

130.72(C₆), 135.41(C₇), 82.15(C₈), 51.68(C₉), 36.93(C₁₀), 20.69(C₁₁), 39.35(C₁₂), 44.56(C₁₃), 51.12(C₁₄), 28.60(C₁₅), 23.39(C₁₆), 56.22(C₁₇), 12.94(C₁₈), 18.15(C₁₉), 39.69(C₂₀), 19.62(C₂₁), 132.32(C₂₂), 135.19(C₂₃), 42.77(C₂₄), 33.05(C₂₅), 19.92(C₂₆), 20.86(C₂₇), 17.54(C₂₈)。

晶 I: 无色针晶(丙酮), mp 179~181°C, EI-MSm/z: 340(M⁺), 312(M⁺-CO), IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2500~3300(COOH), 1700(C=O), 1350~1150[-(CH₂)_n-]; ¹HNMR(CD₃OD, TMS)δppm: 0.86(3H, t, J=8.0Hz, C₂₂-H), 1.64(2H, p, J=8.0, 8.0, C₃-H), 2.33(2H, t, J=8.0, C₂-H), TLC R_f 值与山萘酸(docosanoic acid)标准品一致, 混合熔点不下降, 因此确定晶 I 为山萘酸。

Studies on the Chemical Constituents of Flannel Mullein (*Verbascum thapsus*)

Zhang Changcheng, Wu Dagang, Wang Jingping, et al

Four compounds, among which one is ergosterol peroxide, were isolated from the alcohol extract of flowers of the plant *Verbascum thapsus*. This peroxide is obtained for the first time in *V. L.* plant. As ergosterol peroxide was mainly found in terrestrial fungi, lichens and marine micro-organisms, its possible biogenetic pathway in higher terrestrial plants such as *Verbascum* deserve further study.

黄花杜鹃化学成分研究[△]

兰州大学应用有机化学国家重点实验室(730000) 贾忠建* 李国强**

摘要 从黄花杜鹃 *Rhododendron przewalskii* 地上部分乙醇提取物中分得 8 个化合物, 通过光谱和化学方法鉴定其结构为: 熊果酸(I), (+)-儿茶精(II), 松脂醇-4"-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(III), 桦木甙(IV), 桦木精醇(V), 柞木毒素-I(VI), 闹羊花毒素-III(VII) 和马醉木糖甙 A(VIII)。

关键词 黄花杜鹃 杜鹃科 化学成分

近年来, 杜鹃属植物的化学成分研究屡有报道^[1,2]。我国该属植物约有 470 余种, 主要分布于西南和西北地区^[3]。黄毛杜鹃为杜鹃属植物 *Rhododendron przewalskii*

晶 III: 无色针晶(甲醇), mp 295~297°C, 其 IR, MS, ¹HNMR 与齐墩果酸标准图谱完全一致, TLC R_f 值与齐墩果酸标准品一致, 混合熔点不下降, 因此确定晶 III 为齐墩果酸。

晶 IV 的 IR, MS, ¹HNMR 与 β-谷甾醇标准图谱一致, TLCR_f 值与 β-谷甾醇标准品一致, 因此确定晶 IV 为 β-谷甾醇。

致谢: 此项工作在中科院昆明植物研究所植化开放实验室完成, 并得到该实验室的资助。

参考文献

- 1 Khuroo M A, et al. *Phytochem*, 1988, 27(11): 3541
- 2 Kahlos K, et al. *Planta Medica*, 1989, 55: 389
- 3 Leslie A A, et al. *J Org Chem*, 1981, 46: 3860

(1995-04-04 收稿)

Maxin。(原植物经兰州医学院赵汝能教授鉴定), 其化学成分的研究尚未见报道, 为进一步寻找杜鹃属植物的有效成分, 我们对采自甘肃的黄毛杜鹃地上部分进行了化学成分的

* Address: Jia Zhongjian, Nation Laboratory of Applied Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou

△ 国家自然科学基金资助课题 ** 现在新疆中药民族药研究所工作

研究工作,从中得到了8个化合物(I~VIII),运用波谱方法和化学方法确定了它们的结构。其中,化合物III系首次从杜鹃属植物中得到。

1 仪器与试剂

Kofler 熔点仪,未校正; Nicolet 170 sx 红外光谱仪; ZAB-HS 质谱仪; Bruker AM400 核磁共振仪; 青岛海洋化工厂层析硅胶,试剂均为化学纯。

2 提取和分离

2.1 提取: 黄毛杜鹃 4kg 工业乙醇冷浸提取3次,减压浓缩回收乙醇,得浸膏280g,得率7%。再加等体积水于浸膏中,热回流溶解,分别以石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取分段。

2.2 分离

2.2.1 乙酸乙酯部分浸膏50g,硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱。500ml 等体积收集洗脱液,薄层合并相同部分,分为A、B、C3段。A段由于成分复杂且量较少未做进一步分离。B段小柱反复硅胶柱层析,分别以石油醚-丙酮(4:1),氯仿-丙酮(20:1)洗脱,得到化合物I和II。C段硅胶小柱层析,氯仿-甲醇(12:1)洗脱,得化合物VI。

2.2.2 正丁醇部分浸膏60g,大孔树脂除糖,硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,分为C、D两部分。C部分硅胶反复小柱层析,分别以二氯甲烷-丙酮(2:1),环己烷-乙酸乙酯(2:1)洗脱,得化合物IV、V和VII。D部分硅胶小柱层析,二氯甲烷-甲醇(8:1)洗脱得化合物III和VIII。

3 鉴定

熊果酸(I): 白色晶状粉末, mp258~263℃, 分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ 。EIMS m/z (%): 456 (M^+ , 10), 438(10), 410(10), 248(100), 203(60), 133(30)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3425(羟基), 1690(羰基), 1613(双键)。以上数据与文献^[4]一致。

(+)-儿茶精(II): 白色针状结晶, mp170~172℃, 分子式 $C_{15}H_{14}O_6$ 。EIMS m/z

(%): 290(M^+ , 3), 167(10), 152(10), 123(100), 45(100)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3363(羟基), 1626, 1028。¹HNMR (CD_3COCD_3 , TMS, 400MHz, δ , ppm): 6.01(1H, d, J=2.1Hz), 5.86(1H, d, J=2.1Hz), A环质子。6.88(1H, d, J=2.0Hz), 6.78(1H, d, J=8Hz), 6.72(1H, dd, J=8Hz, 2Hz), B环质子。4.53(1H, d, J=7.9Hz), 3.97(1H, m), 2.90(1H, dd, J=8.5Hz, 16.1Hz), C环质子。以上数据与文献^[5]值一致。

松脂醇-4''-O- β -D-吡喃葡萄糖甙(III): 白色粉末, 分子式 $C_{26}H_{32}O_{11}$ 。EIMS m/z (%): 358(M^+ -Glu, 38), 327(M^+ -Glu-OCH₃, 8), 205(15), 163(25), 151(100), 137(50), 123(15), 105(12), 91(10), 73(15), 60(20)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3410(羟基), 1602, 1516, 898~745(芳环质子)。¹HNMR (C_5D_5N , TMS, 400MHz, δ , ppm): 7.60(1H, d, J=8Hz, C₅-H), 7.29(1H, d, J=8Hz, C₅-H), 7.26(1H, d, J=2Hz, C₂-H), 7.23(1H, d, J=2Hz, C₂-H), 7.00(1H, dd, J=8Hz, 2Hz, C₆-H), 7.09(1H, dd, J=8Hz, 2Hz, C₆-H), 3.77, 3.80(6H, s, 甲氧基), 4.94(2H, d, J=5Hz, C₂-H), 4.96(2H, d, J=6Hz, C₆-H), 3.19~3.30(2H, m, C₅-H, C₈-H), 5.57(1H, d, J=8Hz, 糖端基质子)。¹³CNMR (C_5D_5N , 400MHz, TMS, δ , ppm): 54.8(C₁), 86.3(C₂), 72.0(C₈), 54.7(C₅), 86.0(C₆), 133.1(C_{1'}), 136.3(C_{1''}), 111.0(C_{2'}), 111.4(C_{2''}), 147.7(C_{3'}), 147.5(C_{3''}), 148.8(C_{4'}), 149.6(C_{4''}), 116.5(C_{5'}), 116.5(C_{5''}), 119.7(C_{6'}), 119.0(C_{6''}), 56.0, 56.1(OCH₃), 102.4(Glc-1), 74.9(Glc-2), 78.6(Glc-3), 71.4(Glc-4), 78.9(Glc-5), 62.5(Glc-6)。

桦木甙(IV): 白色针状结晶, mp186~188℃, 分子式 $C_{16}H_{24}O_7$ 。EIMS m/z (%): 328 (M^+ , 3), 166 (M^+ -Glu, 10), 148 (M^+ -Glu-H₂O, 30), 133 (M^+ -Glu-H₂O-CH₃, 15), 121(12), 107(100), 77。质谱再裂解与桦木甙^[8]一致, 与标样桦木甙混合熔点不下降。

表 化合物 VI^a、VI^b 和 VII^b 的 ¹³CNMR 化学位移

C 原子	VI	VI	VII
1	51.4	54.5	41.8
2	35.5	60.0	39.0
3	83.0	64.2	89.0
4	52.2	47.6	50.6
5	85.0	79.9	82.2
6	74.1	73.6	71.3
7	43.6	44.2	42.4
8	51.2	52.3	47.0
9	56.6	55.1	42.1
10	79.0	77.4	151.3
11	22.6	22.3	22.3
12	27.7	26.9	27.4
13	55.4	56.5	47.6
14	83.6	79.0	37.7
15	60.8	60.0	138.4
16	79.9	79.9	145.0
17	23.9	23.6	27.2
18	23.3	20.5	15.0
19	19.3	21.2	20.7
20	27.8	30.8	113.1
21	21.3		
22	172.4		
Glc-1			105.7
2			75.6
3			78.4
4			71.9
5			78.6
6			63.0

a. CD₃OD, TMS, 400MHz, δppm.b. C₅D₅N, TMS, 400MHz, δppm.

梓木精醇(V): 白色针状结晶, mp77~80°C, 分子式 C₁₀H₁₄O₂。EIMS m/z(%): 166(M⁺, 30), 148(M⁺-H₂O, 25), 133(M⁺-H₂O-CH₃, 65), 121(8), 107(100), 94(15), 77(20)。与梓木精醇完全相同⁽⁸⁾。

桉木毒素-I(VI): 白色针状结晶, mp264~268°C, 分子式 C₂₂H₃₆O₇。EIMS m/z(%): 394(M⁺-H₂O, 2), 376(M⁺-2H₂O, 15), 358(M⁺-3H₂O, 17), 343(M⁺-3H₂O-CH₃, 5), 334(12), 316(M⁺-2H₂O-AcOH, 78), 298(M⁺-3H₂O-AcOH, 100), 283(15), 265(48), 171(20), 133(15), 109(20), 43(80)。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3436(羟基), 1720(酯羰基), 1232(乙酰甲基), 1375, 1332(偕碳二甲基)。¹HNMR(CD₃OD, TMS, 400MHz, δ, ppm): 0.93, 1.12(6H, s, 偕碳二甲基), 1.32, 1.34(6H, s, C₁₆-Me, C₁₉-Me), 2.01(3H, s, 乙酰甲基), 2.58(1H, dd, J=12Hz, 4.5Hz)。¹³CNMR 数据见表。以上数据与文献⁽⁹⁾值一致。

闹羊花毒素-III(VII): 白色针状结晶, mp274~276°C, 分子式 C₂₀H₃₂O₆。EIMS m/z(%): 368(M⁺, 2), 351(2), 315(12), 296(8), 248(20), 230(18), 205(15), 187(15), 163(30), 133(40), 116(100), 93(60), 85(15), 69(50)。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3582~3326(羟基), 1375, 1395(偕碳二甲基), 1319, 1140, 1085, 1038, 985, 897。¹HNMR(C₅D₅N, TMS, 400MHz, δ, ppm): 6.56, 6.39, 5.90, 5.54, 348(羟基), 1.88, 1.57, 1.48, 1.21(各 3H, s, 甲基), 4.17(1H, d, J=3.0Hz), 3.22(1H, d, J=3.0Hz), 环氧质子。2.83(1H, C₁-H), 2.62(2H, br, C₁₂-H), 4.90(1H, d, J=6.8Hz, C₁₄-H), 2.01, 2.20(各 1H, d, J=14.4Hz, C₁₅-H)。¹³CNMR 数据见表。以上数据与文献报道^(10~12)一致。

马醉木糖甙(A(VIII)): 白色粉末, 分子式 C₂₆H₄₀O₈。EIMS m/z(%): 318(M⁺-Glu, 20), 300(M⁺-Glu-H₂O, 45), 282(M⁺-Glu-2H₂O, 30), 227(15), 213(15), 199

(15), 185(20), 159(30), 135(40), 119(70), 107(100), 91(75), 69(75), 55(80), 43(85)。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3433(羟基), 1694。¹HNMR(C₅D₅N, TMS, 400MHz, δ, ppm): 1.41(3H, s, C₄-Me), 1.64(3H, s, C₄-Me), 1.86(3H, s, C₁₆-Me), 5.25(1H, s, C₁₅-H), 4.95, 5.06(各 1H, s, 末端双键质子)。¹³CNMR 数据见表。以上数据与文献^(12~14)一致。

参 考 文 献

- 1 杨海荣, 等. 植物学报, 1978, 20(4): 355
- 2 David A H, et al. J Nat Prod, 1988, 51(5): 947
- 3 金载勋, 等. 药学报, 1981, 16(12): 869
- 4 Houghton P J, et al. Phytochemistry, 1986, 25(8): 1939
- 5 Markhan K R. Tetrahedron, 1976, 32(21): 2607
- 6 Abe F, et al. Phytochemistry, 1989, 28(6): 1737
- 7 Deyama T. Chem Pharm Bull, 1983, 31(9): 2993

Studies on the Chemical Constituents of Przewalsk Rhododendron (*Rhododendron przewalskii*)

Jia Zhongjian and Li Guoqiang

Eight compounds were isolated from the ethanol extract of the aerial parts of *Rhododendron przewalskii* Maxim.. Their structures were identified by spectroscopic and chemical methods as ursolic acid (I), (+)-catechin (II), pinoresinol-4-O-β-D-glucopyranoside (III), betuloside (IV), betuligenol (V), grayanotoxin-I (VI), rhodojaponia-III (VII) and picroside A (VIII). III was obtained from the genus *Rhododendron* L. for the first time.

川续断中林生续断甙 III 的结构研究

北京医科大学药学院(100083) 魏峰* 楼之岑

摘要 从川续断 *Dipsacus asperoides* 根的乙醇提取物中分得 4 个化合物, 经理化性质、光谱分析和文献对照, 鉴定为林生续断甙 III、蔗糖、胡萝卜甙和 β-谷甾醇。其中林生续断甙 III 为首次从川续断中分得。

关键词 川续断 林生续断甙 III

川续断 *Dipsacus asperoides* 的根在全国大部分地区作为中药材续断使用。中医认为续断的根具有补肝肾、强筋骨、续折伤等功效。作者从川续断根部的乙醇提取物中分离到 4 个化合物, 林生续断甙 III、蔗糖、胡萝卜甙和 β-谷甾醇。从川续断中得到后 3 个化合物已有报道(张永文, 等. 药学学报, 1991, 26:676)。本文报道林生续断甙 III 的分离和鉴定。林生续断甙 III 为首次从川续断中分得。

该化合物为白色粉末, Molish 反应阳性。其酸水解液经径向纸层析检出 Glu。从其 ¹³CNMR 谱可得到如下信息: δ167.3 和 166.4 是 2 个羰基碳信号, δ153.0, 150.1, 134.1, 119.9, 112.4, 109.2 是 3 个双键的碳信号, δ100.7 是 Glu 的端基碳信号, δ62.6 是

Glu 的 6 位碳信号。根据 DEPT 图谱, 可知 δ96.9 和 96.4 是 2 个 -O-C-O- 的碳信号, δ13.1 是 CH₃ 信号, δ50.9 是 OCH₃ 信号, δ119.9 是 CH₂ 信号, δ112.4 和 109.2 是 2 个 -C= 的信号, δ153.0, 150.1 和 134.1 是 3 个 -C= 的信号, δ200.2 是 CHO 信号。根据二维 ¹³C-¹H COSY 谱, 可知 Glu 的端基碳信号 (δ100.7) 和 2 个氢信号相关, 这 2 个氢信号离得很近成四重峰, 说明有 2 个 Glu。Glu 的端基氢化学位移及偶合常数为, Glu' δ5.37, J = 7.9 Hz, Clu" δ5.33, J = 7.9 Hz, 2 个 Glu 都是 β-构型。其 ¹³CNMR 谱数据见表。FAB-MS 测得其分子量为 746。综合上述分析, 再和文献 (Jensen S, et al. Phytochemistry, 1979, 18:273) 对照, 可以确定该化合物是林生续断

* Address: Wei Feng, College of Pharmacy, Beijing Medical University, Beijing
现地址: 中国中医研究院中药所化学室(100700)