确定为鸢尾苷(tectoridin)。

化合物 11: 无色针晶(甲醇), mp 202~ 203 °C, ESI-MS m/z : 142 [M]⁺, 114, 99, 84, 71, 56。 ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.12(2H, br. s, NHAla), 4.16(2H, q, *J* = 7.8 Hz, α-Ala), 1.58(6H, d, *J* = 7.8 Hz, β-Ala)。 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 170.2(CO_{Ala}), 50.5(CH, α-C_{Ala}), 19.8(CH₃, β-C_{Ala})。以上数据与文献报道^[14]对照基本一致,故化合物 11 确定为环(丙-丙)(cyclo Ala-Ala)。

致谢: 感谢贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室的张建新副研究员和王道平老师在化合物数据测定方面提供的帮助!

参考文献:

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999
 [2] 钟惠民, 华燕, 倪伟, 等. 金铁锁的两个新三萜皂苷 [J]. 云南植物研究, 2003, 25(3): 361
 [3] 丁中涛, 汪有初, 周俊, 等. 金铁锁根中的环肽成分 [J].

云南植物研究, 2002, 22(3): 33
 [4] 刘潇潇, 王磊, 王强, 等. 金铁锁根的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(10): 921-923
 [5] 汪涛, 崔书亚, 索有瑞, 等. 怀牛膝水溶性化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(7): 649-652
 [6] 郭秋萍, 王祝举, 付梅红, 等. 番泻叶的化学成分研究 [J]. 中药材, 2007, 30(10): 1250-1252
 [7] 孔令义, 闵知大. 一品红茎叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 1996, 27(8): 453-455
 [8] 刘睿, 顾谦群, 崔承彬, 等. 密脉鹅掌柴的化学成分及其抗肿瘤活性 [J]. 中草药, 2005, 36(3): 328-332
 [9] 冯煦, 姜东, 单宇, 等. 小麦麸皮的化学成分 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 27-29
 [10] 袁珂, 吕洁丽, 贾安, 等. 含羞草化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(17): 1293-1295
 [11] 杜彰礼, 殷志琦, 叶文才, 等. 楮叶乙醇提取物石油醚部分的化学成分研究 [J]. 海峡药学, 2007, 19(5): 77-78
 [12] 段洁, 李巍, 胡旭佳, 等. 九子参的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 528-530
 [13] 王景华, 李明慧, 王亚琳, 等. 槐种子化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2002, 33(7): 586-588
 [14] 丁中涛, 周俊, 谭宁华, 等. 金铁锁中的四个环二肽 [J]. 中草药, 2000, 31(11): 803-805

髯花杜鹃叶的化学成分研究

周先礼¹, 秦长红¹, 梅莹¹, 黄帅¹, 阿萍^{2*}

(1 西南交通大学生命科学与工程学院, 四川 成都 610031; 2 西藏自治区食品药品检验所, 西藏 拉萨 850000)

摘要: 目的 研究藏药髯花杜鹃 *Rhododendron anthopogon* 叶的化学成分。方法 95% 乙醇提取制备总浸膏, 硅胶柱色谱分离其成分, 波谱法鉴定其结构。结果 分离得到的 10 个已知化合物, 分别为鲨烯(1)、熊果酸(2)、β-谷甾醇(3)、伞形花内酯(4)、3-羟基-3-苯基丙酰胺(5)、苕黑酚(6)、槲皮素(7)、杨梅素(8)、杨梅素 3'-O-β-D-吡喃木糖苷(9)和金丝桃苷(10)。结论 所有化合物均为首次从该植物叶中分离得到。

关键词: 髯花杜鹃; 三萜; 香豆素; 黄酮苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)02-0206-03

髯花杜鹃 *Rhododendron anthopogon* D. Don 为杜鹃花科杜鹃花属植物, 藏药塔勒嘎保的原植物之一, 产于西藏南部, 生于海拔 3 000~ 4 900 m 的山坡灌丛中, 分布于克什米尔地区、尼泊尔、不丹、锡金及印度北部。塔勒嘎保味苦、涩, 性寒, 清热消炎、止咳平喘; 外用消炎散肿^[1]。藏药髯花杜鹃叶的化学成分未见报道, 本实验报道了 10 个已知化合物, 分别为鲨烯(1)、熊果酸(2)、β-谷甾醇(3)、伞形花内酯(4)、3-羟基-3-苯基丙酰胺(5)、苕黑酚(6)、槲皮素(7)、杨梅素(8)、杨梅素 3'-O-β-D-吡喃木糖苷(9)、金丝桃苷(10)。所有化合物均为首次从该植物叶中

分离得到, 结构类型涉及三萜、甾醇、香豆素、酰胺、酚、黄酮及黄酮苷。

1 仪器与材料

核磁共振谱用 Bruker AC-E200 和 Varian Unity INOVA 400/54 核磁共振仪测定, 溶剂为 CDCl₃、DMSO-*d*₆、acetone-*d*₆、CD₃OD, TMS 为内标。硅胶 G 和 H 均为青岛海洋化工厂生产。

药材由西藏自治区食品药品检验所提供, 由格桑索朗副主任药师鉴定。

2 提取与分离

髯花杜鹃干燥叶 3.5 kg, 用 4 倍体积的 95% 工

* 收稿日期: 2009-07-31
 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20872122)
 作者简介: 周先礼(1969-), 男, 四川成都市, 博士, 教授, 教育部新世纪优秀人才计划入选者, 研究方向为天然产物化学。
 Tel: (028) 87600185 E-mail: xxbiochem@163.com

业乙醇冷浸提取 3 次, 减压浓缩得黏稠状浸膏 1.3 kg。取 700 g 浸膏悬浮于 50 °C 的热水中, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯萃取, 得石油醚浸膏 A (105 g)、氯仿浸膏 B (130 g)、醋酸乙酯浸膏 C (10 g)。A 部分反复硅胶柱色谱结合离心薄层得化合物 1 (12 mg); B 部分反复硅胶柱色谱结合制备薄层得化合物 2 (100 mg) 和 3 (12 mg); C 部分经过硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱得化合物 4 (14 mg)、5 (24 mg)、6 (16 mg)、7 (12 mg)、8 (15 mg)、9 (13 mg) 和 10 (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色油状液体, 分子式 $C_{30}H_{50}$ 。 ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.60 (6 $\times$ CH_3 , s, H-25, 26, 27, 28, 29, 30), 1.68 (2 $\times$ CH_3 , s, H-1, 24), 5.08 (6H, m, H-3, 7, 11, 14, 18, 22), 1.96~2.11 (20H, m, H-4, 5, 8, 9, 16, 17, 20, 21)。 $^{13}C-NMR$ (50 MHz, $CDCl_3$) δ : 16.0 (q, C-26, 27, 28, 29), 17.7 (q, C-25, 30), 25.7 (q, C-1, 24), 26.7 (t, C-8, 17), 26.8 (t, C-4, 21), 28.3 (t, C-12, 13), 39.7 (t, C-5, 9, 16, 20), 124.3 (d, C-7, 11, 14, 18), 124.4 (d, C-3, 22), 131.2 (s, C-2, 23), 134.9 (s, C-6, 19), 135.1 (s, C-10, 15)。以上数据与文献对照基本一致^[2], 故鉴定该化合物为鲨烯。

化合物 2: 白色粉末, mp 270~271 °C, 分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 ^1H-NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 0.85 (CH_3 , s, H-26), 0.96 (CH_3 , d, $J=6.2$ Hz, H-29), 0.97 (CH_3 , s, H-24), 1.03 (CH_3 , d, $J=6.0$ Hz, H-30), 1.10 (CH_3 , s, H-25), 1.22 (CH_3 , s, H-23), 1.24 (CH_3 , s, H-27), 2.65 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-18), 3.39 (1H, dd, $J=12.0, 6.0$ Hz, H-3), 5.48 (1H, t, $J=3.3$ Hz, H-12)。 $^{13}C-NMR$ (50 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 15.4 (q, C-24), 16.2 (q, C-25), 17.1 (q, C-26), 17.2 (q, C-29), 18.2 (t, C-6), 19.4 (d, C-19), 21.3 (q, C-30), 23.1 (t, C-11), 23.5 (q, C-27), 24.0 (t, C-16), 27.2 (t, C-2), 27.7 (t, C-15), 28.4 (q, C-23), 30.4 (t, C-21), 32.9 (t, C-7), 36.1 (d, C-20), 36.5 (s, C-10), 36.7 (t, C-22), 38.5 (t, C-1), 38.7 (s, C-4), 39.8 (s, C-8), 41.8 (s, C-14), 47.0 (s, C-17), 47.2 (d, C-9), 52.6 (d, C-18), 55.0 (d, C-5), 79.4 (d, C-3), 124.8 (d, C-12), 138.4 (s, C-13), 178.4 (s, C-28)。以上数据与文献对照基本一致^[3], 故鉴定该化合物为熊果酸。

化合物 3: 白色针晶, mp 137~139 °C, 分子式 $C_{29}H_{50}O$ 。 ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.52 (1H,

m, H-3), 5.36 (1H, m, H-6), 0.68 (CH_3 , s, H-18), 1.02 (CH_3 , s, H-19), 0.92 (CH_3 , d, $J=6.4$ Hz, H-21)。 $^{13}C-NMR$ (50 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.9 (q, C-18), 12.0 (q, C-29), 18.8 (q, C-21), 19.0 (q, C-27), 19.4 (q, C-19), 19.8 (q, C-26), 21.1 (t, C-11), 23.1 (t, C-28), 24.3 (t, C-15), 26.1 (t, C-23), 28.2 (t, C-16), 29.2 (d, C-25), 31.6 (t, C-2), 31.8 (d, C-8), 31.9 (t, C-7), 33.9 (t, C-22), 36.1 (d, C-20), 36.5 (s, C-10), 37.2 (t, C-1), 39.5 (t, C-12), 42.2 (t, C-4), 42.2 (s, C-13), 45.8 (d, C-24), 50.1 (d, C-9), 55.1 (d, C-17), 56.2 (d, C-14), 71.9 (d, C-3), 140.7 (s, C-5), 121.8 (d, C-6)。以上数据与文献对照基本一致^[4], 故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 4: 无定形粉末, mp 225~228 °C, 分子式 $C_9H_6O_3$ 。 ^1H-NMR (400 MHz, $acetone-d_6$) δ : 6.15 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 7.85 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.50 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5), 6.83 (1H, dd, $J=2.4, 8.4$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8)。 $^{13}C-NMR$ (50 MHz, $acetone-d_6$) δ : 103.3 (d, C-8), 112.9 (d, C-6), 113.7 (s, C-10), 113.7 (d, C-3), 130.4 (d, C-5), 144.7 (d, C-4), 156.9 (s, C-9), 161.1 (s, C-2), 162.0 (s, C-7)。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定该化合物为伞形花内酯。

化合物 5: 无色晶体 (氯仿), mp 101~103 °C, 在碘中显白斑, 硫酸乙醇溶液不显色, 分子式 $C_9H_{11}NO_2$ 。 ^1H-NMR (400 MHz, $acetone-d_6$) δ : 2.63 (2H, m, H-2), 5.18 (1H, m, H-3), 7.31 (2H, m, H-3', 5'), 7.23 (1H, m, H-4'), 7.42 (2H, m, H-2', 6')。 $^{13}C-NMR$ (50 MHz, $acetone-d_6$) δ : 44.6 (t, C-2), 79.1 (d, C-3), 126.6 (d, C-2', 6'), 127.9 (d, C-4'), 128.9 (d, C-3', 5'), 145.3 (s, C-1'), 172.9 (s, C-1)。以上数据与文献对照基本一致^[6], 故鉴定该化合物为 3-羟基-3-苯基丙酰胺。

化合物 6: 白色粉末, mp 106~108 °C, 分子式 $C_7H_8O_2$ 。 ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.24 (2H, s, H-2, 6), 6.17 (1H, s, H-4), 2.24 (CH_3 , s, H-7)。 $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 21.4 (q, C-7), 99.9 (d, C-4), 108.7 (d, C-2, 6), 140.9 (s, C-1), 156.7 (s, C-3, 5)。以上数据与文献对照基本一致^[7], 故鉴定该化合物为苔黑酚。

化合物 7: 黄色粉末, mp 314~315 °C, 分子式 $C_{15}H_{10}O_7$ 。 ^1H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.16 (1H, s, H-6), 6.36 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.61 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'),

7. 72(1H, s, H-2')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD_3OD) δ 94. 5(d, C-8), 99. 3(d, C-6), 104. 4(s, C-10), 116. 0(d, C-2'), 116. 2(d, C-5'), 121. 7(d, C-6'), 124. 2(s, C-1'), 137. 2(s, C-3), 146. 2(s, C-3'), 147. 9(s, C-2), 148. 8(s, C-4'), 158. 2(s, C-5), 162. 5(s, C-9), 165. 9(s, C-7), 177. 3(s, C-4)。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定该化合物为槲皮素。

化合物 8: 黄色粉末, mp 324~ 325 °C, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ 6. 16(1H, s, H-6), 6. 36(1H, s, H-8), 7. 34(2H, s, H-2', 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD_3OD) δ 94. 4(d, C-8), 99. 3(d, C-6), 104. 4(s, C-10), 108. 5(d, C-2', 6'), 123. 1(s, C-1'), 136. 9(s, C-3), 137. 3(s, C-4'), 146. 7(s, C-3', 5'), 147. 9(s, C-2), 158. 2(s, C-9), 162. 4(s, C-5), 165. 9(s, C-7), 177. 2(s, C-4)。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定该化合物为杨梅素。

化合物 9: 黄色粉末, mp 201 °C, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 3. 2~ 3. 8(多重峰), 4. 74(1H, d, $J=7. 2$ Hz, H-1''), 6. 21(1H, d, $J=2. 0$ Hz, H-6), 6. 43(1H, d, $J=1. 6$ Hz, H-8), 7. 51(2H, s, H-2', 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 66. 0(t, C-5''), 69. 6(d, C-4''), 73. 3(d, C-2''), 76. 0(d, C-3''), 93. 6(d, C-8), 98. 4(d, C-6), 103. 2(d, C-1''), 103. 5(s, C-10), 108. 5(d, C-2'), 110. 6(d, C-6'), 121. 1(s, C-1'), 136. 3(s, C-3), 137. 9(s, C-3'), 145. 7(s, C-4'), 146. 0(s, C-5'), 146. 4(s, C-2), 156. 3(s, C-9), 160. 9(s, C-5), 164. 2(s, C-7), 176. 0(s, C-4)。以上数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定该化合物为杨梅素- β - O - β - D -吡喃木

糖苷。

化合物 10: 黄色粉末, mp 230~ 232 °C, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 3. 20~ 3. 71(多重峰), 5. 37(1H, d, $J=7. 6$ Hz, H-1''), 6. 21(1H, s, H-6), 6. 41(1H, s, H-8), 6. 81(1H, d, $J=8. 4$ Hz, H-5'), 7. 53(1H, d, $J=2. 0$ Hz, H-2'), 7. 66(1H, d, $J=8. 4$ Hz, H-6'), 12. 64(1H, s, OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 60. 3(t, C-6''), 67. 9(d, C-4''), 71. 0(d, C-2''), 73. 7(d, C-3''), 75. 6(d, C-5''), 93. 5(d, C-8), 99. 0(d, C-6), 101. 8(d, C-1''), 104. 0(s, C-10), 115. 4(d, C-2'), 116. 1(d, C-5'), 121. 2(s, C-1'), 122. 1(d, C-6'), 133. 8(s, C-3), 145. 0(s, C-3'), 148. 6(s, C-4'), 156. 4(s, C-2), 156. 5(s, C-9), 161. 4(s, C-5), 164. 4(s, C-7), 177. 6(s, C-4)。以上数据与文献对照基本一致^[9], 故鉴定该化合物为金丝桃苷。

参考文献:

- [1] 杨永昌 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991.
- [2] 李和, 阮栋梁, 李玉帼. 灰星鲨肝油中角鲨烯的分离和鉴定 [J]. 中国海洋药物, 2004, 23(3): 34-35.
- [3] 刘锡, 蔡李薇. 马钱子果化学成分研究 [J]. 中草药, 1998, 29(7): 435-438.
- [4] 徐润生, 袁珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018.
- [5] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 核磁共振分册. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [6] Ahmed K, Ramesh G B, Ramu R, et al. Chemoenzymatic synthesis of both enantiomers of fluoxetine, tomoxetine and nisoxetine: lipase catalyzed resolution of 3-aryl-3-hydroxypropanenitriles [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2002, 13(18): 2039-2051.
- [7] Siegride H, Isao Y. *Identification of Lichen Substances* [M]. Berlin: Springer, 1996.
- [8] 戴胜军, 陈若云, 于德泉. 烈香杜鹃中的黄酮类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(1): 44-47.
- [9] 齐一萍, 郭舜民, 夏志林, 等. 木棉根黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(12): 1786-1788.

海燕中含氮化合物的研究

彭燕^{1,2,3}, 郑建仙¹, 黄日明², 周雪峰², 柴兴云², 刘永宏^{2*}

(1 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510641; 2 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301;

3 茂名学院化学与生命科学学院, 广东 茂名 525000)

摘要: 目的 研究海燕 *Asterina* sp. 的化学成分。方法 采用中压硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶色谱、高效液相半制备色谱和薄层制备等方法对海燕的化学成分进行分离, 利用波谱分析技术和文献对照鉴定其结构。结果 从海燕中分离得到 10 个含氮化合物, 分别鉴定为尿嘧啶(1)、胸腺嘧啶(2)、次黄嘌呤(3)、尿嘧啶核苷(4)、2'-脱氧

* 收稿日期: 2009-07-11

作者简介: 彭燕(1976—), 女, 四川德阳人, 广东省茂名学院化学与生命科学学院讲师, 华南理工大学在读博士, 从事天然产物研究工作。 Tel: 13727779693 E-mail: py00_2006@126.com

* 通讯作者 刘永宏 E-mail: yonghongliu@scsio.ac.cn