

- [J]. 贵州科学, 2003, 21(1-2): 102-106.
- [2] Tokuko Y, Daigo K, Takemoto T. Studies on the constituents of *Epimedium*. III. Lignoids of *Epimedium grandiflorum* Morr [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1975, 95(5): 557-563.
- [3] 颜世利, 巴杭, 阿吉艾克拜尔. 新疆醉马草化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 395-398.
- [4] 李枫, 刘永隆. 宝藿甙 II, III, IV, V 的分离和结构研究 [J]. 药学学报, 1988, 23(9): 672-681.
- [5] 李文魁, 郭宝林, 吕木坚, 等. 万山淫羊藿的化学成分 (II) [J]. 西北药学杂志, 1997, 12(1): 10-12.
- [6] Kang S S, Kang Y J, Lee M W. Flavonoids from *Epimedium koreanum* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(2): 542-546.
- [7] 孔令义, 李意, 何爱民, 等. 降压活性成分淫羊藿甙的 HMQC 和 HMBC 谱研究 [J]. 波谱学杂志, 1996, 13(6): 595-600.
- [8] Fukai T, Nomura T. Seven prenylated flavonol glycosides from two *Epimedium* species [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(1): 259-266.
- [9] 韩冰, 沈彤, 刘东, 等. 黔岭淫羊藿的化学成分研究 II [J]. 中国药理学杂志, 2002, 37(10): 740-742.
- [10] Li Y S, Liu Y L. Flavonol glycosides from *Epimedium pubescens* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(5): 1337-1339.
- [11] Ina H, Iida H. Isolation and structure of thalictoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(3): 726-729.
- [12] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (Miq) Nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(3): 1109-1117.
- [13] Mizuno M, Linuma M, Tanaka T, et al. Sutchuenoside A; a new kaempferol glycoside from the aerial parts of *Epimedium sutchuenense* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(5): 1427-1429.
- [14] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium diphyllum* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3483-3485.
- [15] Kuwajima H, Morita M, Takaishi K, et al. Secoiridoid, coumarin and secoiridoid-coumarin glucosides from *Fraxinus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1277-1280.
- [16] Tanahashi T, Shimada A, Nagakura N, et al. A secoiridoid glucose from *Fraxinus insularis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(9): 1649-1651.

太白杜鹃的化学成分研究

刘雄, 高建德, 赵磊

(甘肃中医学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要:目的 研究太白杜鹃 *Rhododendron purdomii* 的化学成分。方法 利用现代波谱技术 (MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT) 和化学方法进行结构鉴定。结果 从太白杜鹃全草的醋酸乙酯部分中分离出 12 个化合物, 对其其中 9 个化合物进行了结构鉴定, 分别为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷 (I)、金丝桃苷 (II)、槲皮素 (III)、异菝葜亭 (IV)、 α -香树脂醇 (V)、 β -香树脂醇 (VI)、齐墩果酸 (VII)、 β -谷甾醇 (VIII)、 β -胡萝卜苷 (IX)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 太白杜鹃; 黄酮; 黄酮苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)11-1723-03

杜鹃属植物广泛分布于我国各地, 种类繁多, 具有极高的欣赏价值, 也有很高的经济价值, 国内外对其研究的领域非常广, 目前研究最多的是杜鹃属植物的植物化学、孢粉学、形态学分类、生态与分布和新种与变种的发现等领域^[1]。太白杜鹃 *Rhododendron purdomii* Rehd. et Wils. 系杜鹃花科杜鹃花属植物, 分布于甘肃、陕西和河南等省, 生于海拔 1 800~3 400 m 的山坡林中。花可治久喘, 并有健胃、顺气和调经的功效^[2]。国内外有关太白杜鹃化学成分及其活性的研究文献报道甚少, 仅见于太白杜鹃挥发油化学成分的报道^[3]。为此, 笔者对其进行化学成分的实验研究, 以便为今后科学开拓杜鹃花属植物资源、开发新的药用植物资源以及创制具

有我国自主知识产权的新药做好前期研究工作。本实验从其全草的乙醇提取物中分得 12 个化合物, 对其其中 9 个化合物进行了结构鉴定, 分别为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷 (I)、金丝桃苷 (II)、槲皮素 (III)、异菝葜亭 (IV)、 α -香树脂醇 (V)、 β -香树脂醇 (VI)、齐墩果酸 (VII)、 β -谷甾醇 (VIII)、 β -胡萝卜苷 (IX), 所有化合物均为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

1.1 仪器与试剂: 熔点用 X-4 型显微熔点仪测定。核磁共振用 Varian Mercury Plus-400BB 及 Varian Mercury Plus-300 BB 核磁共振波谱仪测定; 质谱用 HP 5988A、ZAB-HS 及 Bruker Daltonics Apex III 质谱仪测定; 薄层色谱用硅胶 GF-254、柱色谱用硅胶

(200~300目)均为青岛海洋化工厂生产。

1.2 实验材料:太白杜鹃植物样品于2006年6月采集于陕西太白山放羊寺,由兰州大学生命科学学院孙继周教授鉴定为杜鹃花科杜鹃花属植物太白杜鹃 *R. purdomii* Rehd. et Wils.。

2 提取与分离

太白杜鹃全草4.5 kg,粉碎后用95%乙醇回流提取3次,提取液减压浓缩成浸膏,浸膏加热水溶解后依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取,得到的萃取物分别为57、154、114 g。取醋酸乙酯萃取物(100 g)上硅胶柱,通过石油醚-丙酮(50:1)、(30:1)、(20:1)、(10:1)、(5:1)、(4:1)、(3:1)、(1:1)、丙酮、甲醇梯度洗脱,TLC法检测合并相同部分,得到8个部分,前4个部分通过硅胶反复柱色谱分离,以石油醚-丙酮(20:1)洗脱得化合物V和VI的混合物;第6~7部分经聚酰胺柱色谱分离,用甲醇-二氯甲烷(20:1~2:1)反复洗脱,得化合物I~IV、VII~IX。

3 结构鉴定

化合物I:黄色晶体,mp 189~190 °C, FAB-MS 给出分子离子峰 m/z : 448 $[M]^+$, 1H -NMR (CD_3COCD_3 , 300 MHz) δ : 12.73 (1H, s, H-5-OH), 9.82 (1H, s, H-7-OH), 8.75 (1H, s, H-4'-OH), 8.60 (1H, s, H-3'-OH), 6.26 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.46 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 7.50 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.40 (1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 5.51 (1H, br, H-1''), 3.32~3.44 (糖环上的质子信号), 0.91 (3H, d, $J=5.4$ Hz, H-6''), 显示为黄酮苷的特征, 较低场有槲皮素苷元、端基质子及糖的特征吸收峰^[4]。 ^{13}C -NMR 和 DEPT 谱显示有21个碳原子, ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3 , 75 MHz) δ : 157.3 (C-2), 135.1 (C-3), 178.6 (C-4), 162.5 (C-5), 98.9 (C-3), 178.6 (C-4), 162.5 (C-5), 98.9 (C-6), 164.3 (C-7), 93.9 (C-8), 157.8 (C-9), 105.1 (C-10), 122.1 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.1 (C-5'), 122.0 (C-6'), 102.1 (C-1''), 70.8 (C-2''), 71.4 (C-3''), 72.3 (C-4''), 70.7 (C-5''), 17.3 (C-6'')。以上数据与文献报道的槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷一致^[5,6]。

化合物II:黄色晶体,mp 230~232 °C; FAB-MS 给出分子离子峰 m/z : 464 $[M]^+$, 1H -NMR ($DMSO-d_6$, 400 MHz) δ : 12.66 (1H, s, H-5-OH), 10.88 (1H, s, H-7-OH), 9.75 (1H, s, H-4'-OH),

6.21 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.42 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.54 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.69 (1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 5.40 (1H, d, $J=7.6$ Hz, 糖端基碳的质子), 显示为黄酮苷的特征。较低场有槲皮素苷元、端基质子及糖的特征吸收峰^[4]。 ^{13}C -NMR ($DMSO-d_6$, 75 MHz) δ : 157.0 (C-2), 134.1 (C-2), 134.1 (C-3), 178.2 (C-4), 161.9 (C-5), 99.4 (C-6), 164.8 (C-7), 94.2 (C-8), 157.0 (C-9), 104.6 (C-10), 121.7 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.5 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.6 (C-5'), 122.7 (C-6'), 102.4 (C-1''), 71.8 (C-2''), 73.8 (C-3''), 68.6 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献报道的槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷, 即金丝桃苷的数据一致^[5,6]。

化合物III:黄色粉末,mp 307~310 °C; ESI (NI)-MS 给出准分子离子峰 m/z : 301 $[M-H]^-$, 由此推出相对分子质量为302。 1H -NMR (CD_3COCD_3 , 300 MHz) δ : 11.98 (1H, s, H-5-OH), 6.26 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.53 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 7.81 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5'), 7.69 (1H, dd, $J=8.7, 2.4$ Hz, H-6'), 显示为黄酮的特征^[4]。 ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3 , 75 MHz) δ : 146.9 (C-2), 136.7 (C-3), 176.5 (C-4), 157.5 (C-5), 99.1 (C-6), 165 (C-7), 94.4 (C-8), 162.1 (C-9), 104.0 (C-10), 123.6 (C-1''), 115.6 (C-2''), 145.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.4 (C-6'), 以上数据与文献报道的槲皮素数据一致^[5,6]。

化合物IV:白色晶体,mp 200~202 °C; ESI (NI)-MS 给出准分子离子峰 m/z : 191 $[M-H]^-$, 由此推出相对分子质量为192。该化合物在紫外灯下显示蓝色荧光,除 1H -NMR谱中 δ 3.90 和 ^{13}C -NMR谱中 δ 56.0 外,其他的碳、氢都在不饱和区, 1H -NMR谱显示 δ 7.85 (1H, d, $J=9.3$ Hz) 和 δ 6.18 (1H, d, $J=9.3$ Hz) 的信号为AX自旋系统,同时, ^{13}C -NMR谱中羰基 δ 160.6, 表示该化合物是典型的香豆素类化合物, 1H -NMR (CD_3COCD_3 , 300 MHz) δ : 6.18 (1H, d, $J=9.3$ Hz, H-3), 7.85 (1H, d, $J=9.3$ Hz, H-4), 7.20 (1H, s, H-5), 8.83 (1H, s, H-6-OH), 3.90 (3H, s, H-7-OCH₃), 6.80 (1H, s, H-8), ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3 , 75 MHz) δ : 160.6 (C-2), 112.6 (C-3), 144.0 (C-4), 109.2 (C-5), 150.4 (C-6), 151.1 (C-7), 103.0 (C-8), 145.2 (C-9), 111.4 (C-10), 56.0 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道的6-羟

基-7-甲氧基香豆素,即异茛菪亭相一致^[4]。

化合物V和VI:为混合物无色针状晶体, mp 188~190 °C, EI-MS 显示其分子离子峰 m/z : 426 $[M]^+$, 用 5% 的硫酸-乙醇溶液显色为紫色, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 谱呈典型的三萜类化合物特征。 $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 显示, δ 139.6 和 δ 124.4 有 1 对烯键碳, 结合 $^1\text{H-NMR}$, δ 5.13(1H, t) 其为 α -香树脂醇乙的特征; $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 显示, δ 145.1 和 δ 121.7 有 1 对烯键碳, 结合 $^1\text{H-NMR}$, δ 5.18(1H, t) 其为 β -香树脂醇的特征, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ MHz})$: δ 0.79(3H, s), 0.83(3H, s), 0.86(3H, s), 0.87(3H, s), 0.94(3H, s), 0.97(3H, s), 1.00(3H, s), 1.14(3H, s), 为香树脂醇 23、24、25、26、27、28、29、30 位的甲基峰。3.22(1H, t, $J=4.8 \text{ Hz}$, H-3) 为香树脂醇 3 位氢的峰, 5.13(1H, t, $J=3.6 \text{ Hz}$, α -香树脂醇 H-12), 5.18(1H, t, $J=3.6 \text{ Hz}$, β -香树脂醇 H-12)。以上数据显示出 α -香树脂醇和 β -香树脂醇的特征。 $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ MHz})$: δ 38.7(C-1), 27.2(C-2), 79.0(C-3), 38.7(C-4), 55.1(C-5), 18.3(C-6), 32.9(C-7), 40.0(C-8), 47.6(C-9), 36.9(C-10), 23.3(C-11), 124.3(C-12), 42.0(C-14), 28.7(C-15), 26.6(C-16), 33.7(C-17), 59.0(C-18), 39.6(C-19), 39.6(C-20), 31.2(C-21), 41.5(C-22), 28.1(C-23), 15.5(C-24), 15.5(C-25), 16.8(C-26), 23.3(C-27), 28.1(C-28), 27.4(C-29), 21.3(C-30), 以上数据与 α -香树脂醇的文献相一致^[7]。 δ : 38.7(C-1), 27.3(C-2), 79.0(C-3), 38.8(C-4), 55.1(C-5), 18.3(C-6), 32.6(C-7), 38.8(C-8), 47.7(C-9), 37.1(C-10), 23.6(C-11), 121.7(C-12), 145.1(C-13), 41.7(C-14), 26.1(C-15), 27.2(C-16), 32.9(C-17), 47.4(C-18), 46.8(C-19), 31.2(C-20), 34.7(C-21), 37.2(C-22), 28.1(C-23), 15.5(C-24), 15.5(C-25), 16.7(C-26), 26.1(C-27), 28.3(C-28), 33.3(C-29), 23.6(C-30), 以上数据与 β -香树脂醇的文献值一致^[7]。

化合物VII: 白色针状晶体, mp 307~309 °C, EI-MS 给出分子离子峰 m/z : 456 $[M]^+$, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 呈典型的三萜类化合物特征, 在高场区有 7 个甲基单峰, δ 5.30 为 H-12 信号, 受 11 位的 2 个氢影响, 裂分成三重峰, δ 3.21 为 H-3 信号, 受 2 位的 2 个氢偶合, 裂分为四重峰(dd, $J=13.8, 4.2 \text{ Hz}$), $^{13}\text{C-NMR}$ 中 δ 122.0 和 δ 143.6 为 1 对烯碳, 是齐墩果酸型三萜的特征峰^[10], $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ MHz})$: δ 5.30(1H, t, $J=3.3 \text{ Hz}$, H-12), 3.21(1H,

dd, $J=10.5, 4.8 \text{ Hz}$, H-3), 2.79(1H, dd, $J=13.8, 4.2 \text{ Hz}$, H-18), 1.14(3H, s, H-23), 0.99(3H, s, H-26), 0.93(3H, s, H-25), 0.90(3H, s, H-29), 0.88(3H, s, H-27), 0.85(3H, s, H-25), 0.77(3H, s, H-24), $^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO}-d_6, 75 \text{ MHz})$: δ 38.5(C-1), 27.3(C-2), 77.2(C-3), 38.8(C-4), 55.21(C-5), 18.4(C-6), 32.8(C-7), 39.4(C-8), 47.5(C-9), 37.0(C-10), 23.0(C-11), 122.0(C-12), 143.6(C-13), 41.8(C-14), 27.6(C-15), 23.3(C-16), 46.1(C-17), 41.2(C-18), 45.9(C-19), 30.8(C-20), 33.7(C-21), 32.5(C-22), 28.6(C-23), 15.5(C-24), 15.3(C-25), 16.4(C-26), 26.0(C-27), 179.0(C-28), 33.2(C-29), 23.0(C-30), 以上数据与文献报道的齐墩果酸数据一致^[7]。

化合物VIII: 白色针状结晶, mp 137~139 °C, 硅胶薄层板遇 5% 的硫酸-乙醇显紫色, 和 β -谷甾醇对照品对照 TLC 的 Rf 值一致, 混合熔点不下降, EI-MS 给出分子离子峰为 m/z : 414 $[M-162]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ MHz})$: δ 5.34(1H, d, $J=5.4 \text{ Hz}$, H-6), 3.56(1H, m, H-3), 0.82(3H, d, $J=6.3 \text{ Hz}$, 27-CH₃), 0.85(3H, d, $J=6.3 \text{ Hz}$, 27-CH₃), 0.84(t, $J=7.2 \text{ Hz}$, 29-CH₃), 0.92(3H, d, $J=6.3 \text{ Hz}$, 21-CH₃), 0.68(3H, s, 18-CH₃), 0.99(3H, s, 19-CH₃), EI-MS, $^1\text{H-NMR}$ 数据与 β -谷甾醇的一致^[8]。

化合物IX: 白色粉末固体, mp 297~298 °C; 硅胶薄层板遇 5% 的硫酸-乙醇显紫色, 在多种有机溶剂中不易溶解。和 β -胡萝卜素对照品对照, TLC 的 Rf 值一致, 混合熔点不下降, FAB-MS 给出分子离子峰 m/z : 576 $[M]^+$, $^1\text{H-NMR}$ 数据与 β -胡萝卜素一致^[8], 从而确定该化合物为 β -胡萝卜素。

参考文献:

- [1] 赵喜华, 王曼莹. 杜鹃属植物研究综述 [J]. 江西科学, 2006, 24(4): 242.
- [2] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [3] 杨书慧, 田 瑄. 太白杜鹃挥发油化学成分的研究 [J]. 分析测试学报, 2005, 24: 129-132.
- [4] 姚新生. 天然药物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001.
- [5] 陈 雨, 冯 煦, 贾晓东, 等. 灰毡毛忍冬花蕾的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(6): 823-825.
- [6] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第七分册)核磁共振波谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [7] 叶 冠, 范明松, 黄成钢, 等. 抱茎苦蕒菜化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(21): 1613-1615.
- [8] 林 佳, 安 宁, 刘春雨, 等. 准噶尔大戟的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(4): 497-499.