159.1 (C-4'), 21.4 (C-1''), 122.3 (C-2''), 131.1 (C-3''), 25.5 (C-4''), 17.5 (C-5''), 102.0 (C-1'''), 69.7 (C-2'''), 70.1 (C-3'''), 70.7 (C-4'''), 70.3 (C-5'''), 17.8 (C-6'''), 100.6 (C-1''''), 73.4 (C-2''''), 77.2 (C-3''''), 71.1 (C-4''''), 76.6 (C-5''''), 60.6 (C-6''''), 55.5 (OCH₃)。以上数据与文献^[13]进行对比, 确定化合物为淫羊藿苷。

作者贡献: 魏俊俊负责箭叶淫羊藿化学成分分离、鉴定以及文章的整理; 张靖柯和李孟及时对实验中遇到的问题给予帮助和指导, 并负责相关稿件的修改; 解双双对箭叶淫羊藿化学成分分离以及化合物结构鉴定出现困难时进行指导; 陶思琦、杨梦、杨颖、朱登辉帮助箭叶淫羊藿化学成分分离; 郑晓珂和冯卫生负责实验设计、稿件修改等工作。

利益冲突: 所有作者均声明不存在利益冲突。

References

- [1] Xu YQ, Li RQ, Zhang HY, et al. Distribution of *Epimedium sagittatum* and its research progress on quality characteristics [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2020, 51: 6119-6132.
- [2] Meng N, Kong K, Li SW. Advances in studies on chemical constituents and pharmaceutical activities in species of *Epimedium* [J]. Acta Bot Boreal-Occident Sin (西北植物学报), 2010, 30: 1063-1073.
- [3] Liao YL, Mo ZY, Li WN, et al. Advances in pharmacology research of icariin [J]. Chin Arch Tradit Chin Med (中华中医药学刊), 2020, 38: 139-142.
- [4] Li Y, Yu T, Miao MS. Analysis of chemistry, pharmacology and clinical application of Yinyanghuo [J]. Acta Chin Med (中医学报), 2017, 32: 619-622.
- [5] Gu CM, Zhan YR, Chen YF, et al. Analysis of icariin in *Epimedium Folium* medicated serum and its anti-tumor effect study *in vitro* [J]. J Guangdong Pharm Univ (广东药科大学学报), 2020, 36: 499-503.
- [6] Liu Y, Chai LJ, Huang JY, et al. Effects of epimedin A on osteoclasts and osteoporotic male mice [J]. Chin J Vet Sci (中国兽医学报), 2021, 41: 1359-1364.
- [7] Yang YJ, Li C, Chen FF, et al. Composition and immunomodulatory activity of neutral and acidic polysaccharides isolated from *Epimedium Folium* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2022, 47: 4358-4364.
- [8] Zhang XX, Lin TW, Zhang JL, et al. Antidepressant effects of icariin in prenatally stressed offsprings [J]. Chin Pharmacol Bull (中国药理学通报), 2017, 33: 987-991.
- [9] Wang QJ, Wang CP, Liu JX, et al. Analysis of active constituents, antioxidant and enzyme inhibitory activities of *Epimedium sagittatum* extract [J]. Sci Technol Food Ind (食品工业科技), 2022, 43: 354-360.
- [10] Wang T, Zhang DW, Zhang JC, et al. Isolation and identification of flavonoids from *Epimedium koreanum* and their effects on proliferation of RAW 264.7 cell line [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2006, 37: 1458-1462.
- [11] Chen XQ, Zan K, Yang J, et al. A novel flavanone from *Ilex hainanensis* Merr [J]. Nat Prod Res, 2009, 23: 442-447.
- [12] Wang GJ, Tsai TH, Lin LC. Prenylflavonol, acylated flavonol glycosides and related compounds from *Epimedium sagittatum* [J]. Phytochemistry, 2007, 68: 2455-2464.
- [13] Chen Y, Wang NL, Wang XL, et al. Chemical constituents from *Epimedium koreanum* Nakai [J]. J Shenyang Pharm Univ (沈阳药科大学学报), 2006, 23: 644-647, 657.
- [14] Li D, Ikeda T, Matsuoka N, et al. Cucurbitane glycosides from unripe fruits of *Lo Han Kuo* (*Siraitia grosvenori*) [J]. Chem Pharm Bull (Tokyo), 2006, 38: 1425-1428.
- [15] Shen YX, Teng HL, Yang GZ, et al. A new chromone derivative from *Berchemia lineata* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2010, 45: 1139-1143.
- [16] Cho HM, Ha T, Dang LH, et al. Prenylated phenolic compounds from the leaves of *Sabia limoniacea* and their antiviral activities against Porcine Epidemic Diarrhea Virus [J]. J Nat Prod, 2019, 82: 702-713.
- [17] Mizuno M, Sakakibara N, Hanioka S, et al. Flavonol glycosides from *Epimedium sagittatum* [J]. Phytochemistry, 1988, 27: 3641-3643.
- [18] Han B, Shen T, Ju JH, et al. Study on chemical components of *Epimedium leptorrhizum* [J]. Chin Pharm J (中国药学杂志), 2002, 37: 333-335.
- [19] Chen Z, Ying X, Shu M, et al. High-performance liquid chromatographic determination and pharmacokinetic study of apigenin-7-*O*-β-*D*-glucoside in rat plasma after intravenous administration [J]. Arch Pharm Res, 2011, 34: 741-746.