

藏药樱草杜鹃的黄酮类成分研究

吴奶珠, 黄 帅, 王友松, 周先礼*, 陆 群

西南交通大学生命科学与工程学院, 四川 成都 610031

摘 要: 目的 研究藏药樱草杜鹃 *Rhododendron primulaeflorum* 的叶和嫩枝的黄酮类成分。方法 利用色谱方法分离和纯化化合物, 并通过光谱方法及理化性质鉴定其结构。结果 从樱草杜鹃中分离得到 10 个黄酮类化合物, 分别鉴定为槲皮素-3-*O*- β -D-刺槐双糖-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(1)、反-花旗松素-3-*O*- α -吡喃阿拉伯糖苷(2)、杨梅素-3'-*O*- β -D-吡喃木糖苷(3)、棉花皮素-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖苷(4)、金丝桃苷(5)、槲皮素(6)、花旗松素(双氢槲皮素, 7)、(-)-表儿茶素(8)、杨梅素(9)、双氢杨梅素(10)。结论 除化合物 2、6 外, 其他化合物均首次从该植物中分离得到。

关键词: 樱草杜鹃; 杜鹃花属; 黄酮苷; 杨梅素-3'-*O*- β -D-吡喃木糖苷; 棉花皮素-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖苷

中图分类号: R284.13

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2011)07-1279-03

Flavonoids from *Rhododendron primulaeflorum*

WU Nai-zhu, HUANG Shuai, WANG You-song, ZHOU Xian-li, LU Qun

School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

Key words: *Rhododendron primulaeflorum* Bur. et Franch.; *Rhododendron* L.; flavonoid glycoside; myricetin-3'-*O*- β -D-xyloside; gossypetin-3-*O*- β -D-galactoside

樱草杜鹃 *Rhododendron primulaeflorum* Bur. et Franch. 为杜鹃花科杜鹃花属植物, 是著名藏药“达里”的原植物之一, 分布于我国云南、四川、西藏。达里为常用藏药, 具有清热消肿、止咳化痰、补脾益气、排脓托毒等作用, 用于气管炎、肺气肿、浮肿、身体虚弱、水土不适、消化不良、胃下垂、胃扩张等, 外用治疮疖^[1]。

目前已有采自云南香格里拉的樱草杜鹃化学成分的研究报道, 李雪峰等^[2-3]从其地上部分分离得到 10 个黄酮类和 2 个苯甲酸甲酯类化合物, 未见采自西藏的樱草杜鹃化学成分的研究报道。本实验从西藏产的樱草杜鹃中分离得到 10 个黄酮类化合物, 分别为槲皮素-3-*O*- β -D-刺槐双糖-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(1)、反-花旗松素-3-*O*- α -吡喃阿拉伯糖苷(*trans*-taxifolin-3-*O*- α -arabinopyranoside, 2)、杨梅素-3'-*O*- β -D-吡喃木糖苷(myricetin-3'-*O*- β -D-xyloside, 3)、棉花皮素-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖苷(gossypetin-3-*O*- β -D-galactoside, 4)、金丝桃苷(hyperoside, 5)、

槲皮素(querletin, 6)、花旗松素(双氢槲皮素)(taxifolin, 7)、(-)-表儿茶素[(-)-epicatechin, 8]、杨梅素(myricetin, 9)、双氢杨梅素(dihydro-myricetin, 10)。除化合物 2、6 外, 其他化合物均首次从该植物中分离得到。

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 CD₃OD、DMSO-*d*₆、acetone-*d*₆)；色谱用硅胶 G 和 H(青岛海洋化工厂)；其余试剂为分析纯。

干燥的樱草杜鹃 *Rhododendron primulaeflorum* Bur. et Franch. 叶和嫩枝于 2009 年 8 月采自西藏南部, 由西藏自治区食品药品检验所格桑索朗副主任药师鉴定, 标本保存于西南交通大学生命科学与工程学院。

2 提取与分离

樱草杜鹃叶和嫩枝 4.2 kg, 用 3 倍体积的 95% 乙醇冷浸提取 3 次, 提取液减压浓缩得 850 g 褐色黏稠状浸膏。取 800 g 浸膏悬浮于 50 ℃ 的热水中,

收稿日期: 2010-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(20872122); 教育部新世纪优秀人才计划(NECT-08-0820); 中央高校基本科研业务费专项资助(2010ZT09)

作者简介: 吴奶珠(1987—), 女, 福建宁德人, 西南交通大学微生物与生化药学硕士研究生。

*通讯作者 周先礼 Tel: (028)87600185 Fax: (028)87600185 E-mail: xxbiochem@163.com

依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,减压浓缩得到石油醚浸膏A(272 g)、氯仿浸膏B(193 g)、醋酸乙酯浸膏C(67 g)、正丁醇浸膏D(120 g)。取C部分(30 g)经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮50:1→0:1)得C1~C8;C5采用甲醇重结晶得化合物6(20.6 mg);C6经硅胶柱色谱结合Sephadex LH-20得到化合物7(70 mg)、8(20 mg)、9(20 mg)、10(15 mg);C7经反复硅胶柱色谱得到化合物2(50.2 mg)、3(20 mg)。D部分(100 g)经D-101大孔树脂柱色谱(水、30%乙醇、60%乙醇、95%乙醇)得D1~D4;D1甲醇重结晶得化合物1(23.3 mg);D5经硅胶柱色谱结合Sephadex LH-20得到化合物4(33.5 mg)、5(23 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:黄色粉末,分子式 $C_{33}H_{39}O_{21}$ 。 1H -NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.65 (1H, dd, J = 8.4, 1.6 Hz, H-6'), 7.56 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.74 (1H, s, H-6), 6.44 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-8), 5.36 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1-Gal), 5.08 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1-Glc), 4.41 (1H, s, H-1-Rha), 2.95~3.94 (m), 1.06 (3H, d, J = 6 Hz, Me-Rha); ^{13}C -NMR(50 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.3 (C-2), 134.0 (C-3), 177.8 (C-4), 161.1 (C-5), 99.6 (C-6), 163.1 (C-7), 94.7 (C-8), 156.2 (C-9), 105.8 (C-10), 121.1 (C-1'), 116.5 (C-2'), 145.1 (C-3'), 149.0 (C-4'), 115.4 (C-5'), 122.2 (C-6'), 102.0 (C-1, Gal), 71.3 (C-2, Gal), 73.3 (C-3, Gal), 68.3 (C-4, Gal), 73.9 (C-5, Gal), 65.4 (C-6, Gal), 100.2 (C-1, Rha), 70.7 (C-2, Rha), 70.8 (C-3, Rha), 72.1 (C-4, Rha), 68.5 (C-5, Rha), 18.2 (C-6, Rha), 100.0 (C-1, Glc), 73.4 (C-2, Glc), 77.4 (C-3, Glc), 69.8 (C-4, Glc), 76.6 (C-5, Glc), 60.8 (C-6, Glc)。以上数据与文献一致^[4],故鉴定化合物1为槲皮素-3- O - β -D-刺槐双糖-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物2:淡黄色粉末,分子式 $C_{20}H_{21}O_{12}$ 。 1H -NMR(400 MHz, acetone- d_6) δ : 5.21 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-2), 4.92 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-3), 5.97 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.99 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 7.10 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.92 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6'), 3.88 (1H, s, H-1''), 3.62 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-2''), 3.58 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-3''), 3.68 (1H, m, H-4''), 3.95 (1H, d, J = 2.0 Hz, Ha-5''), 3.42 (1H, d, J = 8.0 Hz, He-5''); ^{13}C -NMR(50 MHz, acetone- d_6) δ : 83.1 (C-2), 74.7 (C-3), 196.0

(C-4), 165.0 (C-5), 97.1 (C-6), 168.0 (C-7), 96.0 (C-8), 163.8 (C-9), 100.0 (C-10), 128.6 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.8 (C-3'), 146.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 120.6 (C-6'), 102.1 (C-1''), 72.3 (C-2''), 65.2 (C-3''), 70.3 (C-4''), 61.8 (C-5'')。以上数据与文献一致^[5],故鉴定化合物2为反-花旗松素-3- O - α -吡喃阿拉伯糖苷。

化合物3:黄色粉末,分子式 $C_{20}H_{18}O_{12}$ 。 1H -NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.23 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.53 (2H, s, H-2', H-6'), 4.77 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 3.27~3.52 (m); ^{13}C -NMR(50 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.5 (C-2), 136.4 (C-3), 176.2 (C-4), 161.1 (C-5), 98.6 (C-6), 164.4 (C-7), 93.7 (C-8), 156.4 (C-9), 103.6 (C-10), 121.2 (C-1'), 108.6 (C-2'), 138.2 (C-3'), 145.9 (C-4'), 146.2 (C-5'), 110.8 (C-6'), 103.3 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.2 (C-3''), 69.8 (C-4''), 66.2 (C-5'')。以上数据与文献一致^[6],故鉴定化合物3为杨梅素-3'- O - β -D-吡喃木糖苷。

化合物4:黄色粉末,分子式 $C_{20}H_{18}O_{12}$ 。 1H -NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.28 (1H, s, H-6), 7.64 (1H, s, H-2'), 6.82 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5'), 7.75 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 5.38 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 3.23~3.66 (m); ^{13}C -NMR(50 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 133.5 (C-3), 178.1 (C-4), 153.0 (C-5), 98.8 (C-6), 153.4 (C-7), 125.2 (C-8), 145.1 (C-9), 103.9 (C-10), 122.5 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.1 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.7 (C-6'), 102.1 (C-1'', Gal), 71.5 (C-2'', Gal), 73.4 (C-3'', Gal), 68.2 (C-4'', Gal), 76.1 (C-5'', Gal), 60.4 (C-6'', Gal)。与文献数据对照^[7-8],鉴定化合物4为棉花皮素-3- O - β -D-半乳糖苷。

化合物5:黄色粉末,分子式 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.21 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.53 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.67 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 5.39 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 3.30~3.60 (m), 12.64 (1H, s, OH); ^{13}C -NMR(50 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5 (C-2), 133.8 (C-3), 177.8 (C-4), 161.5 (C-5), 99.0 (C-6), 164.4 (C-7), 93.8 (C-8), 156.6 (C-9), 104.2 (C-10), 121.4 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.1 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.2 (C-5'), 122.3 (C-6'), 102.1 (C-1''), 71.05 (C-2''), 73.5 (C-3''), 68.2 (C-4''), 76.1 (C-5''), 60.4 (C-6'')。以上数据与文献一致^[9],故鉴定化合物5为金丝桃苷。

化合物 **6**: 黄色粉末, 分子式 $C_{15}H_{10}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.19 (1H, s, H-6), 6.41 (1H, s, H-8), 7.68 (1H, s, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.54 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (50 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.0 (C-2), 136.0 (C-3), 176.1 (C-4), 156.4 (C-5), 98.5 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6 (C-8), 161.0 (C-9), 103.2 (C-10), 122.2 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.9 (C-5'), 120.2 (C-6')。以上数据与文献一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 11.71 (1H, s, OH-5), 5.03 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.63 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3), 5.95 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.00 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.08 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.93 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (50 MHz, acetone- d_6) δ : 84.3 (C-2), 73.0 (C-3), 198.0 (C-4), 164.0 (C-5), 96.9 (C-6), 167.7 (C-7), 95.9 (C-8), 164.0 (C-9), 101.4 (C-10), 129.6 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.5 (C-3'), 146.4 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.8 (C-6')。以上数据与文献一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为花旗松素。

化合物 **8**: 白色针晶, 分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 5.93 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.03 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 7.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.84 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 4.89 (1H, s, H-2), 4.22 (1H, br s, H-3), 2.87 (1H, dd, $J = 16.8, 4.4$ Hz, H-4a), 2.75 (1H, dd, $J = 16.8, 3.2$ Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (50 MHz, acetone- d_6) δ : 79.3 (C-2), 66.8 (C-3), 28.9 (C-4), 157.5 (C-5), 96.0 (C-6), 157.4 (C-7), 95.5 (C-8), 157.1 (C-9), 99.7 (C-10), 132.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 145.2 (C-3'), 145.1 (C-4'), 115.4 (C-5'), 119.3 (C-6')。以上数据与文献一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为(-)-表儿茶素。

化合物 **9**: 黄色粉末, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_8$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.43 (2H, s, H-2', H-6')。氢谱数据与文献一致^[10], TLC 检查与杨梅素

对照品 Rf 值一致, 故鉴定化合物 **9** 为杨梅素。

化合物 **10**: 淡黄色粉末, 分子式 $C_{15}H_{12}O_8$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6 +CD₃OD) δ : 4.54 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-2), 4.89 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-3), 5.91 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.94 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.58 (2H, s, H-2', H-6'); ^{13}C -NMR (50 MHz, acetone- d_6 +CD₃OD) δ : 84.7 (C-2), 73.1 (C-3), 198.1 (C-4), 164.9 (C-5), 96.9 (C-6), 168.0 (C-7), 95.9 (C-8), 164.1 (C-9), 101.4 (C-10), 128.9 (C-1'), 107.9 (C-2', 6'), 146.4 (C-3', 5'), 134.2 (C-4')。以上数据与文献基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为双氢杨梅素。

参考文献

- [1] 李忠琼, 张雯洁, 胡旭佳, 等. 藏药达里的生药鉴定 [J]. 中药材, 1997, 20(7): 332-335.
- [2] 李雪峰, 金慧子, 陈刚, 等. 樱草杜鹃中的黄酮类化合物 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21: 612-615.
- [3] 李雪峰, 金慧子, 杨明, 等. 樱草杜鹃中一个新的葡萄糖基苯甲酸酯类成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(5): 336-338.
- [4] Thierry B, Luc A. Six flavonol glycosides from leaves of *Strychnos variabilis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(5): 1487-1490.
- [5] Chosson E, Chaboud A, Chulia A J, et al. Dihydroflavonol glycosides from *Rhododendron ferrugineum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1431-1433.
- [6] 戴胜军, 陈若芸, 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.
- [7] 邱桂华, 左文健, 王金辉, 等. 杜香化学成分的研究 [J]. 中国现代中药, 2006, 8(6): 18-20.
- [8] 于德泉. 分析化学手册: 核磁共振波谱分析分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [9] 杨书慧, 田瑄. 秀雅杜鹃化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2007, 27(2): 364-370.
- [10] 周先礼, 秦长虹, 梅莹, 等. 髯花杜鹃叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 206-208.
- [11] 戴胜军, 于德泉. 烈香杜鹃中的黄酮类化合物 II [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(23): 1830-1833.
- [12] 金哲雄, 曲中原. 山茶叶化学成分(I) [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1068-1072.
- [13] 孙海燕, 龙丽娟, 吴军. 红树植物玉蕊的化学成分研究 [J]. 中药材, 2006, 29(7): 671-672.