

玉树杜鹃新亚种及其化学成分的研究*

伊甫申 王生新 纪兰菊

(中国科学院西北高原生物研究所)

在研究杜鹃的化学成分中发现陇蜀杜鹃的一个新亚种——玉树杜鹃。现予以描述、介绍其化学成分，并用薄层层析的方法证实了它与陇蜀杜鹃及其几个亚种（杨海荣等，1978；王生新等，1982）有明显的差异。据民间了解，这种植物对慢性气管炎具有较好的治疗效果。通过植物化学工作，从这种植物中分离出了七种化学成分，经化学和光谱方法鉴定，它们是桦木苷、桦木精醇、金丝桃苷、槲皮素-3-阿拉伯糖苷、槲木毒素 I、槲木毒素 II 和(十)-儿茶酸。

植物的形态特征

玉树杜鹃 新亚种 (图 1)

Rhododendron przewalskii Maxim. subsp. *yushuense* Fang et S. X. Wang, subsp. nov.

A subsp. *przewalskii* recedit foliis minoribus, apice obtusis, basi subrotundatis vel obtusis, 5—7 cm longis et 2.5—3 cm listis, subtus tenuiter tomentulosis, floribus tantum 6—10 per inflorescentiam, pedicellis gracilioribus, stylis purpurascensibus vel viridescensibus, 2.5—3 cm longis.

Qinghai: Yushu zangzu zizhizhou, Angqian Xian, Maozhuang, alt. 4200m. 24 Jun. 1980, S. X. Wang 80-34, 80-38 (Typus in Herb. Inst. Biol. Plat. Boreali-occid. Academia Sinica)

本亚种与陇蜀杜鹃的区别，在于叶片较小，尖端钝形，基部近于圆形或钝形，长 5—7 厘米，宽 2.5—3 厘米，下面有薄的暗红色微绒毛，花较少，每花序仅有 6—10 朵，花梗较纤细，花柱淡紫色或淡绿色，长 2.5—3 厘米。

模式标本产于青海玉树藏族自治州，昂欠县毛庄，海拔 4200 米，1980 年 6 月 24 日，王生新 80—34，80—38。（存于中国科学院西北高原生物研究所植物标本室）

化学分析

熔点用 Mettler FP-5 型熔点测定仪测定(未经校正)；紫外光谱用 UV-200 型仪器测

* 此工作得到四川大学方文培教授的热情指导，我所宁汝莲同志协助绘制植物图，特此致谢。

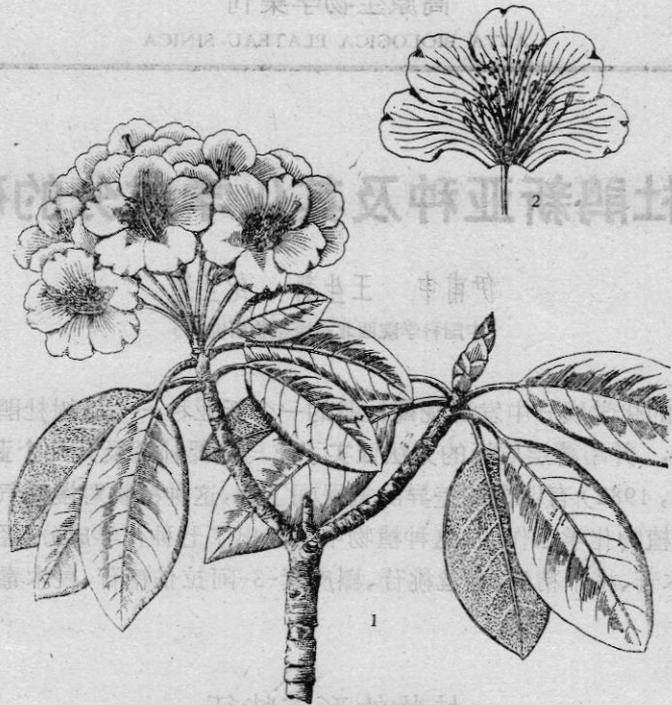


图1 Fig. 1. 玉树杜鹃(*Rhododendron przewalskii* subsp. *yushuense* Fang et S. X. Wang)
 1.花枝 (A flower branch), 2.花的解剖 (Dissection of flower)

定;红外光谱用 IR-450 型和 HITACHI260-30 型仪器,用溴化钾压片测定。
 柱层析聚酰胺由中国人民解放军八三三〇五部队 701 厂生产。薄层硅胶是上海荧光化学厂产品。化合物的标准品均由本所大坂山杜鹃中得到 (杨海荣等, 1978; 王生新等, 1981)

实验植物系 1980 年 7 月采自青海省玉树州江西沟林场,物候期为花后期。

1. 化学成分的提取和分离

将粉碎的原料用 30% 的甲醇在 35℃ 左右浸泡 3 次,每次 24 小时。合并提取液,回收甲醇得糖浆状浸膏,加水稀释至适当浓度,用乙酸乙酯抽提,抽提物湿法上聚酰胺柱,依次用水、5%、10%、20%、30%、50%、85% 的酒精洗脱,得流份 A1-56 号。A1-5 号(水洗脱部分)用 95% 乙醇多次重结晶,得白色棱柱状结晶 I。A13-16 号(10% 乙醇洗脱),放置 3 天后析出结晶,用水、95% 乙醇重结晶得白色片状晶体 II。A34 号(30% 乙醇洗脱部分)为一粗晶,用丙酮-水(2:3)和 95% 乙醇重结晶,得黄色针状晶体 III。A42-48 号得一结晶,用丙酮-水(2:3)和 70% 甲醇重结晶,得黄色针状晶体 IV。经薄层层析检查,晶 I 的母液有桉木毒素反应,因此,将该母液又上一小层析柱,用聚酰胺粉末填充,湿法装柱,水为洗脱剂,得二个结晶,用水、95% 乙醇多次重结晶,得白色棒状晶体 V 和白色片状晶体 VI。将 A21-33 号湿法上一聚酰胺柱,洗脱剂是水和逐渐增加酒精含量的酒精溶液,此柱的 D7-8 号放置析出结晶,用水和 95% 乙醇反复重结晶,得白色束状结晶 VII。

2. 化学成分的鉴定

晶 I: 熔点 189.2—189.6°C, 可溶于甲醇、乙醇、水, 不溶于乙醚、丙酮。与 2% 三氯化铁溶液-2% 铁氰化钾水溶液 (1:1) 作用呈蓝色, 和重氮化试剂作用显紫红色, 与 Molish 试剂作用呈紫红色环。

薄层层析: 在硅胶 G 薄层上, 分别用氯仿-甲醇-丁酮-乙酰丙酮 (10:10:5:1)、乙醇-乙酸乙酯 (1:6)、氯仿-丙酮-甲醇 (4:5:1) 展开, 用 2% 三氯化铁乙醇溶液-2% 铁氰化钾水溶液 (1:1) 显色, R_f 值分别为 0.72、0.59、0.51。

紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 203, 225, 281。红外光谱: 3340 (vs), 3230 (vs), 2920 (s), 2880 (m), 1614 (m), 1600 (s), 1516 (s), 1448 (sh), 1249 (vs), 1167 (s), 1103 (s), 1089 (sh), 1058 (s), 1040 (s), 1027 (s), 1010 (s), 921 (s), 894 (m), 844 (m), 829 (s), 819 (s), 775 (sh), 620 (b), 532 (m) 厘米⁻¹。

晶 I 的熔点、化学反应、 R_f 值和光谱数据均与已知桦木苷 (betuloside) 一致。因此, 确定晶 I 为桦木苷。

晶 II: 熔点 81.0—81.8°C, 易溶于甲醇、乙醇、丙酮和乙醚, 不溶于水, 与 2% 三氯化铁乙醇溶液-2% 铁氰化钾水溶液 (1:1) 作用呈蓝色, 与次碘酸钠作用生成黄色碘仿结晶。

薄层层析: 在硅胶 G 薄层上, 分别用正丁醇-乙醇-水 (3:1:2)、乙酸乙酯-丁酮-甲醇-水 (5:3:1:1)、氯仿-甲醇 (94:6) 展开, R_f 值分别为 0.93、0.89、0.52。

紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 202, 224, 279。红外光谱: 3360 (s), 3040 (b, s), 2970 (s), 2930 (s), 1612 (s), 1594 (s), 1512 (vs), 1440 (s), 1413 (m), 1372 (s), 1357 (m), 1231 (vs), 1175 (s), 1130 (s), 1072 (vs), 960 (m), 820 (s), 763 (m) 厘米⁻¹。

晶 II 的熔点、化学反应、 R_f 值及光谱数据均与桦木精醇 (betuligenol) 相同。因此, 确定为此化合物。

晶 III: 熔点 228—232°C, 溶于甲醇、乙醇、水, 不溶于乙醚、氯仿和苯。与三氯化铝作用黄色加深, 与三氯化铁作用呈墨绿色, 与 Molish 试剂反应呈紫红色环, 与盐酸-镁粉试剂反应呈紫红色。

薄层层析: 在硅胶 G 薄层上, 分别用乙酸乙酯-丁酮-甲醇-水 (5:3:1:1)、氯仿-甲醇-丁酮-乙酰丙酮 (16:10:5:1)、正丁醇-乙醇-水 (3:1:2) 展开, R_f 值分别为 0.79、0.58、0.50。

紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 207, 258, 363。红外光谱: 3350 (b, vs), 1658 (s), 1607 (vs), 1561 (m), 1509 (s), 1501 (s), 1448 (m), 1365 (vs), 1303 (s), 1204 (vs), 1088 (b), 1019 (m), 996 (m), 797 (m), 708 (m), 654 (m), 605 (m) 厘米⁻¹。

晶 III 的熔点、化学反应、 R_f 值及光谱数据均与金丝桃苷 (hyperin) 一致。因此, 确定为此化合物。

晶 IV: 熔点 263—266°C, 可溶于热水、甲醇、乙醇, 不溶于氯仿和苯, 与三氯化铝乙醇溶液作用黄色加深, 与盐酸-镁粉试剂反应呈紫红色, 与香草醛-盐酸试剂作用呈黄色, 与 Molish 试剂反应呈紫红色环。

薄层层析: 在硅胶 G 薄层上, 分别用氯仿-甲醇-丁酮-乙酰丙酮 (16:10:5:1)、正丁醇-乙醇-水 (3:1:2)、苯-甲醇-丁酮-乙酰丙酮 (6:4:2:1) 展开, R_f 值分别为 0.75、0.64、0.25。

紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 206, 257, 258, 红外光谱: 3260 (s,b), 1649 (s), 1605 (s), 1548(m), 1499 (s), 1358 (rs), 1300 (s), 1266 (s), 1110(s), 1042(m), 1003 (s), 954(s), 922 (m), 827 (m), 803 (m) 厘米⁻¹。

晶 IV 的熔点、化学反应、 R_f 值及光谱数据均与槲皮素-3-阿拉伯糖苷 (quercetin-3-arabinoside) 一致。因此,晶 IV 确定为此化合物。

晶 V: 熔点 267.5—270°C, 溶于甲醇、乙醇、氯仿, 不溶于乙醚、石油醚。与三氯化铁饱和的氯仿溶液共热呈粉红色, 与 1% 香草醛的磷酸-乙醇(1:1)溶液共热, 呈黄色。

薄层层析: 在硅胶 G-硝酸银薄层上进行, 展开剂是氯仿-甲醇(85:15)、氯仿-丙酮-甲醇(4:5:1)、氯仿-丙酮(1:1), 用三氯化铋氯仿饱和液显色后在 100°C 左右烘烤 3-5 分钟, 斑点显粉红色, 紫外灯下显玫瑰红色的荧光, R_f 值分别为 0.61、0.59、0.39。

紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{O}}$ (nm): 202。红外光谱: 3580 (s), 3525 (s), 3400 (s), 2920 (m), 1728 (vs), 1466 (m), 1399 (m), 1367 (s), 1272 (s), 1240 (s), 1155 (m), 1099 (s), 1037(s), 936 (m) 厘米⁻¹。

晶体 V 的熔点、化学反应、 R_f 值及光谱数据均与槲木毒素 I (grayanotoxin I) 相同。因此, 晶 V 确定为槲木毒素 I。

晶 VI: 熔点 198.4—199.5°C, 可溶于热水、热乙醇, 微溶于甲醇、丙酮和乙酸乙酯。

薄层层析: 条件同晶 V, R_f 值分别为 0.31、0.24、0.04。

紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{O}}$ (nm): 195。红外光谱: 3480 (s), 2420 (vs), 2980 (s), 2960 (vs), 2910 (s), 1615 (m), 1450 (s), 1405 (s), 1372 (m), 1316 (m), 1234 (s), 1140 (m), 1065 (s), 1032 (s), 990 (s), 938 (s), 894 (vs), 854 (m), 714 (m), 690 (m) 厘米⁻¹。

晶体 VI 的熔点、 R_f 值及光谱数据均与槲木毒素 II (grayanotoxin II) 相同。因此, 确定为此化合物。

晶 VII: 熔点 173—174.7°C, 易溶于丙酮、甲醇、乙醇、热水, 不溶于氯仿和苯。醇溶液与碱作用呈黄色, 与 2% 三氯化铁乙醇溶液-2% 铁氰化钾水溶液作用呈蓝色, 能使高锰酸钾溶液变成棕色。

薄层层析: 在硅胶 G 上, 分别用正丁醇-乙醇-水、乙酸乙酯-丁酮-甲醇-水 (5:3:1:1)、氯仿-甲醇-丁酮-乙酰丙酮(16:10:5:1) 展开, R_f 值分别为 0.85、0.80、0.74。

紫外光谱 $\lambda_{\text{Max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 280, 212, 红外光谱: 3360 (vs, b), 1627 (s), 1604 (s), 1518 (s), 1460 (s), 1365 (m), 1285 (s), 1234 (m), 1179 (m), 1146 (vs), 1110 (m), 1076 (m), 1029 (s, b), 820 (m), 965 (m) 厘米⁻¹。

晶体 VII 的熔点、化学反应、 R_f 值及光谱数据均与(+)-儿茶酸 ((+)-catechin) 一致。因此, 晶体 VII 确定为(+)-儿茶酸。

3. 化学成分的薄层对比

取玉树杜鹃、陇蜀杜鹃、金背杜鹃、互助杜鹃和大坂山杜鹃干叶片各 2 克, 依次用 50 毫升氯仿、乙酸乙酯、乙醇浸泡, 之后将每一溶剂的五种杜鹃样品平行做薄层层析。氯仿提取部分以氯仿-甲醇(85:15) 作展开剂, 展开后的薄层在紫外灯下可见, 玉树杜鹃在 R_f 值为 0.94 的位置上有一橙黄色荧光色点, 喷 2% 的三氯化铝乙醇溶液后, 色点颜色加深。

陇蜀杜鹃在 R_f 值为 0.63 和 0.56 的位置上各有一黄色荧光色点,氨气熏后颜色加深,其他四种杜鹃在此位置上均没有这样的色点。在 R_f 值为 0.59 的位置上,金背杜鹃、互助杜鹃和大坂山杜鹃都有红色荧光色点,而玉树杜鹃和陇蜀杜鹃却没有这样色点。乙酸乙酯提取部分以苯-丁酮-甲醇(3:1:1)作展开剂,展开后的薄层在紫外灯下可见,陇蜀杜鹃在 R_f 值为 0.27 的位置上有一黄色荧光色点,喷 2% 三氯化铝乙醇溶液后,颜色加深。在 R_f 值为 0.63 位置上,互助杜鹃独有一黄色荧光色点。在 R_f 值为 0.31、0.47、0.50 位置上,大坂山杜鹃各有一红色荧光色点。乙醇提取部分以氯仿-甲醇(85:15)为展开剂,展开后的薄层在紫外灯下可见,在 R_f 值为 0.75 位置上,玉树杜鹃独有一黄色荧光色点,喷 2% 三氯化铝乙醇溶液后,颜色加深。在起点,陇蜀杜鹃独有一蓝色荧光色点,氨气熏后,颜色加深。在 R_f 值为 0.30、0.41 位置上,只有大坂山杜鹃各有一蓝色荧光色点。在 R_f 值为 0.20 位置上,只有金背杜鹃有一蓝色荧光色点,氨气熏后,颜色加深。

讨 论

从上述化学成分的薄层对比中可以看出,玉树杜鹃与陇蜀杜鹃、互助杜鹃、金背杜鹃和大坂山杜鹃有多种不同的薄层色点,这反映了它有多种不同的化学成分,尤其是黄酮和香豆精一类化学成分(喷三氯化铝乙醇液或氨气熏后颜色加深的色点),进而说明了亚种与正种以及亚种之间的差异。过去,人们把这五种杜鹃都称之为陇蜀杜鹃,但是,我们做了大坂山杜鹃(杨海荣等,1978;王生新等,1981)以及互助杜鹃和金背杜鹃(王生新等,1982)化学工作以后,已经证明它们与陇蜀杜鹃并不是同一种植物。现在我们又做了玉树杜鹃的化学工作,并把它与陇蜀杜鹃及陇蜀杜鹃的几个亚种进行了薄层平行对比,再加之对植物的形态特征分析,可以证实,玉树杜鹃既不同于陇蜀杜鹃,也不同于陇蜀杜鹃的几个亚种,而是陇蜀杜鹃的一个新亚种。

参 考 文 献

- 王生新、杨海荣,1981,大坂山杜鹃化学成分的研究 II.(+)-儿茶酸、金丝桃甙及毒性成分的分离鉴定,植物学报 23(1):47—51。
王生新、伊甫申、纪兰菊,1982,陇蜀杜鹃二新亚种及其化学成分。高原生物学集刊,1(1):227—232。
杨海荣、王生新,1978,大坂山杜鹃化学成分的研究 I. 四种酚类成分的分离鉴定。植物学报 20(4):355—359。

