

怪柳的化学成分研究

陈柳生¹, 梁晓欣², 蔡自由¹, 李利花^{1*}

1. 广东食品药品职业学院, 广东 广州 510520

2. 广东药学院附属第一医院, 广东 广州 510080

摘要: 目的 研究怪柳 *Tamarix chinensis* 干燥细嫩枝叶的化学成分。方法 运用硅胶、Sephadex LH-20 及 ODS 等色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从怪柳干燥细嫩枝叶 95%乙醇提取物中分离得到了 15 个化合物, 分别鉴定为怪柳素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(1)、怪柳素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(2)、芦丁(3)、5, 7, 3', 5'-四羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮(4)、槲皮素-7, 3', 4'-三甲醚(5)、5, 7, 4'-三羟基-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷(6)、芹菜素(7)、鼠李柠檬素(8)、山柰酚(9)、槲皮素(10)、怪柳素(11)、白桦脂酸(12)、2 α , 3 β -二羟基-乌苏-12-烯-28-酸(13)、 β -香树脂醇乙酸酯(14)、12-齐墩果烯-2 α , 3 β , 23-三醇(15)。结论 化合物 1~7、13~15 为首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物 13 和 15 为首次从怪柳属植物中分离得到。

关键词: 怪柳; 怪柳素-7-*O*- β -D 葡萄糖苷; 芦丁; 芹菜素; 2 α , 3 β -二羟基-乌苏-12-烯-28-酸; 12-齐墩果烯-2 α , 3 β , 23-三醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)13-1829-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.13.004

Chemical constituents from *Tamarix chinensis*

CHEN Liu-sheng¹, LIANG Xiao-xin², CAI Zi-you¹, LI Li-hua¹

1. Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China

2. The First Affiliated Hospital of Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510080, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems and leaves of *Tamarix chinensis*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS column chromatography, and their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis. **Results** Fifteen compounds were isolated and identified as tamarixetin-7-*O*- β -D-glucoside (1), tamarixetin-3-*O*- α -L-rhamnoside (2), rutin (3), 5, 7, 3', 5'-tetrahydroxy-6, 4'-dimethoxyflavone (4), quercetin-7, 3', 4'-trimethyl ether (5), kaempferol-3-*O*- β -D-glucuronide (6), apigenin (7), rhamnocitrin (8), kaempferol (9), quercetin (10), tamarixetin (11), betulinic acid (12), 2 α , 3 β -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (13), β -amyrin acetate (14), and 2 α , 3 β , 23-trihydroxyolean-12-ene (15). **Conclusion** Compounds 1—7 and 13—15 are isolated from this plant for the first time, and compounds 13 and 15 are isolated from this genus for the first time.

Key words: *Tamarix chinensis* Lour.; tamarixetin-7-*O*- β -D-glucoside; rutin; apigenin; 2 α , 3 β -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid; 2 α , 3 β , 23-trihydroxyolean-12-ene

怪柳 *Tamarix chinensis* Lour. 又称西河柳, 为怪柳科怪柳属植物, 主产于辽宁、河北、河南、山东、江苏等地, 广东、广西、云南、湖南各地也多有栽培。怪柳的干燥细嫩枝叶入药, 其味甘、辛, 性平, 有疏风、解表、透疹、解毒之功效, 主治风热感冒、麻疹初起、疹出不透、风湿痹痛、皮肤瘙痒^[1-2]。现代研究表明怪柳主要含黄酮类、三萜类、甾体类和

挥发油类成分, 具有良好的抗炎、镇痛、平喘、保肝、抗肿瘤作用^[3-4]。为进一步阐明怪柳的药效物质基础, 对怪柳的化学成分进行了进一步研究, 从其干燥细嫩枝叶 95%乙醇提取物中得到 15 个化合物, 其中 11 个黄酮类化合物, 4 个三萜类化合物, 分别鉴定为怪柳素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(tamarixetin-7-*O*- β -D-glucoside, 1)、怪柳素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷

收稿日期: 2014-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21375152)

作者简介: 陈柳生(1972—), 男, 硕士研究生, 实验师, 研究方向为中药化学与药物分析研究。E-mail: chenls@gdyzy.edu.cn

*通信作者 李利花 Tel: (020)28854900 E-mail: lilh@gdyzy.edu.cn

(tamarixetin-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, **2**)、芦丁(rutin, **3**)、5, 7, 3', 5'-四羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮(5, 7, 3', 5'-tetrahydroxy-6, 4'-dimethoxyflavone, **4**)、槲皮素-7, 3', 4'-三甲醚(quercetin-7, 3', 4'-trimethyl ether, **5**)、5, 7, 4'-三羟基-3-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷(kaempferol-3-*O*- β -*D*-glucuronide, **6**)、芹菜素(apigenin, **7**)、鼠李柠檬素(rhamnocitrin, **8**)、山柰酚(kaempferol, **9**)、槲皮素(quercetin, **10**)、桉柳素(tamarixetin, **11**)、白桦脂酸(betulinic acid, **12**)、2 α , 3 β -二羟基-乌苏-12-烯-28-酸(2 α , 3 β -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid, **13**)、 β -香树脂醇乙酸酯(β -amyrin acetate, **14**)、12-齐墩果烯-2 α , 3 β , 23-三醇(2 α , 3 β , 23-trihydroxyolean-12-ene, **15**)。化合物**1**~**7**、**13**~**15**为首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物**13**和**15**为首次从桉柳属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV 500 MHz/DRX500 超导核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); VG Auto Spec 3000 有机磁质谱仪(美国 Varian 公司); WRX-1S 显微热分析仪(上海精密科学仪器有限公司); 柱色谱及薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 反相 ODS 填料(Merck 公司); 柱色谱用聚酰胺(台州市路桥四甲生化塑料厂); Sephadex LH-20 填料(Pharmacia 公司)。所用试剂均为分析纯。

桉柳采自广西玉林, 经广东省中药研究所蔡岳文主任药师鉴定为桉柳科植物桉柳 *Tamarix chinensis* Lour. 的干燥细嫩枝叶。

2 提取与分离

取桉柳干燥细嫩枝叶 15 kg, 加 95%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2.5 h, 滤过, 合并滤液, 减压回收溶剂后得浸膏 926 g。取浸膏悬浮于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和水饱和的正丁醇萃取, 萃取液减压浓缩后得石油醚部位 62 g、醋酸乙酯部位 184 g、正丁醇部位 175 g。石油醚部位经硅胶进行柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(100:1 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱, 经 TLC 检验合并相同流分。各流分再反复经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶色谱柱色谱、重结晶等分离纯化手段, 得化合物**4**(12 mg)、**12**(60 mg)、**13**(9 mg)、**14**(40 mg)、**15**(10 mg)。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(50:1 $\rightarrow$ 0:100)和醋酸乙酯-丙酮(20:1 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱, 按份收集, 经 TLC 检测合并相同流分。再通过反复的硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱和 Sephadex

LH-20 凝胶色谱柱分离、纯化, 得化合物**2**(15 mg)、**5**(17 mg)、**7**(48 mg)、**8**(16 mg)、**9**(24 mg)、**10**(86 mg)。正丁醇部位经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度(50:0 $\rightarrow$ 0:100)洗脱, 按份收集, 经 TLC 检测合并相同流分。再通过反复的硅胶柱色谱、ODS 反相硅胶柱和 Sephadex LH-20 凝胶色谱柱分离、纯化, 得化合物**1**(13 mg)、**3**(52 mg)、**6**(18 mg)、**11**(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 黄色粉末, mp 158~159 $^{\circ}\text{C}$; 盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS m/z : 479 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 9.86 (1H, s, 3'-OH), 9.58 (1H, s, 3-OH), 7.80 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, J = 8.5, 2.5 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.82 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.45 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 5.45 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 3.14~3.72 (6H, m, Glc-H-2''~6''), 3.88 (3H, s, 4'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 147.9 (C-2), 136.7 (C-3), 177.2 (C-4), 160.8 (C-5), 98.7 (C-6), 163.5 (C-7), 94.8 (C-8), 156.1 (C-9), 104.3 (C-10), 122.4 (C-1'), 115.6 (C-2'), 146.6 (C-3'), 149.8 (C-4'), 112.3 (C-5'), 121.2 (C-6'), 100.9 (C-1''), 74.0 (C-2''), 77.6 (C-3''), 69.8 (C-4''), 76.4 (C-5''), 61.0 (C-6''), 56.4 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物**1**为桉柳素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物**2**: 黄色粉末, mp > 300 $^{\circ}\text{C}$; 盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS m/z : 463 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.54 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 9.43 (1H, s, 3'-OH), 7.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.94 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.30 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1''), 3.89 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.12~4.86 (4H, m, Rha-H-2''~5''), 0.83 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 156.5 (C-2), 131.6 (C-3), 177.2 (C-4), 161.4 (C-5), 98.7 (C-6), 164.3 (C-7), 93.7 (C-8), 156.4 (C-9), 104.1 (C-10), 122.4 (C-1'), 115.4 (C-2'), 146.6 (C-3'), 149.7 (C-4'), 112.2 (C-5'), 121.2 (C-6'), 101.6 (C-1''), 70.2 (C-2''), 70.5 (C-3''), 71.4 (C-4''), 69.8 (C-5''), 17.2 (C-6''), 55.8 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物**2**为桉柳素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **3**: 浅黄色粉末, mp 186~187 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS m/z : 611 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 10.72 (1H, s, 7-OH), 9.21 (1H, s, 3'-OH), 9.35 (1H, s, 4'-OH), 7.65 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.52 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc-H-1''), 4.39 (1H, d, J = 1.5 Hz, Rha-H-1'''), 3.15~3.89 (10H, m, Glc-H-2''~6'', Rha-H-2'''~5'''), 1.02 (3H, d, J = 6.5 Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.6 (C-2), 133.4 (C-3), 177.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6 (C-8), 156.5 (C-9), 104.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.2 (C-6'), 101.5 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.8 (C-4''), 76.1 (C-5''), 67.2 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.1 (C-3'''), 72.0 (C-4'''), 68.5 (C-5'''), 17.8 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为芦丁。

化合物 **4**: 黄色粉末。盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS m/z : 346 $[M]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 9.60 (2H, s, 3', 5'-OH), 6.98 (2H, s, H-2', 6'), 6.56 (1H, s, H-8), 6.62 (1H, s, H-3), 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.78 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.6 (C-2), 103.9 (C-3), 182.4 (C-4), 158.0 (C-5), 131.5 (C-6), 153.1 (C-7), 93.8 (C-8), 152.6 (C-9), 104.5 (C-10), 125.6 (C-1'), 105.9 (C-2', 6'), 151.6 (C-3', 5'), 140.2 (C-4'), 56.2 (4'-OCH₃), 56.3 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 5, 7, 3', 5'-四羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **5**: 黄色针晶 (甲醇), mp 190~191 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS m/z : 344 $[M]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.52 (1H, s, 5-OH), 9.70 (1H, s, 3-OH), 7.85 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.76 (1H, dd, J = 8.6, 2.0 Hz, H-6'), 7.12 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.35 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.82, 3.87, 3.90 (3H, s, 3×-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.8 (C-2), 138.0 (C-3), 176.2 (C-4), 156.4 (C-5), 97.8 (C-6), 165.4 (C-7), 92.8 (C-8), 160.7 (C-9), 104.2 (C-10), 123.5 (C-1'), 111.8 (C-2'), 148.4 (C-3'), 150.7 (C-4'), 111.3 (C-5'), 121.6 (C-6'), 56.5 (7-OCH₃), 56.0 (4'-OCH₃),

55.8 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素-7, 3', 4'-三甲醚。

化合物 **6**: 黄色粉末, mp 186~187 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS m/z : 462 $[M]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.46 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 133.1 (C-3), 177.4 (C-4), 161.1 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 104.0 (C-10), 120.7 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 160.2 (C-4'), 101.1 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.1 (C-3''), 71.6 (C-4''), 75.2 (C-5''), 171.3 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 5, 7, 4'-三羟基-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **7**: 淡黄色针晶 (甲醇), mp 342~343 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS m/z : 270 $[M]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.01, 10.82, 10.36 (各 1H, s, 3×-OH), 7.95 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.0 (C-2), 103.0 (C-3), 182.1 (C-4), 157.8 (C-5), 98.8 (C-6), 163.9 (C-7), 94.1 (C-8), 161.5 (C-9), 104.0 (C-10), 121.5 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 160.9 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为芹菜素。

化合物 **8**: 黄色针晶 (氯仿-甲醇), mp 218~220 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS m/z : 300 $[M]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.11 (1H, s, 4'-OH), 9.40 (1H, s, 3-OH), 8.09 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.35 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.4 (C-2), 136.1 (C-3), 176.2 (C-4), 156.2 (C-5), 97.6 (C-6), 165.0 (C-7), 92.2 (C-8), 160.5 (C-9), 104.2 (C-10), 121.7 (C-1'), 129.7 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 159.4 (C-4'), 56.1 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为鼠李柠檬素。

化合物 **9**: 黄色针晶 (甲醇), mp 275~277 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS m/z : 286 $[M]^+$ 。¹H-NMR

(500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 10.10 (1H, s, 4'-OH), 9.39 (1H, s, 3-OH), 8.03 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.5 (C-2), 135.5 (C-3), 175.8 (C-4), 156.1 (C-5), 98.1 (C-6), 163.8 (C-7), 93.3 (C-8), 160.5 (C-9), 102.9 (C-10), 121.7 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 159.1 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚。

化合物 **10**: 黄色针晶 (甲醇), mp 312~314 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS m/z : 302 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 9.58 (1H, s, 4'-OH), 9.40 (1H, s, 3-OH), 9.38 (1H, s, 3'-OH), 7.66 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.5 (C-2), 135.6 (C-3), 176.1 (C-4), 156.2 (C-5), 98.2 (C-6), 164.0 (C-7), 93.5 (C-8), 160.5 (C-9), 103.1 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.0 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素。

化合物 **11**: 黄色粉末, mp 261~262 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS m/z : 316 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.84 (1H, s, 7-OH), 9.45 (1H, s, 3'-OH), 9.40 (1H, s, 3-OH), 7.74 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.87 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.0 (C-2), 136.0 (C-3), 176.1 (C-4), 156.3 (C-5), 98.3 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6 (C-8), 160.8 (C-9), 103.2 (C-10), 122.3 (C-1'), 115.5 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.6 (C-4'), 112.0 (C-5'), 121.3 (C-6'), 55.9 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为桉柳素。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (丙酮), mp 285~287 °C。EI-MS m/z : 456 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 12.15 (1H, brs, COOH), 4.74, 4.61 (2H, s, H-29), 3.25 (1H, dd, J = 11.2, 4.8 Hz, H-3), 3.10 (1H, m, H-19), 1.67 (3H, s, H-30), 0.97, 0.94, 0.90, 0.80,

0.72 (5×3H, s, 23, 24, 25, 26, 27-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.7 (C-1), 27.6 (C-2), 79.0 (C-3), 39.1 (C-4), 55.4 (C-5), 18.4 (C-6), 34.3 (C-7), 40.7 (C-8), 50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 25.5 (C-12), 38.5 (C-13), 42.5 (C-14), 30.5 (C-15), 32.2 (C-16), 56.3 (C-17), 46.8 (C-18), 49.2 (C-19), 150.6 (C-20), 29.7 (C-21), 37.2 (C-22), 28.2 (C-23), 15.5 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.8 (C-27), 180.2 (C-28), 109.9 (C-29), 19.5 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为白桦脂酸。

化合物 **13**: 白色粉末, mp 245~247 °C。EI-MS m/z : 472 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 5.45 (1H, brs, H-12), 4.09 (1H, m, H-2), 3.40 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 2.61 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-18), 1.26, 1.18, 1.06, 1.03, 0.93 (5×3H, s, 23, 24, 25, 26, 27-CH₃), 0.97, 0.95 (2×3H, d, J = 5.5 Hz, 29, 30-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 47.9 (C-1), 68.4 (C-2), 83.6 (C-3), 39.5 (C-4), 55.8 (C-5), 18.9 (C-6), 33.4 (C-7), 39.8 (C-8), 48.0 (C-9), 38.1 (C-10), 23.7 (C-11), 125.5 (C-12), 139.2 (C-13), 42.5 (C-14), 28.6 (C-15), 24.7 (C-16), 47.9 (C-17), 53.3 (C-18), 39.6 (C-19), 39.2 (C-20), 31.0 (C-21), 37.4 (C-22), 29.5 (C-23), 17.5 (C-24), 17.4 (C-25), 17.2 (C-26), 23.8 (C-27), 179.9 (C-28), 16.9 (C-29), 21.3 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为 2 α , 3 β -二羟基-乌苏-12-烯-28-酸。

化合物 **14**: 白色针晶 (丙酮), mp 235~237 °C。EI-MS m/z : 468 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.18 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 4.50 (1H, t, J = 8.6 Hz, H-3), 2.05 (3H, s, COCH₃), 1.13 (3H, s, 27-CH₃), 0.97 (3H, s, 26-CH₃), 0.96 (3H, s, 25-CH₃), 0.88 (6 H, s, 23, 24-CH₃), 0.87 (6 H, s, 29, 30-CH₃), 0.83 (3H, s, 28-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.3 (C-1), 23.6 (C-2), 80.9 (C-3), 37.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.8 (C-8), 47.6 (C-9), 36.9 (C-10), 23.5 (C-11), 121.6 (C-12), 145.2 (C-13), 41.7 (C-14), 28.0 (C-15), 26.2 (C-16), 32.5 (C-17), 47.2 (C-18), 46.8 (C-19), 31.1 (C-20), 34.8 (C-21), 37.1 (C-22), 28.1 (C-23), 16.8 (C-24), 15.5 (C-25), 16.7 (C-26), 26.0 (C-27), 26.9 (C-28), 33.3 (C-29), 23.7 (C-30), 171.0 (CO-Ac), 21.3 (CH₃-Ac)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为 β -香树脂醇乙酸酯。

化合物 **15**: 白色片状晶体 (甲醇), mp 258~

260 °C。EI-MS m/z : 458 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.18 (1H, m, H-12), 4.10 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-23a), 4.05 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-23b), 3.82 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-2), 3.80 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-3), 1.07 (3H, s, 24- CH_3), 0.93 (3H, s, 25- CH_3), 0.75 (3H, s, 26- CH_3), 1.06 (3H, s, 27- CH_3), 0.83 (3H, s, 28- CH_3), 0.87 (3H, s, 29- CH_3), 0.96 (3H, s, 30- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.8 (C-1), 74.0 (C-2), 78.7 (C-3), 40.3 (C-4), 47.3 (C-5), 18.7 (C-6), 33.1 (C-7), 40.1 (C-8), 47.5 (C-9), 34.1 (C-10), 23.0 (C-11), 121.6 (C-12), 144.6 (C-13), 47.0 (C-14), 28.5 (C-15), 24.0 (C-16), 34.0 (C-17), 42.1 (C-18), 44.5 (C-19), 30.9 (C-20), 31.6 (C-21), 33.2 (C-22), 63.2 (C-23), 23.2 (C-24), 17.6 (C-25), 16.7 (C-26), 26.0 (C-27), 20.5 (C-28), 23.1 (C-29), 33.3 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为 12-齐墩果烯-2 α , 3 β , 23-三醇。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 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, 2004.
- [3] 梁秀坤, 郭庆梅, 周凤琴. 西河柳近十年生药学研究进展 [J]. 山东中医药大学学报, 2013, 37(1): 82-85.
- [4] 丁菲菲, 张晓静, 邓雁如. 杠柳毒苷体外抑制肝癌细胞和乳腺癌细胞增殖的实验研究 [J]. 药物评价研究, 2014, 37(1): 30-33.
- [5] 刘戈, 汪豪, 吴婷, 等. 菊科植物杏香兔耳风的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(4): 266-268.
- [6] Rao C P, Hanumaiah H, Vemuri V S S, *et al.* Flavonol 3-Glycosides from the leaves of *flemingia stricta* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 621-622.
- [7] Yu X X, Xiao Y, Xu Z J, *et al.* A New Diarylheptanoid from Barks of *Mangifera indica* [J]. *Chin Herb Med*, 2013, 5(4): 320-322.
- [8] 刘素娟, 张现涛, 王文明, 等. 水栀子化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 238-241.
- [9] 曹家庆, 孙淑伟, 陈欢, 等. 滇桂艾纳香黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(7): 782-784.
- [10] 段营辉, 戴毅, 高昊, 等. 草珊瑚的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 29-32.
- [11] 吕辉, 李茜, 仲婕, 等. 沙生蜡菊黄酮类成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(1): 11-13.
- [12] 曾红, 钱慧琴, 梁兆昌, 等. 云锦杜鹃枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3123-3126.
- [13] 李燕, 郭顺星, 王春兰, 等. 新疆雪莲黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(8): 575-577.
- [14] 张晓, 彭树林, 王明奎, 等. 聚花过路黄化学成分的研究 [J]. 药学报, 1999, 34(11): 835-838.
- [15] 李君丽, 黄豆豆, 原源, 等. 阔叶五层龙醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 274-277.
- [16] 薛培风, 尹婷, 梁鸿, 等. 翻白草化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(14): 1052-1054.
- [17] Ageta H, Arai Y. Pentacyclic triterpenoids isolated from *Polypodium niponicum* and *P. formosanum* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 1801-1802.
- [18] Fourie T G, Snyckers F O. A pentacyclic triterpene with anti-inflammatory and analgesic activity from roots of *Commiphora merkeri* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(5): 1129-1131.