

- 8 续俊文,等. 植物学报,1989,31(2):132
- 9 Shirai N,et al. Chem Pharm Bull,1980,28(2):365
- 10 Hikino H,et al. Chem Pharm Bull,1970,18(5):1071
- 11 濮全龙. 中草药,1983,14(7):293
- 12 Ohta T,et al. Org Magn Reson,1979,12(8):445

(1994-08-20 收稿)

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=7.9Hz,Clu''δ5.33,J=7.9Hz,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)

甙Ⅲ(sylvestrosideⅢ)。其化学结构式见图。

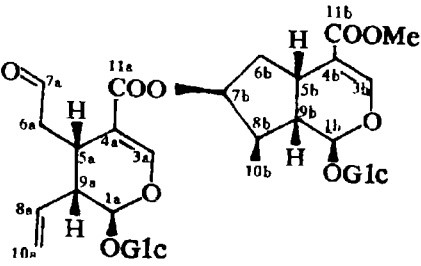


图 林生续断甙Ⅲ的化学结构式

1 材料和仪器

熔点用 XT-4 型显微熔点测定仪,温度计未校正。NMR 谱用 JNM-GX400 型核磁共振仪, TMS 为内标。FAB-MS 用 JE-OLDX-300 型质谱仪。柱层析和薄层层析硅胶用青岛海洋化工厂生产的硅胶(100~200 目)硅胶 G 和硅胶 H。色谱用溶剂系统:(1) CHCl₃-MeOH(不同比例), (2) n-BuOH-EtOAc-H₂O(4:1:2)显色用 10% H₂SO₄ 乙醇液喷雾,于 110℃ 加热 10min。

表 林生续断甙Ⅲ的¹³CNMR 化学位移(在 C₅H₅N 中) 甙元的 C

	C ₁	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C=O	OMe
对照品	a 97.7	154.2	109.8	28.2	44.5	206.7	133.9	45.1	121.6	168.9	
	b 97.4	152.2	113.1	31.3	40.1	78.8	39.3	46.3	13.2	170.3	52.7
样品	a 96.9	153.0	109.2	27.1	44.6	200.8	134.1	44.7	119.9	166.4	
	b 96.4	150.1	112.4	31.4	39.8	78.9	39.5	46.5	13.1	167.3	50.9

糖部分的 C

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
对照品	99.6	73.5	76.6	70.5	77.2	61.6
样品	100.8	74.6	76.9	71.4	78.5	62.6

酸水解:取样品 10mg,加 10% H₂SO₄ 5ml,于沸水浴中加热 4h,冷却,放置,供糖的鉴定用。糖的鉴定用径向纸层析,酸水解液点样,用 n-BuOH-C₄H₆-C₅H₅N-H₂O(5:1:3

2 提取和分离

取川续断根粗粉 6.5kg,用 60%EtOH 浸泡 15d,过滤,再加 60%EtOH 浸泡 7d,过滤;回收 EtOH 至无醇味,依次用 EtOAc 和 n-BuOH 萃取。回收 n-BuOH,得 n-BuOH 萃取物 450g。取 50g 进行硅胶柱层析用溶剂系统(1)洗脱,分部收集,每份 100ml,合并第 12~24 份,回收至干;再进行硅胶柱层析用溶剂系统(2)洗脱,分部收集,每份 100ml,合并第 89~110 份,得化合物林生续断甙Ⅲ。

3 鉴定

该化合物为白色粉末, Molish 反应阳性。溶于 MeOH 和 C₅H₅N。 mp146~148℃。 FAB-MS 测得分子量为 746。分子式为 C₃₃H₄₆O₁₉。 ¹HNMR(C₅H₅N)δppm:5.37(1H, d, J=7.9Hz, Clu'', H-1), 5.33(1H, d, J=7.9Hz, Clu'', H-1)。 FAB-MS(m/z):769(M⁺+Na), 768, 559, 419, 413, 397, 395。 ¹³CNMR 谱数据见表。

:3)展开,草酸-苯胺显色, Glu 显黄色。 R_f 值为 Glu 0.50。糖的 R_f 值及显色与相应的对照品比较,均一致。

致谢:军事医学科学院核磁共振实验室代测 NMR 谱,中国生物制品检定所质谱室代测 FAB-BS。

(1994-11-07 收稿)

安徽省高校科技函授部总部中医大专班招生

总部经省教委批准面向全国招生,开设十二门高等中医院校函授课程,由专家教授根据高等教育中医自学考试全面辅导和教学,凡高中或初中以上均可报名。来函至 236000 安徽阜阳高函办《总部招办》,备有简章。