

• 化学成分 •

小叶杜鹃花的化学成分研究

李干鹏, 罗 阳, 李尚秀, 杨 淬, 田 倩, 左马怡

民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室 云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650500

摘 要: **目的** 研究小叶杜鹃 *Rhododendron lapponicum* 花的化学成分。**方法** 采用硅胶柱色谱、反相高效液相色谱、葡聚糖凝胶色谱等方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱技术手段鉴定化合物的结构。**结果** 从小叶杜鹃花甲醇提取物中分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为 1, 1, 4a, 6-四甲基-2, 8-二羟基-2, 3, 4, 4a, 9, 9a-1H-六氢二苯并吡喃-5-甲酸甲酯 (**1**)、伞形花内酯 (**2**)、茛菪亭 (**3**)、4', 5, 7-三羟基黄酮酮 (**4**)、8-去甲杜鹃素 (**5**)、杜鹃素 (**6**)、槲皮素 (**7**)、芦丁 (**8**)、松树脂醇二甲醚 A (**9**)、对羟基苯甲酸 (**10**)、3, 5-二羟基甲苯 (**11**)、齐墩果烷 (**12**) 和曲酸 (**13**)。**结论** 化合物 **1** 为 1 个新化合物, 为六氢二苯并吡喃类化合物, 命名为小叶杜鹃素 I; 化合物 **9**、**11** 和 **13** 为首次从杜鹃属植物中分离得到。

关键词: 小叶杜鹃; 小叶杜鹃素 I; 伞形花内酯; 茛菪亭; 杜鹃素; 松树脂醇二甲醚 A; 曲酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)12-1668-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.12.002

Chemical constituents in flowers of *Rhododendron lapponicum*

LI Gan-peng, LUO Yang, LI Shang-xiu, YANG Cui, TIAN Qian, ZUO Ma-yi

Key Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicinal Resources, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Yunnan University of Nationalities, Kunming 650500, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the flowers of *Rhododendron parvifolium*, which is a traditional Tibet medicine. **Methods** Silica gel column chromatography, HPLC, and Sephadex LH-20 column chromatography techniques were used for the separation and purification of the compounds. Their structures were determined on the basis of IR, MS, 1D, and 2D NMR spectral evidences. **Results** Thirteen compounds were isolated from methanol extract in the flowers of *R. parvifolium*, and their structures were identified as parvifoliumol I (**1**), umbelliferone (**2**), scopoletin (**3**), 4', 5, 7-trihydroxyflavanone (**4**), 8-demethylfarrerol (**5**), farrerol (**6**), quercetin (**7**), rutin (**8**), eudesmin A (**9**), 4-hydroxybenzoic acid (**10**), 3, 5-dihydroxy toluene (**11**), oleanane (**12**), and kojic acid (**13**). **Conclusion** Compound **1** is a new compound, which has a hexahydroxanthene skeleton. Compounds **9**, **11**, and **13** are obtained from the plants of *Rhododendron* L. for the first time.

Key words: *Rhododendron lapponicum* (L.) Wahl.; parvifolium I; umbelliferone; scopoletin; farrerol; eudesmin A; kojic acid

杜鹃属 *Rhododendron* L. 植物共有 900 多种, 是杜鹃花科 (Ericaceae) 的重要组成部分, 具有较高的经济与观赏价值。在我国有 500 多种杜鹃属植物, 主要集中在华南与西南地区。杜鹃属植物的化学成分和药理活性研究始于 1960 年, 从中分离出的化合物主要是黄酮类和萜类成分^[1]。小叶杜鹃 *Rhododendron lapponicum* (L.) Wahl. 为国家三类植物保护品种, 别称窝兰巴、黑香柴, 为多年生常绿灌木, 在我国主要分布在甘肃、青海、云南等海拔 2 500~3 000 m 的高山草原、灌木丛林或杂木林中。小叶杜鹃花是云南迪庆藏族地区的民族药, 其性味

辛、温, 入肺经, 可以治疗慢性支气管炎、咳嗽多痰, 具有祛痰、暖胃止痛等功效^[2-3]。在前期工作中, 本课题组采用 GC-MS 法研究了小叶杜鹃花的挥发油化学成分, 经面积归一法测定了占挥发油总量 85.53% 的各个化合物的相对质量分数, 共分析鉴别了 α -蒎烯 (13.10%)、正二十三烷 (9.51%)、7-甲氧基-2, 2-二甲基-3-色烯 (6.26%) 等 73 个化合物, 发现该植物挥发油的化学成分类型丰富^[4]。为进一步研究小叶杜鹃花的化学成分, 本实验采用硅胶柱色谱、反相高效液相色谱、葡聚糖凝胶色谱等方法, 从其甲醇提取物中分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为

收稿日期: 2014-03-24

基金项目: 云南省中青年学术技术带头人培养基金 (2007PY01-21); 云南省高校应用化学创新团队基金 (2010CI08)

作者简介: 李干鹏 (1972—), 男, 湖南人, 教授, 从事天然药物化学研究。Tel: (0871)65918669 E-mail: ganpeng_li@sina.com

1, 1, 4a, 6-四甲基-2, 8-二羟基-2, 3, 4, 4a, 9, 9a-1*H*-六氢二苯并吡喃-5-甲酸甲酯 (parvifoliumol I, **1**)、伞形花内酯 (umbelliferone, **2**)、莨菪亭 (scopoletin, **3**)、4', 5, 7-三羟基黄烷酮 (4', 5, 7-trihydroxy-flavanone, **4**)、8-去甲杜鹃素 (8-demethylfarrerol, **5**)、杜鹃素 (farrerol, **6**)、槲皮素 (quercetin, **7**)、芦丁 (rutin, **8**)、松树脂醇二甲醚 A (eudesmin A, **9**)、对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid, **10**)、3, 5-二羟基甲苯 (3, 5-dihydroxy toluene, **11**)、齐墩果烷 (oleanane, **12**)、曲酸 (kojic acid, **13**)。其中, 化合物 **1** 为 1 个新的六氢二苯并吡喃类化合物, 命名为小叶杜鹃素 I。化合物 **9**、**11** 和 **13** 为首次从杜鹃属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVIII—400 MHz 超导核磁共振仪 (瑞士布鲁克公司); 戴安 U3000—Bruker Amazon SL HPLC-MS 仪, microTOF—QII 质谱仪 (美国戴安公司); Nicolet iS10 红外光谱仪 (美国尼高力公司); 鲁道夫 A220502 APV PLUS 旋光仪 (美国鲁道夫公司); Agilent 1260 半制备型高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); Shimadzu 日本岛津制备型高效液相色谱仪 (使用 PE-Pack Prep 色谱柱)。葡聚糖凝胶为 Sephadex LH-20 (瑞典乌普萨拉药物化学公司); 使用 MCI gel (75~150 μm ; 日本三菱化学公司); GF₂₅₄ 高效薄层色谱板、柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品。石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮等均为国药化学试剂有限公司生产的分析纯试剂。

植物样品于 2011 年 8 月采摘于云南省迪庆藏族自治州香格里拉县, 经迪庆州藏医院阿茸医师鉴定为小叶杜鹃 *Rhododendron lapponicum* (L.) Wahl. 的花, 植物标本 (YNNi 2011-8-05) 保存于云南民族大学民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室。

2 提取与分离

小叶杜鹃花干燥粉末 3.4 kg 用甲醇浸泡 30 d, 取出浸泡液减压浓缩回收甲醇, 再加入甲醇超声提取 5 次, 每次 4 h, 5 次共得浸膏 540 g。加入适量甲醇溶解浸膏, 经硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮 (1:0、1:1) 和丙酮-甲醇 (1:0、1:1、0:1) 为流动相洗脱。氯仿-丙酮 (1:1) 洗脱得到样品 A (208 g), 丙酮-甲醇 (1:1) 洗脱得到样品 B (153 g)。采用硅胶柱色谱分离样品 A, 分别用石油醚-醋酸乙酯 (30:1)、石油醚-醋酸乙酯 (10:1)、醋酸乙酯、

醋酸乙酯-甲醇 (5:1)、甲醇洗脱得到样品 A1~A5。用醋酸乙酯萃取样品 A3 (75 g), 得萃取物 48 g, 水相浓缩物 21 g。将萃取物依次过 MCI、葡聚糖凝胶 LH-20、半制备高效液相色谱, 得到化合物 **1** (4 mg)、**2** (76 mg)、**4** (45 mg)、**5** (6 mg)、**6** (9 mg)、**7** (4 mg)、**9** (3 mg) 和 **12** (7 mg)。用大孔吸附树脂分离样品 B, 依次用水和 10%、30%、50%、70%、95% 甲醇洗脱, 共得到 6 个流分 Fr. 1~6。用甲醇萃取 Fr. 3 得上层液浓缩物 Fr. 3, 依次用 MCI、葡聚糖凝胶 LH-20、半制备高效液相色谱分离 Fr. 3, 得到化合物 **3** (41 mg)、**8** (19 mg)、**10** (18 mg)、**11** (30 mg) 和 **13** (24 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 335.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 357.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 373.1 $[\text{M}+\text{K}]^+$, HR-ESI-MS m/z : 357.167 6 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}^+$, 计算值为 357.167 8), 结合 NMR 分析, 确定其分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$, 不饱和度为 7, $[\alpha]_{\text{D}}^{25}=0$ (c 0.15, MeOH)。紫外谱图显示 256 nm 处有吸收; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 438, 2 939, 2 360, 1 705, 1 604, 1 451, 1 285, 1 156, 1 076, 855 等吸收峰, 表明可能有 OH (3 438 cm^{-1})、O-C=O (1 705 cm^{-1}) 及苯环 (1 604, 1 451 cm^{-1}) 等官能团的存在。从 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD)、 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) 和 DEPT 谱中得知分子内含有 5 个甲基、3 个亚甲基、3 个次甲基、8 个季碳, 其中有 1 个甲氧基 (δ_{C} 52.1)、1 个连氧次甲基 (δ_{C} 78.8)、1 个连氧季碳 (δ_{C} 77.7)。

^1H - ^1H COSY 谱中显示 H-2 (δ_{H} 3.32)、H-3 (δ_{H} 1.64, 1.78)、H-4 (δ_{H} 1.68, 1.90) 依次相关, H-9 (δ_{H} 2.35, 2.72) 和 H-9a (δ_{H} 1.58) 相关。在 HMBC 谱中, H-2 与 C-4、C-9a、C-12 相关; H-13 与 C-4、C-4a、C-9a 相关; H-9 和 C-1、C-4a、C-8、C-10a 相关; H-7 和 C-5、C-6、C-8、C-8a、C-15 相关, 且与 C-10a 没有相关; -OCH₃ 和 C-14 相关。经与文献对比^[5], 确定化合物 **1** 具有六氢二苯并吡喃的骨架结构, 其在苯环上 5 位羧基取代的同时, 在 6 位上保留有甲基取代。在 NOESY 谱中, H-2 与 H-9a、H-11 相关, H-12 与 H-13 相关, 因而确定了 C-4a、9a、2 位的相对构型如图 1 所示。

综上所述, 将化合物 **1** 的结构鉴定为 1, 1, 4a, 6-四甲基-2, 8-二羟基-2, 3, 4, 4a, 9, 9a-1*H*-六氢二苯并吡喃-5-甲酸甲酯, 为 1 个新化合物, 命名为小叶杜鹃素 I。具体 NMR 数据见表 1。

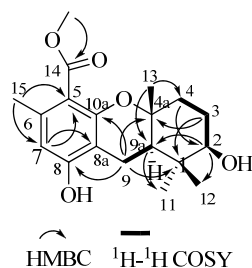


图1 化合物1的主要HMBC远程相关和COSY相关图
Fig. 1 Key HMBC and COSY correlations of compound 1

表1 化合物1的 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1

碳位	δ_{C} (DEPT)	δ_{H}
1	39.5 (C)	—
2	78.8 (CH)	3.32 (1H, m)
3	29.0 (CH ₂)	1.64 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz) 1.78 (1H, m)
4	38.8 (CH ₂)	1.68 (1H, m) 1.90 (1H, m)
4a	77.7 (C)	—
5	115.7 (C)	—
6	135.9 (C)	—
7	108.7 (CH)	6.19 (1H, s)
8	157.9 (C)	—
8a	108.7 (C)	—
9	18.8 (CH ₂)	2.35 (1H, dd, $J = 16.8, 13.2$ Hz) 2.72 (1H, dd, $J = 16.8, 5.2$ Hz)
9a	47.8 (CH)	1.58 (1H, dd, $J = 13.2, 5.2$ Hz)
10a	153.1 (C)	—
11	27.8 (CH ₃)	1.09 (3H, s)
12	14.8 (CH ₃)	0.87 (3H, s)
13	19.9 (CH ₃)	1.17 (3H, s)
14	171.4 (C)	—
15	19.6 (CH ₃)	2.14 (3H, s)
-OCH ₃	52.1 (CH ₃)	3.79 (3H, s)

化合物2: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 185.021 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.85 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.50 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.84 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.74 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.16 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 162.5 (C-2), 112.9 (C-3), 144.7 (C-4), 130.5 (C-5), 113.8 (C-6), 161.1 (C-7), 103.3 (C-8), 157.0 (C-9),

112.9 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物2为伞形花内酯。

化合物3: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ 。HR-ESI-MS m/z : 215.031 7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.87 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-4), 7.11 (1H, s, H-5), 6.77 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3), 3.91 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) 164.2 (C-2), 112.5 (C-3), 146.3 (C-4), 109.8 (C-5), 147.1 (C-6), 152.9 (C-7), 103.9 (C-8), 151.3 (C-9), 112.5 (C-10), 56.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物3为莨菪亭。

化合物4: 黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。ESI-MS m/z : 271 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.20 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.72 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.79 (2H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6, 8), 5.20 (1H, dd, $J = 13.2, 2.8$ Hz, H-2), 3.00 (1H, dd, $J = 17.2, 13.2$ Hz, H-3a), 2.60 (1H, dd, $J = 16.8, 2.8$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 80.5 (C-2), 44.0 (C-3), 197.8 (C-4), 165.5 (C-5), 97.1 (C-6), 168.4 (C-7), 96.2 (C-8), 164.9 (C-9), 103.4 (C-10), 131.1 (C-1'), 129.1 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 159.0 (C-4')。以上数据经与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物4为4', 5, 7-三羟基黄烷酮。

化合物5: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ 。ESI-MS m/z : 285 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.96 (1H, s, H-8), 5.32 (1H, dd, $J = 12.8, 2.8$ Hz, H-2), 3.11 (1H, dd, $J = 17.2, 12.8$ Hz, H-3a), 2.71 (1H, dd, $J = 17.2, 2.8$ Hz, H-3b), 1.97 (3H, s, 6-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 80.5 (C-2), 44.2 (C-3), 197.9 (C-4), 162.6 (C-5), 105.3 (C-6), 166.2 (C-7), 95.3 (C-8), 7.0 (6-CH₃), 162.4 (C-9), 103.1 (C-10), 131.3 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 159.0 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物5为8-去甲杜鹃素。

化合物6: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$ 。ESI-MS m/z : 299 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.31 (1H, dd, $J = 12.8, 2.4$ Hz, H-2), 3.07 (1H, dd, $J = 16.8, 12.8$ Hz, H-3a), 2.73 (1H, dd, $J = 17.2, 2.8$ Hz, H-3b), 2.00 (3H, s, 6-CH₃), 1.99 (3H, s, 8-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 80.1 (C-2), 44.1 (C-3), 198.4 (C-4), 160.3

(C-5), 104.8 (C-6), 8.1 (6-CH₃), 159.3 (C-7), 103.3 (C-8), 7.4 (8-CH₃), 164.3 (C-9), 104.1 (C-10), 131.6 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 158.9 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为杜鹃素。

化合物 **7**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 301 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₅H₁₀O₇。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 7.66 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.9 (C-2), 135.9 (C-3), 175.9 (C-4), 156.2 (C-5), 98.3 (C-6), 164.0 (C-7), 93.5 (C-8), 160.8 (C-9), 103.1 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.1 (C-2'), 145.2 (C-3'), 147.8 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.1 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为槲皮素。

化合物 **8**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 609 [M-H]⁻。分子式为 C₂₇H₃₀O₁₆。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.67 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.11 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 4.52 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-1'''), 1.12 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.5 (C-2), 135.6 (C-3), 179.4 (C-4), 162.9 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.8 (C-8), 159.3 (C-9), 105.6 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.0 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.7 (C-5'), 123.5 (C-6'), 104.7 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.3 (C-4''), 77.1 (C-5''), 68.5 (C-6''), 102.4 (C-1'''), 72.1 (C-2'''), 72.2 (C-3'''), 73.9 (C-4'''), 69.7 (C-5'''), 17.9 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为芦丁。

化合物 **9**: 无色油状液体, 分子式 C₂₂H₂₆O₆。ESI-MS m/z : 385 [M-H]⁻, 409 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.99 (1H, s, H-4'), 6.93 (2H, brs, H-2', 6'), 4.75 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-4), 4.26 (1H, dd, J = 9.2, 6.8 Hz, H-2a), 3.87 (1H, dd, J = 9.2, 3.6 Hz, H-2b), 3.15 (1H, m, H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 135.3 (C-1'), 119.8 (C-2'), 150.2 (C-3'), 150.7 (C-4'), 112.9 (C-5'), 111.2 (C-6'), 87.3 (C-4), 55.4 (C-1), 72.7 (C-2), 56.5 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为松树脂醇二甲醚 A。

化合物 **10**: 白色粉末, 分子式为 C₇H₆O₃。ESI-MS m/z : 139 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.88 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, J = 8.8 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 122.9 (C-1), 133.0 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 163.3 (C-4), 170.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **11**: 无色油状物, 分子式为 C₇H₈O₂。ESI-MS m/z : 123 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.13 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-2, 6), 6.09 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-4), 2.16 (3H, s, 1-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 141.2 (C-1), 108.6 (C-2, 6), 159.1 (C-3, 5), 100.7 (C-4), 21.5 (1-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 3, 5-二羟基甲苯。

化合物 **12**: 白色粉末, 分子式为 C₃₀H₅₀O, ESI-MS m/z : 427 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.27 (1H, t, J = 3.2 Hz, H-12), 3.22 (1H, dd, J = 4.4, 10.8 Hz, H-3), 1.13, 0.98, 0.92, 0.91, 0.90, 0.90, 0.77, 0.75 (8×-CH₃, s, H-23~30); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 27.3 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.5 (C-6), 32.6 (C-7), 39.4 (C-8), 47.8 (C-9), 37.2 (C-10), 23.1 (C-11), 122.8 (C-12), 143.8 (C-13), 41.8 (C-14), 27.8 (C-15), 23.6 (C-16), 46.7 (C-17), 41.2 (C-18), 46.0 (C-19), 30.8 (C-20), 34.0 (C-21), 32.8 (C-22), 28.2 (C-23), 15.7 (C-24), 15.5 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 31.1 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为齐墩果烷。

化合物 **13**: 白色针状晶体 (甲醇), 分子式为 C₆H₆O₄。ESI-MS m/z : 141 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.96 (1H, s, H-6), 6.50 (1H, s, H-3), 4.12 (1H, s, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.4 (C-2), 110.7 (C-3), 176.9 (C-4), 147.4 (C-5), 141.0 (C-6), 61.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为曲酸。

4 讨论

小叶杜鹃花是云南省迪庆藏族地区的一种民族民间用植物药材, 在对其化学成分的继续研究中, 分离鉴定了 13 个单体化合物, 包括香豆素、黄酮、木脂素、酚酸等类化合物。鉴定化合物 **1** 为 1 个结构比较新颖的六氢二苯并吡喃类化合物, 具有六氢二苯并吡喃骨架的天然产物是一类新型的法尼基蛋白转移酶抑制剂^[18]; 而木脂素类化合物 **9**、酚类化

合物 **11** 和曲酸（化合物 **13**）为首次从杜鹃属植物中分离得到；2 个香豆素类化合物成分化合物 **2** 和 **3** 在植物中的量较高。研究结果充实了杜鹃属植物化学成分研究的内容，也将为小叶杜鹃及相关药用植物研究提供参考和借鉴。

参考文献

- [1] 李少泓, 孙 欣. 杜鹃属植物的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2010, 28(11): 2435-2437.
- [2] 鞠 颖, 鞠显昌, 高晓红, 等. 小叶杜鹃的生态环境及开发利用 [J]. 特产研究, 1997(3): 56-57.
- [3] 黄智龙, 李 玲, 何宇新. 小叶杜鹃总黄酮固体分散体制备工艺 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(23): 18-20.
- [4] 吴林芬, 刘 巍, 普 杰, 等. 香格里拉产小叶杜鹃花挥发性成分的 GC-MS 分析 [J]. 化学研究与应用, 2012, 24(6): 921-925.
- [5] John A B, Robert H S, Tanya J, *et al.* Cytotoxic geranyl stilbenes from *Macaranga schweinfurthii* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(12): 1509-1512.
- [6] 杨武亮, 陈海芳, 余宝金, 等. 枳壳活性化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(12): 1812-1815.
- [7] 冯美玲, 王书芳, 张兴贤. 枸杞子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 265-268.
- [8] 杨彩霞, 魏 彬, 王芳平, 等. 瑞香狼毒化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(10): 1374-1376.
- [9] 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(8): 612-615.
- [10] 易进海, 张国林, 李伯刚. 黄杉化学成分的研究 [J]. 药化学报, 2002, 37(5): 352-354.
- [11] 付晓丽, 张立伟, 林文翰, 等. 满山红化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 704-707.
- [12] 张忠立, 左月明, 徐 璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [13] Parimah P, Mawardi R, Najihah M H, *et al.* Lignans and other constituents from aerial parts of *Haplophyllum villosum* [J]. *Molecules*, 2011, 16: 2268-2273.
- [14] 李云秋, 冯育林, 杨世林, 等. 刺山柑化学成分的研究 [J]. 中草药, 2007, 38(4): 510-512.
- [15] 李 想, 姚燕华, 郑毅男, 等. 红树植物内生真菌 GT6105 发酵产物的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(1): 20-23.
- [16] 田璞玉, 王 微, 王金梅, 等. 椭圆线柱苣苔化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(7): 919-921.
- [17] 尹 凯, 高慧媛, 李行诺, 等. 皱皮木瓜的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 12(23): 760-763.
- [18] Jeffrey D N, Joseph J T, Dale C S, *et al.* Synthesis of the *cis*-fused hexahydroxanthene system via cationic cascade cyclization [J]. *Tetrahedron Lett*, 2009, 50: 3381-3384.