

细叶杜香化学成分研究 (I)

赵明¹, 陈丽杰¹, 裴世春², 孙伟健¹, 李军¹, 张树军^{1*}

1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 齐齐哈尔大学食品与生物工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究细叶杜香 *Ledum palustre* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和高效液相色谱法等分离方法, 对细叶杜香正己烷萃取物的化学成分进行分离并经波谱数据分析鉴定化合物的结构。结果 从细叶杜香全草无水乙醇提取液正己烷萃取物中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为大戟醇乙酰酯 (1)、lanosta-8, 24-dien-3-one (2)、蒲公英萜酮 (3)、泪杉醇 (4)、(24S)-豆甾-4-烯-3-酮 (5)、大戟醇 (6)、异海松酸 (7)、醋酸落叶松酯 (8)、28-羟基-羽扇豆酮 (9)、 β -谷甾醇 (10)、异水菖蒲二醇 (11)、古柯二醇 (12)、熊果醇 (13)。结论 化合物 2、4~9、11、12 为首次从杜香属植物中分离得到。

关键词: 细叶杜香; 泪杉醇; 大戟醇; 异海松酸; 醋酸落叶松酯; 古柯二醇; 熊果醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)11-1532-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.11.006

Chemical constituents of *Ledum palustre* (I)

ZHAO Ming¹, CHEN Li-jie¹, PEI Shi-chun², SUN Wei-jian¹, LI Jun¹, ZHANG Shu-jun¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. College of Food and Biological Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Ledum palustre*. **Methods** Compounds were isolated from *n*-hexane fraction in the ethanol extract from *L. palustre* by silica gel column chromatography and HPLC. The structures of the chemical constituents were identified by analysis on their spectral data. **Results** Thirteen compounds were isolated from *n*-hexane fraction in the ethanol extract from *L. palustre* and identified as euphol acetate (1), lanosta-8, 24-dien-3-one (2), taraxerol (3), labda-8(17), 14-dien-13-ol (4), (24S)-stigmast-4-en-3-one (5), euphol (6), isopimaric acid (7), larixyl acetate (8), 28-hydroxyl-lupenone (9), β -sitosterol (10), isocalamendiol (11), erythrodiol (12), and uvaol (13). **Conclusion** Compounds 2, 4~9, 11, and 12 are first obtained from the plants of *Ledum* L.

Key words: *Ledum palustre* L.; labda-8(17), 14-dien-13-ol; euphol; isopimaric acid; larixyl acetate; erythrodiol; uvaol

细叶杜香 *Ledum palustre* L. 为杜鹃花科杜香属药用植物, 又名喇叭茶, 主要分布在中国东北、朝鲜、日本、西伯利亚、北美、欧洲等地, 以中国大兴安岭林区生长数量最多, 有止咳、平喘、扩张血管、降压、抑制真菌及止痒等功效, 主要治疗急性支气管炎、流感、皮肤病等疾病^[1]。在我国东北长白山民间, 则有用叶制成药膏治疗月经不调、不孕和胃溃疡^[2]。国外民间用于治疗百日咳、痛风、风湿病、糜烂性湿疹, 亦用作发汗及麻醉剂^[3]。文献报道细叶杜香中主要含有挥发油、黄酮、三萜、香豆素等化合物^[2,4]。本实验对细叶杜香全草乙醇提

液正己烷萃取物的化学成分进行了研究, 从中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为大戟醇乙酰酯 (euphol acetate, 1)、lanosta-8, 24-dien-3-one (2)、蒲公英萜酮 (taraxerol, 3)、泪杉醇 [labda-8(17), 14-dien-13-ol, 4]、(24S)-豆甾-4-烯-3-酮 [(24S)-stigmast-4-en-3-one, 5]、大戟醇 (euphol, 6)、异海松酸 (isopimaric acid, 7)、醋酸落叶松酯 (larixyl acetate, 8)、28-羟基-羽扇豆酮 (28-hydroxyl-lupenone, 9)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 10)、异水菖蒲二醇 (isocalamendiol, 11)、古柯二醇 (erythrodiol, 12)、熊果醇 (uvaol, 13)。其中化合物 2、4~9、11、12 为首次从杜香属

收稿日期: 2014-01-17

基金项目: 黑龙江省普通高等学校新世纪优秀人才培养计划资助项目 (1251-NECT-018)

作者简介: 赵明 (1974—), 男, 副教授, 博士, 主要从事天然产物化学的研究。

*通信作者 张树军, 男, 博士, 教授, 主要从事天然产物化学的研究。E-mail: shjzhang2005@126.com

植物中分离得到。

1 仪器与材料

X—6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Bruker AV—400 型和 Bruker AV—600 型 (德国 Bruker 公司) 核磁共振波谱仪 (TMS 为内标); 美国鲁道夫公司 AUTOPOL V 型旋光仪; JYT—10LN 型多功能动态提取浓缩机组; 半制备高效液相色谱仪 (日本日立公司); HITACHI L—7100 泵, HITACHI L—3350 示差折光检测器, GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-ODS Φ 10 mm $\times$ 250 mm 和 PREP-Sil Φ 10 mm $\times$ 250 mm 不锈钢柱; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品 (200~300 目); 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产, 有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其他试剂为分析纯。

细叶杜香全草 2012 年 7 月 9 日购于内蒙古自治区牙克石市, 经齐齐哈尔大学裴世春教授鉴定为 *Ledum palustre* L., 标本 (LPL-20120709) 收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的细叶杜香全草 8.0 kg, 粉碎后分 6 次置于多功能动态提取浓缩机组中, 每次用 5.0 L 无水乙醇于 45 °C 提取浓缩, 重复 3 次, 合并提取液, 滤除沉淀, 将沉淀干燥得浸膏 89.2 g, 滤液浓缩到约 500 mL, 加 2.5 L 水分散后用正己烷萃取 3 次, 合并正己烷萃取液浓缩至恒定质量, 得正己烷萃取物 38.8 g。经硅胶柱色谱、正相及反相高效液相色谱等方法, 从正己烷萃取物中分离得到化合物 **1** (117.3 mg)、**2** (426.2 mg)、**3** (11.3 mg)、**4** (28.4 mg)、**5** (15.1 mg)、**6** (108.3 mg)、**7** (14.1 mg)、**8** (29.4 mg)、**9** (1.0 mg)、**10** (43.1 mg)、**11** (13.8 mg)、**12** (18.3 mg)、**13** (29.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色固体粉末 (丙酮)。mp 118~120 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.08 (1H, brt, J = 6.6 Hz, H-24), 4.49 (1H, dd, J = 12.0, 4.2 Hz, H-3), 2.08 (3H, s, -OAc), 1.65 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-30), 0.86 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, s, H-28), 0.85 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-21), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 35.4 (C-1), 24.2 (C-2), 81.0 (C-3), 37.9 (C-4), 50.0 (C-5), 18.8 (C-6), 27.5 (C-7), 133.6 (C-8), 133.8 (C-9), 37.1 (C-10), 21.6 (C-11), 28.2 (C-12), 44.1 (C-13), 49.6

(C-14), 30.9 (C-15), 29.8 (C-16), 51.0 (C-17), 15.5 (C-18), 20.2 (C-19), 34.9 (C-20), 19.0 (C-21), 35.9 (C-22), 24.7 (C-23), 125.2 (C-24), 130.9 (C-25), 17.7 (C-26), 25.7 (C-27), 24.2 (C-28), 28.0 (C-29), 16.6 (C-30), 171.0 (-OAc), 21.4 (-OAc)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为大戟醇乙酯。

化合物 **2**: 白色固体粉末 (丙酮)。mp 128~130 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.08 (1H, t, J = 7.0 Hz, H-24), 1.68 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-26), 1.09 (3H, s, H-19), 1.05 (3H, s, H-29), 1.04 (3H, s, H-28), 0.89 (3H, s, H-30), 0.85 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-21), 0.75 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 35.4 (C-1), 34.5 (C-2), 218.0 (C-3), 47.2 (C-4), 51.5 (C-5), 19.8 (C-6), 27.5 (C-7), 134.7 (C-8), 132.6 (C-9), 37.1 (C-10), 21.4 (C-11), 30.8 (C-12), 44.1 (C-13), 49.7 (C-14), 29.7 (C-15), 28.1 (C-16), 50.1 (C-17), 15.7 (C-18), 20.2 (C-19), 35.5 (C-20), 18.9 (C-21), 35.8 (C-22), 24.7 (C-23), 125.1 (C-24), 130.9 (C-25), 17.7 (C-26), 25.7 (C-27), 26.7 (C-28), 21.1 (C-29), 24.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 lanosta-8, 24-dien-3-one。

化合物 **3**: 无色针晶 (丙酮)。mp 234~236 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 047, 2 937, 2 857, 1 709, 1 464, 1 375。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.56 (1H, dd, J = 7.8, 3.0 Hz, H-15), 2.57 (1H, ddd, J = 15.9, 11.8, 7.5 Hz, H-2a), 2.31 (1H, ddd, J = 15.9, 6.4, 3.3 Hz, H-2b), 2.07 (1H, dt, J = 13.0, 3.3 Hz, H-16a), 1.92 (1H, dd, J = 14.7, 3.0 Hz, H-18), 1.88 (1H, ddd, J = 13.0, 7.2, 3.3 Hz, H-16b), 1.14 (3H, s, H-27), 1.09 (3H, s, H-23), 1.08 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-30), 0.83 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.4 (C-1), 34.2 (C-2), 217.6 (C-3), 47.6 (C-4), 55.8 (C-5), 20.0 (C-6), 35.1 (C-7), 38.9 (C-8), 48.7 (C-9), 37.8 (C-10), 17.5 (C-11), 35.8 (C-12), 37.7 (C-13), 157.6 (C-14), 117.2 (C-15), 36.7 (C-16), 37.5 (C-17), 48.8 (C-18), 40.7 (C-19), 28.8 (C-20), 33.0 (C-21), 33.4 (C-22), 26.1 (C-23), 21.5 (C-24), 14.8 (C-25), 29.9 (C-26), 25.6 (C-27), 29.9 (C-28), 33.6 (C-29), 21.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为蒲公英萜酮。

化合物 **4**: 浅黄色固体 (丙酮)。mp 108~110

$^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +66.4^{\circ}$ (c 0.42, CHCl_3); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 458, 3 075, 2 928, 2 864, 2 836, 1 457. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.92 (1H, dd, $J = 17.3, 10.8$ Hz, H-14), 5.21 (1H, dd, $J = 17.3, 1.3$ Hz, H-15a), 5.05 (1H, dd, $J = 10.8, 1.3$ Hz, H-15b), 4.82 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-17a), 4.51 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-17b), 2.38 (1H, ddd, $J = 12.7, 4.2, 2.4$ Hz, H-7a), 1.96 (1H, dt, $J = 12.7, 5.0$ Hz, H-7b), 1.28 (3H, s, H-16), 0.87 (3H, s, H-19), 0.80 (3H, s, H-18), 0.68 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 41.4 (C-1), 19.4 (C-2), 38.3 (C-3), 39.9 (C-4), 55.6 (C-5), 24.4 (C-6), 39.0 (C-7), 148.7 (C-8), 57.3 (C-9), 33.6 (C-10), 17.7 (C-11), 42.2 (C-12), 73.6 (C-13), 145.3 (C-14), 111.5 (C-15), 27.6 (C-16), 106.4 (C-17), 21.7 (C-18), 33.6 (C-19), 14.4 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为泪杉醇。

化合物 **5**: 白色粉末 (丙酮)。mp 128~131 $^{\circ}\text{C}$; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 241.6 (4.18); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2 937, 2 870, 1 668, 1 615. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.72 (1H, s, H-4), 1.16 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.84 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-27), 0.71 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 35.7 (C-1), 34.1 (C-2), 199.8 (C-3), 123.9 (C-4), 171.9 (C-5), 33.1 (C-6), 32.2 (C-7), 35.8 (C-8), 53.9 (C-9), 38.7 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.5 (C-13), 56.0 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 17.5 (C-19), 36.3 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 (24*S*)-豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **6**: 白色固体 (醋酸乙酯)。mp 105~107 $^{\circ}\text{C}$; Liebermann-Burchard 反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.09 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-24), 3.23 (1H, dd, $J = 12.0, 3.6$ Hz, H-3), 1.67 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-28), 0.85 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-21), 0.79 (3H, s, H-18), 0.75 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 35.4 (C-1), 27.7 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 51.0 (C-5), 18.9 (C-6), 27.9 (C-7), 133.5 (C-8), 134.0 (C-9), 37.3 (C-10), 21.5 (C-11), 28.2 (C-12), 44.1 (C-13), 50.0 (C-14), 31.0 (C-15), 29.8 (C-16), 49.6 (C-17), 15.6 (C-18), 20.2

(C-19), 35.9 (C-20), 18.9 (C-21), 35.3 (C-22), 24.8 (C-23), 125.2 (C-24), 130.9 (C-25), 17.7 (C-26), 25.8 (C-27), 24.5 (C-28), 28.1 (C-29), 15.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为大戟醇。

化合物 **7**: 白色固体 (醋酸乙酯)。mp 104~106 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.80 (1H, dd, $J = 17.5, 10.7$ Hz, H-15), 5.32 (1H, brd, $J = 5.5$ Hz, H-7), 4.93 (1H, dd, $J = 17.5, 1.3$ Hz, H-16a), 4.87 (1H, dd, $J = 10.8, 1.3$ Hz, H-16b), 1.27 (3H, s, H-17), 0.91 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 38.8 (C-1), 17.9 (C-2), 36.1 (C-3), 46.1 (C-4), 45.0 (C-5), 21.5 (C-6), 121.0 (C-7), 135.7 (C-8), 52.0 (C-9), 36.8 (C-10), 20.0 (C-11), 35.0 (C-12), 37.0 (C-13), 46.3 (C-14), 150.3 (C-15), 109.3 (C-16), 25.2 (C-17), 184.8 (C-18), 17.2 (C-19), 15.3 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为异海松酸。

化合物 **8**: 白色固体 (醋酸乙酯)。mp 112~114 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.91 (1H, dd, $J = 17.4, 10.8$ Hz, H-14), 5.20 (1H, brd, $J = 17.4$ Hz, H-15a), 5.06 (1H, brd, $J = 10.8$ Hz, H-15b), 5.03 (1H, dt, $J = 11.2, 4.8$ Hz, H-6), 4.93 (1H, s, H-17a), 4.65 (1H, s, H-17b), 2.68 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-7), 2.04 (3H, s, -OAc), 1.27 (3H, s, H-16), 1.01 (3H, s, H-18), 0.87 (3H, s, H-19), 0.74 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 39.9 (C-1), 19.0 (C-2), 44.2 (C-3), 33.5 (C-4), 56.4 (C-5), 73.3 (C-6), 39.1 (C-7), 145.2 (C-8), 57.6 (C-9), 41.3 (C-10), 18.0 (C-11), 43.5 (C-12), 73.5 (C-13), 144.3 (C-14), 111.7 (C-15), 27.7 (C-16), 109.5 (C-17), 36.2 (C-18), 22.5 (C-19), 16.0 (C-20), 170.2 (C-21), 22.0 (C-22)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为醋酸落叶松酯。

化合物 **9**: 白色粉末 (丙酮)。mp 94~96 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +52.7^{\circ}$ (c 0.3, CHCl_3), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 600~3 250, 2 944, 2 868, 1 704, 1 641, 1 457. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.68 (1H, brs, H-29a), 4.58 (1H, brs, H-29b), 3.79 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-28a), 3.78 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-28b), 2.48 (1H, ddd, $J = 15.8, 9.8, 7.6$ Hz, H-2a), 2.38 (1H, m, H-2b), 1.67 (3H, s, H-30), 1.07 (3H, s, H-23), 1.06 (3H, s, H-26), 1.2 (3H, s, H-24), 0.99 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-25); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 39.6 (C-1), 34.2 (C-2), 218.1 (C-3), 47.4 (C-4), 54.9 (C-5), 19.7 (C-6), 33.5 (C-7), 40.9 (C-8), 49.8 (C-9), 36.9 (C-10), 21.4 (C-11),

25.2 (C-12), 37.4 (C-13), 42.8 (C-14), 27.0 (C-15), 29.1 (C-16), 47.8 (C-17), 48.7 (C-18), 47.8 (C-19), 150.4 (C-20), 29.1 (C-21), 34.0 (C-22), 26.6 (C-23), 21.1 (C-24), 16.0 (C-25), 15.8 (C-26), 14.7 (C-27), 60.6 (C-28), 109.8 (C-29), 19.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 28-羟基-羽扇豆酮。

化合物 **10**: 白色针晶 (氯仿)。mp 135.0~136.6 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 424, 2 958, 2 869, 1 637, 1 466, 1 040。TLC 与 β -谷甾醇对照品比较, R_f 值及显色行为一致, 与对照品混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **10** 为 β -谷甾醇。

化合物 **11**: 白色粉末 (丙酮)。mp 96~98 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 4.85 (1H, s, H-15a), 4.74 (1H, s, H-15b), 1.21 (3H, s, H-14), 0.93 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-12), 0.90 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-13); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 54.3 (C-1), 23.0 (C-2), 34.8 (C-3), 146.2 (C-4), 47.0 (C-5), 75.1 (C-6), 51.5 (C-7), 19.5 (C-8), 43.2 (C-9), 72.7 (C-10), 25.4 (C-11), 24.1 (C-12), 18.5 (C-13), 23.2 (C-14), 111.6 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为异水菖蒲二醇。

化合物 **12**: 白色粉末 (醋酸乙酯)。mp 232~234 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 5.20 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 3.56 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-18a), 3.23 (1H, m, H-3), 3.22 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-18b), 0.80 (3H, s, H-23), 0.88 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-24), 1.17 (3H, s, H-27); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 32.6 (C-7), 39.8 (C-8), 47.6 (C-9), 36.9 (C-10), 23.5 (C-11), 122.4 (C-12), 144.2 (C-13), 41.7 (C-14), 25.6 (C-15), 22.0 (C-16), 47.6 (C-17), 42.4 (C-18), 46.5 (C-19), 30.9 (C-20), 34.1 (C-21), 31.0 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.5 (C-25), 16.7 (C-26), 26.0 (C-27), 69.7 (C-28), 33.2 (C-29), 23.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为古柯二醇。

化合物 **13**: 白色晶体 (醋酸乙酯)。mp 208~210 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.13 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 3.53 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-28a), 3.23 (1H, dd, J = 11.3, 4.9 Hz, H-3), 3.21 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-28b), 0.80 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-23), 1.11 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-30), 0.82

(3H, d, J = 5.9 Hz, H-29); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.8 (C-1), 26.0 (C-2), 79.0 (C-3), 38.0 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.8 (C-7), 40.0 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.3 (C-11), 125.1 (C-12), 138.7 (C-13), 42.1 (C-14), 28.1 (C-15), 23.3 (C-16), 35.2 (C-17), 54.0 (C-18), 39.4 (C-19), 39.4 (C-20), 30.6 (C-21), 30.6 (C-22), 27.3 (C-23), 15.6 (C-24), 15.7 (C-25), 17.4 (C-26), 23.4 (C-27), 70.0 (C-28), 16.8 (C-29), 21.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为熊果醇。

志谢: 实验用细叶杜香药材由内蒙古牙克石市大兴安岭林管局林业调查规划设计院的赵炳柱和乌尔奇汉林业局员工负责收集。

参考文献

- [1] 何晓燕, 王大军. 人工驯化细叶杜香镇咳祛痰作用 [J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(2): 107-108.
- [2] 王晓琴, 渠 弼. 细叶杜香中的化学成分 [J]. 中国民族医药杂志, 2010, 1(1): 53-54.
- [3] 徐志远, 郭彩云. 长白山植物药志 [M]. 长春: 吉林人民出版社, 1980.
- [4] 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.
- [5] Mendes C C, Sandes L Q, Cruz F G, et al. New (9 β H)-lanostanes and lanostanes from *Mikania* aff. *Jeffreyi* (Asteraceae) [J]. *Chem Biodivers*, 2009, 6: 1463-1470.
- [6] 任启生, 余雄英, 宋新荣, 等. 山海螺化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(12): 1773-1775.
- [7] Olate V R, Usandizaga O G, Hirschmann G S. Resin diterpenes from *Austrocedrus chilensis* [J]. *Molecules*, 2011, 16: 10653-10667.
- [8] 曹家庆, 王亚男, 周玉枝, 等. 滇桂艾纳香化学成分的分离与鉴定(II) [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(6): 449-451.
- [9] 梁侨丽, 戴传超, 吴启南, 等. 京大戟的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(12): 1779-1781.
- [10] Seki K, Orihashi K, Sato M, et al. Accumulation of constitutive diterpenoids in the rhytidome and secondary phloem of the branch bark of *Larix gmelinii* var. *japonica* [J]. *J Wood Sci*, 2012, 58: 437-445.
- [11] Tinto W F, Blair L, Alli A, et al. Lupane triterpenoids of *Salacia cordata* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(3): 395-398.
- [12] 肖昌钱, 翁林佳, 张相宜, 等. 水菖蒲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(10): 1463-1465.
- [13] 高慧媛, 吴立军, 黑柳正典. 光皮木瓜的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2003, 1(2): 82-84.
- [14] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, et al. Kaneric acid, a new triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(6): 1086-1090.