

## 东北岩高兰中三萜类化学成分研究

赵明<sup>1</sup>, 黄淑蕾<sup>1</sup>, 徐阳宏<sup>1</sup>, 乌兰托娅<sup>2</sup>, 王丹<sup>1</sup>, 李军<sup>1</sup>, 王金兰<sup>1</sup>, 张树军<sup>1</sup>

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. 呼伦贝尔学院, 内蒙古 呼伦贝尔 021008

**摘要:** 目的 研究东北岩高兰 *Empetrum nigrum* var. *japonicum* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和高效液相色谱等分离手段, 对东北岩高兰甲醇提取物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 分离得到 12 个三萜类化合物, 分别鉴定为岩高兰三萜-3 $\beta$ ,21,22-三醇 (1)、21,22-二羟基岩高兰三萜-3-酮 (2)、21 $\beta$ -羟基岩高兰三萜-22(29)-烯-3-酮 (3)、乙酰表木栓醇 (4)、木栓酮 (5)、表木栓醇 (6)、木栓醇 (7)、岩高兰三萜-21-烯-3-酮 (8)、熊果醇 (9)、24-亚甲基环阿尔廷醇 (10)、 $\beta$ -香树脂醇 (11)、熊果酸 (12)。结论 化合物 1、2 为新化合物, 命名为岩高兰三醇 A 和岩高兰酮 B, 化合物 3~7、9~11 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 东北岩高兰; 三萜; 岩高兰三醇 A; 岩高兰酮 B; 21 $\beta$ -羟基岩高兰三萜-22(29)-烯-3-酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)01-0069-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.01.009

## Triterpenoids from *Empetrum nigrum* var. *japonicum*

ZHAO Ming<sup>1</sup>, HUANG Shu-lei<sup>1</sup>, XU Yang-hong<sup>1</sup>, WULAN Tuo-ya<sup>2</sup>, WANG Dan<sup>1</sup>, LI Jun<sup>1</sup>, WANG Jin-lan<sup>1</sup>, ZHANG Shu-jun<sup>1</sup>

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

2. Hulunbuir College, Hulunbuir 021008, China

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents of the whole herbs of *Empetrum nigrum* var. *japonicum*. **Methods** Compounds were isolated from *n*-hexane fraction in the methanol extract from the whole herbs of *E. nigrum* var. *japonicum* by silica gel column chromatography and HPLC. Their structures were identified by analysis on their spectral data. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as nigrum-3 $\beta$ ,21,22-triol (1), 21,22-dihydroxynigrum-3-one (2), 21 $\beta$ -hydroxynigrum-22(29)-en-3-one (3), acetyl epirfriedelanol (4), friedelin (5), epirfriedelanol (6), friedelanol (7), nigrum-21-en-3-one (8), uvaol (9), 24-methylenecycloartanol (10),  $\beta$ -amyrin (11), and ursonic acid (12). **Conclusion** Compounds 1—2 are new compounds named as nigrumtriol A and nigrumone B. Compounds 3—7 and 9—11 are isolated from the plants for the first time.

**Key words:** *Empetrum nigrum* L. var. *japonicum* K. Koch; triterpenoid; nigrumtriol A; nigrumone B; 21 $\beta$ -hydroxynigrum-22(29)-en-3-one

东北岩高兰 *Empetrum nigrum* L. var. *japonicum* K. Koch 为岩高兰科岩高兰属常绿匍匐状小灌木, 是岩高兰科在中国仅有的 1 个变种, 仅分布于中国的大兴安岭亚高山地带, 属药用珍稀植物<sup>[1]</sup>。东北岩高兰全株可入药, 具有补脾和胃、滋阴保肝、明目等功能, 用于治疗肚腹胀满和消化不良等症, 还可作茶饮, 具有助消化、提精神的养生功效<sup>[2-4]</sup>。关于东北岩高兰化学成分方面的研究和报道较少<sup>[5-7]</sup>。为合理开发与保护该药用资源, 明确其药效物质基础, 本实验对东北岩高兰甲醇提取液正己烷萃取物的化学成分进行了研究, 从中分离得到 12 个三萜类

化合物, 分别鉴定为岩高兰三萜-3 $\beta$ ,21,22-三醇 (nigrum-3 $\beta$ ,21,22-triol, 1)、21,22-二羟基岩高兰三萜-3-酮 (21,22-dihydroxynigrum-3-one, 2)、21 $\beta$ -羟基岩高兰三萜-22(29)-烯-3-酮 [21 $\beta$ -hydroxynigrum-22(29)-en-3-one, 3]、乙酰表木栓醇 (acetyl epirfriedelanol, 4)、木栓酮 (friedelin, 5)、表木栓醇 (epirfriedelanol, 6)、木栓醇 (friedelanol, 7)、岩高兰三萜-21-烯-3-酮 (nigrum-21-en-3-one, 8)、熊果醇 (uvaol, 9)、24-亚甲基环阿尔廷醇 (24-methylenecycloartanol, 10)、 $\beta$ -香树脂醇 ( $\beta$ -amyrin, 11)、熊果酸 (ursonic acid,

收稿日期: 2017-11-01

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目 (2017MS0212)

作者简介: 赵明, 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: qqhrzhaoming@163.com

12)。其中, 化合物 **1**、**2** 为新化合物, 命名为岩高兰三醇 **A** 和岩高兰酮 **B**; 化合物 **3**~**7**、**9**~**11** 为首次从该植物中分离得到。

### 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-600 MHz 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Water Xevo G2 Q-Tof MS (美国沃特斯公司), HITACHI L-7100 高压液相色谱仪 (日本日立公司), HITACHI L-3350 示差检测器, GL SCIRNCES Inc.; Inertsil PREP-ODS 不锈钢色谱柱 (250 mm×10 mm); 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产。

药材于 2013 年 8 月采集于内蒙古自治区根河市, 经齐齐哈尔大学裴世春教授鉴定为东北岩高兰 *Empetrum nigrum* L. var. *japonicum* K. Koch 地上部分, 标本 (YGL-201308) 收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

### 2 提取与分离

干燥的东北岩高兰全草 7.5 kg 粉碎后在室温用甲醇浸泡提取 4 次, 每次 3 d, 合并浸提液浓缩至小体积, 加水混悬, 依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取 4 次, 合并相同溶剂萃取液减压浓缩至恒定质量, 得到正己烷萃取物 384.2 g、醋酸乙酯萃取物 598.5 g、正丁醇萃取物 304.2 g。

取 80.0 g 正己烷萃取物, 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 8:2 (8.0 L)、5:5 (8.5 L)、0:1 (6.0 L) 洗脱, 得到 11 个组分 (F1~11)。其中 F8 (825.9 mg) 经反相 HPLC 色谱分离纯化分别得化合物 **1** (2.7 mg) 和 **2** (2.4 mg)。F4 (16.8 g) 经硅胶柱色谱及反相 HPLC 色谱分离纯化得化合物 **3** (4.8 mg)。F2 (22.1 g) 经硅胶柱色谱及反相 HPLC 色谱分离纯化分别得化合物 **4** (102.3 mg)、**5** (212.4 mg)、**6** (50.3 mg)、**7** (13.1 mg)、**8** (4.3 mg)。F3 (15.8 g) 经硅胶柱色谱及反相 HPLC 色谱分离纯化得化合物 **9** (10.3 mg)、**10** (5.7 mg)、**11** (5.3 mg)。F5 (3.0 g) 经硅胶柱色谱及反相 HPLC 色谱分离纯化得化合物 **12** (4.8 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), mp 92.3~93.1 °C,  $[\alpha]_D^{25} -10.0^\circ$  (c 0.02, CHCl<sub>3</sub>)。HR-EI-MS  $m/z$ : 462.406 7 (计算值 462.407 3) 确定其分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR 谱 (表 1) 中显示出 6 个单峰甲基  $\delta$  1.22, 1.17, 1.05, 1.03, 1.02 和 0.81, 以及 2 个双峰甲基  $\delta$

0.93 (d,  $J = 7.1$  Hz) 和 0.90 (d,  $J = 6.2$  Hz)。<sup>1</sup>H-NMR 谱中还显示 2 个连氧碳上的质子分别位于  $\delta$  3.75 (1H, brs) 和 3.35 (1H, dd,  $J = 4.8, 7.8$  Hz) 处。<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT 谱 (表 1) 显示该物质含有 30 个碳, 分别为 8 个甲基、10 个亚甲基、7 个次甲基和 5 个季碳。结合 <sup>1</sup>H- 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据, 提示该化合物为三萜类化合物。与东北岩高兰中已分离得到的 3 $\beta$ -羟基-21-烯-岩高兰三萜<sup>[5]</sup>的 NMR 数据比较, 结构非常相似。主要区别为 3 $\beta$ -羟基-21-烯-岩高兰三萜中侧链部分含有烯碳, 该化合物没有显示烯碳信号, 但位于  $\delta$  73.2 (s) 和 78.7 (d) 处增加 2 个连氧碳的信号, 提示该化合物的母核部分与 3 $\beta$ -羟基-21-烯-岩高兰三萜相同, 而侧链部分可能连有 2 个羟基。HMBC 谱中 (图 1), CH<sub>3</sub>-23 和 C-3、C-4、C-5 之间, CH<sub>3</sub>-24 和 C-4、C-5、C-6、C-10 之间, CH<sub>3</sub>-25 和 C-8、C-9、C-10、C-11 之间, CH<sub>3</sub>-26 和 C-8、C-13、C-14、C-15 之间, CH<sub>3</sub>-27 和 C-12、C-13、C-14、C-17 之间的 HMBC 相关性确定了这 5 个单峰甲基在母核上的位置。H-21 ( $\delta$  3.35) 和 C-19、C-20、C-22、C-29、C-30 之间, CH<sub>3</sub>-28 ( $\delta$  0.90) 和 C-17、C-18、C-19 之间的 HMBC 相关确定了侧链部分在 C-21 和 C-22 上连有 2 个羟基。

化合物的相对构型由 NOESY 谱图中相关性确定 (图 1)。化合物 **1** 的母核部分的 NOESY 相关性与 3 $\beta$ -羟基-21-烯-岩高兰三萜相似。根据 H-3 与 H-4、H-4 与 H-10、H-10 与 H-26、H-26 与 H-17 之间存在相关性, 表明 H-3、H-4、H-10、CH<sub>3</sub>-26、H-17 为  $\alpha$  型。H-23 与 H-24、H-24 与 H-25、H-25 与 H-8、H-8 与 H-27 有相关性, 证明 CH<sub>3</sub>-23、H-24、CH<sub>3</sub>-25、H-8、CH<sub>3</sub>-27 为  $\beta$  型。因此, 化合物 **1** 鉴定为岩高兰三萜-3 $\beta$ ,21,22-三醇, 并命名为岩高兰三醇 **A**。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇)。mp 103.1~104.8 °C,  $[\alpha]_D^{25} -9.4^\circ$  (c 0.04, CHCl<sub>3</sub>)。HR-EI-MS  $m/z$ : 460.391 2 (计算值 460.391 6) 确定其分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (表 1) 谱中显示 6 个单峰甲基  $\delta$  0.84, 1.06, 1.11, 0.80, 1.22 和 1.17, 以及 2 个双峰甲基  $\delta$  0.90 (d,  $J = 6.3$  Hz) 和 0.89 (d,  $J = 6.7$  Hz), 还有 1 个连氧碳上的质子位于  $\delta$  3.35 (1H, dd,  $J = 7.8, 4.2$  Hz) 处。<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT 谱 (表 1) 显示该物质含有 30 个碳, 包括 1 个羰基碳  $\delta$  213.2 (s) 和 2 个连氧碳的信号  $\delta$  78.7 (d), 73.2 (s)。与化合物 **1** 的 NMR 数据对比发现两者谱图数据相似, 主要区别是化合物 **1** 的 C-3 信号消失, 而在化合物 **2** 被 1 个

表 1 化合物 1 和 2 的 NMR (CDCl<sub>3</sub>) 数据  
Table 1 NMR data of compounds 1 and 2 in CDCl<sub>3</sub>

| 碳位 | 1          |                                  | 2          |                                  |
|----|------------|----------------------------------|------------|----------------------------------|
|    | $\delta_C$ | $\delta_H$                       | $\delta_C$ | $\delta_H$                       |
| 1  | 17.9, t    | 1.65 (1H, m), 1.57 (1H, m)       | 24.0, t    | 2.12 (1H, m), 1.71 (1H, m)       |
| 2  | 35.9, t    | 1.91 (1H, m), 1.38 (1H, m)       | 42.2, t    | 2.44 (1H, m), 2.30 (1H, m)       |
| 3  | 72.9, d    | 3.75 (1H, brs)                   | 213.2, s   |                                  |
| 4  | 49.7, d    | 1.30 (1H, brs)                   | 58.5, d    | 2.25 (1H, q, $J = 6.5$ Hz)       |
| 5  | 37.0, s    |                                  | 40.5, s    |                                  |
| 6  | 36.2, t    | 1.39 (1H, m), 1.24 (1H, m)       | 35.1, t    | 1.74 (1H, m), 1.40 (1H, m)       |
| 7  | 19.1, t    | 1.89 (1H, m), 1.42 (1H, m)       | 20.0, t    | 1.73 (1H, m), 1.36 (1H, m)       |
| 8  | 45.8, d    | 1.66 (1H, d, $J = 7.1$ Hz)       | 45.2, d    | 1.70 (1H, m)                     |
| 9  | 35.6, s    |                                  | 35.8, s    |                                  |
| 10 | 50.6, d    | 1.60 (1H, m)                     | 49.3, d    | 2.00 (1H, m)                     |
| 11 | 34.3, t    | 1.97 (1H, m), 1.32 (1H, m)       | 34.6, t    | 1.96 (1H, m), 1.40 (1H, m)       |
| 12 | 31.1, t    | 1.59 (1H, m), 1.48 (1H, m)       | 31.1, t    | 1.59 (1H, m), 1.48 (1H, m)       |
| 13 | 45.0, s    |                                  | 45.8, s    |                                  |
| 14 | 50.8, s    |                                  | 50.5, s    |                                  |
| 15 | 35.4, t    | 1.92 (1H, m), 1.29 (1H, m)       | 36.1, t    | 1.27 (1H, m), 1.24 (1H, m)       |
| 16 | 27.9, t    | 1.87 (1H, m), 1.25 (1H, m)       | 27.9, t    | 1.84 (1H, m), 1.26 (1H, m)       |
| 17 | 50.7, d    | 1.29 (1H, m)                     | 50.8, d    | 1.66 (1H, m)                     |
| 18 | 36.1, d    | 1.30 (1H, m)                     | 36.2, d    | 1.42 (1H, m)                     |
| 19 | 33.2, t    | 0.97 (1H, m), 0.98 (1H, m)       | 33.2, t    | 1.38 (1H, m), 1.04 (1H, m)       |
| 20 | 28.5, t    | 1.39 (1H, m), 1.41 (1H, m)       | 28.5, t    | 2.02 (1H, m), 1.83 (1H, m)       |
| 21 | 78.7, d    | 3.35 (1H, dd, $J = 4.8, 7.8$ Hz) | 78.7, d    | 3.35 (1H, dd, $J = 7.8, 4.2$ Hz) |
| 22 | 73.2, s    |                                  | 73.2, s    |                                  |
| 23 | 11.5, q    | 0.93 (3H, d, $J = 7.1$ Hz)       | 6.9, q     | 0.90 (3H, d, $J = 6.6$ Hz)       |
| 24 | 16.5, q    | 1.05 (3H, s)                     | 15.6, q    | 0.80 (3H, s)                     |
| 25 | 29.1, q    | 1.02 (3H, s)                     | 28.9, q    | 1.06 (3H, s)                     |
| 26 | 22.5, q    | 1.03 (3H, s)                     | 22.7, q    | 1.11 (3H, s)                     |
| 27 | 15.4, q    | 0.81 (3H, s)                     | 15.6, q    | 0.84 (3H, s)                     |
| 28 | 18.5, q    | 0.90 (3H, d, $J = 6.2$ Hz)       | 18.5, q    | 0.89 (3H, d, $J = 6.7$ Hz)       |
| 29 | 26.6, q    | 1.22 (3H, s)                     | 26.6, q    | 1.22 (3H, s)                     |
| 30 | 23.3, q    | 1.17 (3H, s)                     | 23.3, q    | 1.17 (3H, s)                     |

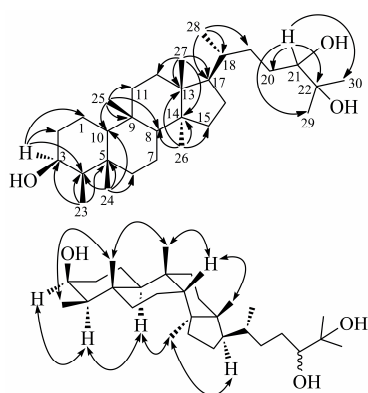


图 1 化合物 1 主要的 HMBC 和 NOESY 相关  
Fig. 1 Key HMBC and NOESY correlations of compound 1

羰基碳信号取代, 并发现相邻碳信号发生不同程度的位移。提示该化合物也为岩高兰三萜类化合物。HMBC 谱(图 2)中, 根据 CH<sub>3</sub>-23 ( $\delta$  0.90) 和 C-3、C-4、C-5 之间, CH<sub>3</sub>-24 ( $\delta$  0.84) 和 C-4、C-5、C-6、C-10 之间, CH<sub>3</sub>-25 ( $\delta$  1.06) 和 C-8、C-9、C-10、C-11 之间, CH<sub>3</sub>-26 ( $\delta$  1.11) 和 C-8、C-13、C-14、C-15 之间, CH<sub>3</sub>-27 ( $\delta$  0.80) 和 C-12、C-13、C-14、C-17 之间的 HMBC 关系确定了这 5 个单峰甲基在母核上的位置。H-21 ( $\delta$  3.35) 和 C-19、C-20、C-2、C-29、C-30 之间, CH<sub>3</sub>-28 ( $\delta$  0.89) 和 C-17、C-18、C-19 之间的 HMBC 关系确定侧链取代基的位置。化合物 2 的 NOESY (图 2) 与化合物 1 的除 C-3 位

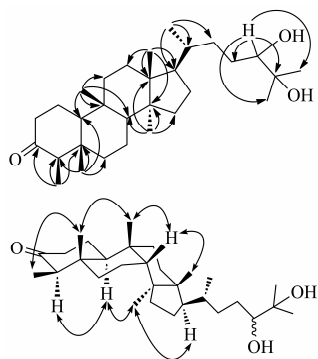


图2 化合物2主要的HMBC和NOESY相关

Fig. 2 Key HMBC and NOESY correlations of compound 2

外完全一致,说明立体化学并未改变。因此,鉴定化合物2为21,22-二羟基岩高兰三萜-3-酮,命名为岩高兰酮B。

化合物3:白色粉末(甲醇), mp 133.4~134.9 °C, ESI-MS  $m/z$ : 442  $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.94 (1H, brs, H-29a), 4.84 (1H, brs, H-29b), 4.03 (1H, t,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 1.72 (3H, s, H-30), 1.10 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-28), 0.87 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-23), 0.83 (3H, s, H-24), 0.79 (3H, s, H-27);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 24.0 (C-1), 42.2 (C-2), 213.3 (C-3), 58.5 (C-4), 40.6 (C-5), 35.1 (C-6), 20.0 (C-7), 45.2 (C-8), 35.8 (C-9), 49.2 (C-10), 34.6 (C-11), 31.1 (C-12), 45.8 (C-13), 50.3 (C-14), 36.1 (C-15), 27.8 (C-16), 50.5 (C-17), 36.2 (C-18), 32.0 (C-19), 31.6 (C-20), 76.4 (C-21), 147.7 (C-22), 6.9 (C-23), 15.6 (C-24), 28.9 (C-25), 22.7 (C-26), 15.6 (C-27), 18.7 (C-28), 111.0 (C-29), 17.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>,故鉴定化合物3为21 $\beta$ -羟基岩高兰三萜-22(29)-烯-3-酮。

化合物4:无色片状结晶(醋酸乙酯), mp 282.2~284.0 °C, ESI-MS  $m/z$ : 470  $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.90 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-3)  $\delta$ : 2.05 (3H, s, -OAc), 1.18 (3H, s, H-28), 1.01 (3H, s, H-27), 1.00 (6H, s, H-29, 30), 0.95 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-24), 0.82 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-23);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 16.3 (C-1), 32.8 (C-2), 74.6 (C-3), 48.1 (C-4), 36.1 (C-5), 41.7 (C-6), 17.7 (C-7), 53.2 (C-8), 37.9 (C-9), 61.0 (C-10), 35.6 (C-11), 30.6 (C-12), 38.4 (C-13), 39.3 (C-14), 32.2 (C-15), 36.1 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.4 (C-19), 28.2 (C-20), 32.3 (C-21), 39.7

(C-22), 11.3 (C-23), 15.8 (C-24), 18.3 (C-25), 18.7 (C-26), 20.1 (C-27), 31.8 (C-28), 35.0 (C-29), 32.1 (C-30), 170.9 (OCOCH<sub>3</sub>), 21.4 (OCOCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>,故鉴定化合物4为乙酰表木栓醇。

化合物5:无色针晶(醋酸乙酯), mp 265.1~267.6 °C, ESI-MS  $m/z$ : 426  $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.38 (1H, m, H-2a), 2.30 (1H, m, H-2b), 2.24 (1H, m, H-4), 1.18 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-29), 1.01 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.73 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 22.3 (C-1), 41.6 (C-2), 213.3 (C-3), 58.2 (C-4), 42.2 (C-5), 41.3 (C-6), 18.3 (C-7), 53.1 (C-8), 37.5 (C-9), 59.5 (C-10), 35.6 (C-11), 30.5 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.8 (C-15), 36.0 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.4 (C-19), 28.2 (C-20), 32.4 (C-21), 39.3 (C-22), 6.8 (C-23), 14.7 (C-24), 18.0 (C-25), 20.3 (C-26), 18.7 (C-27), 32.1 (C-28), 31.8 (C-29), 35.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>,故鉴定化合物5为木栓酮。

化合物6:无色片状结晶(甲醇), mp 267.5~270.8 °C, ESI-MS  $m/z$ : 428  $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.73 (1H, brs, H-3), 0.86 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-23), 0.94 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, s, H-30), 0.99 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, s, H-28);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 16.4 (C-1), 35.2 (C-2), 72.8 (C-3), 49.2 (C-4), 37.8 (C-5), 41.7 (C-6), 17.6 (C-7), 53.2 (C-8), 37.1 (C-9), 61.4 (C-10), 35.3 (C-11), 30.7 (C-12), 38.4 (C-13), 39.7 (C-14), 32.3 (C-15), 36.1 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.6 (C-19), 28.2 (C-20), 32.8 (C-21), 39.3 (C-22), 11.6 (C-23), 15.8 (C-24), 18.3 (C-25), 18.7 (C-26), 20.1 (C-27), 31.8 (C-28), 35.0 (C-29), 32.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[11-12]</sup>,故鉴定化合物6为表木栓醇。

化合物7:无色菱形结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 287.3~289.6 °C, ESI-MS  $m/z$ : 428  $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.34 (1H, td,  $J = 10.8$ , 4.8 Hz, H-3), 0.77 (3H, s, H-24), 0.81 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-23), 0.94 (3H, s, H-30), 0.99 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-26), 1.01 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, s, H-28);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 19.6 (C-1), 36.7 (C-2), 72.2 (C-3), 53.0

(C-4), 38.1 (C-5), 41.4 (C-6), 17.8 (C-7), 53.2 (C-8), 37.0 (C-9), 60.1 (C-10), 35.5 (C-11), 30.6 (C-12), 38.3 (C-13), 39.7 (C-14), 32.4 (C-15), 36.1 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.3 (C-19), 28.2 (C-20), 32.8 (C-21), 39.3 (C-22), 9.9 (C-23), 14.6 (C-24), 18.2 (C-25), 18.7 (C-26), 20.2 (C-27), 31.8 (C-28), 35.0 (C-29), 32.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为木栓醇。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 426  $[M]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.10 (1H, m, H-21), 0.79 (3H, s, H-24), 0.83 (3H, s, H-27), 0.89 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-23), 0.90 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-28), 1.05 (3H, s, H-25), 1.10 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-30), 1.68 (3H, s, H-29); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 24.0 (C-1), 42.2 (C-2), 213.2 (C-3), 58.5 (C-4), 40.5 (C-5), 35.2 (C-6), 20.0 (C-7), 45.2 (C-8), 35.8 (C-9), 49.2 (C-10), 34.6 (C-11), 31.1 (C-12), 45.8 (C-13), 50.5 (C-14), 36.1 (C-15), 27.8 (C-16), 50.6 (C-17), 36.1 (C-18), 36.5 (C-19), 25.0 (C-20), 125.2 (C-21), 131.0 (C-22), 6.9 (C-23), 15.6 (C-24), 28.9 (C-25), 22.7 (C-26), 15.6 (C-27), 18.6 (C-28), 25.7 (C-29), 17.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为岩高兰三萜-21-烯-3-酮。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 442  $[M]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.13 (1H, t,  $J$  = 3.6 Hz, H-12), 3.53 (1H, d,  $J$  = 11.2 Hz, H-28a), 3.23 (1H, dd,  $J$  = 11.3, 4.9 Hz, H-3), 3.21 (1H, d,  $J$  = 11.2 Hz, H-28b), 1.11 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, d,  $J$  = 6.1 Hz, H-30), 0.82 (3H, d,  $J$  = 5.9 Hz, H-29), 0.80 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 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<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为熊果醇。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 440  $[M]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.34 (1H, d,  $J$  = 4.0 Hz, H-19a), 0.55 (1H, d,  $J$  = 4.0 Hz, H-19b), 0.81 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-28), 0.90 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz,

H-21), 0.97 (6H, s, H-18, 29), 1.01 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, H-27), 1.02 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, H-26), 3.27 (1H, dd,  $J$  = 4.8, 9.0 Hz, H-3), 4.68 (1H, brs, H-31a), 4.73 (1H, brs, H-31b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 32.0 (C-1), 30.4 (C-2), 78.9 (C-3), 40.5 (C-4), 47.2 (C-5), 21.2 (C-6), 28.2 (C-7), 48.2 (C-8), 20.0 (C-9), 26.0 (C-10), 26.1 (C-11), 35.6 (C-12), 45.4 (C-13), 48.8 (C-14), 33.0 (C-15), 26.5 (C-16), 52.3 (C-17), 18.1 (C-18), 29.9 (C-19), 36.2 (C-20), 18.4 (C-21), 35.0 (C-22), 31.4 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 19.4 (C-28), 25.5 (C-29), 14.1 (C-30), 106.0 (C-31)。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 24-亚甲基环阿尔廷醇。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 426  $[M]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.18 (1H, t,  $J$  = 3.5 Hz, H-12), 3.21 (1H, dd,  $J$  = 11.0, 4.7 Hz, H-3), 1.11 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-25), 0.87 (6H, s, H-29, 30), 0.83 (3H, s, H-28), 0.79 (3H, s, H-23); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.6 (C-1), 27.2 (C-2), 79.1 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 32.6 (C-7), 39.8 (C-8), 47.6 (C-9), 37.0 (C-10), 23.4 (C-11), 121.6 (C-12), 145.1 (C-13), 41.7 (C-14), 26.1 (C-15), 26.8 (C-16), 32.6 (C-17), 47.2 (C-18), 46.8 (C-19), 31.1 (C-20), 34.7 (C-21), 37.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 26.0 (C-27), 28.4 (C-28), 33.3 (C-29), 23.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为  $\beta$ -香树脂醇。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 456  $[M]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.32 (1H, t,  $J$  = 3.7 Hz, H-12), 3.22 (1H, dd,  $J$  = 11.1, 4.8 Hz, H-3), 1.08 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, d,  $J$  = 6.1 Hz, H-30), 0.93 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-29), 0.79 (3H, s, H-24), 0.77 (3H, s, H-26); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.6 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 33.0 (C-7), 39.5 (C-8), 47.5 (C-9), 37.0 (C-10), 23.3 (C-11), 125.9 (C-12), 137.9 (C-13), 42.0 (C-14), 28.0 (C-15), 24.2 (C-16), 47.9 (C-17), 52.7 (C-18), 37.1 (C-19), 38.8 (C-20), 36.7 (C-22), 30.6 (C-21), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.5 (C-25), 17.1 (C-26), 23.6 (C-27), 180.1 (C-28), 17.0 (C-29), 21.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为熊果酸。

## 参考文献

- [1] 任玉昌, 张桂表. 我国珍稀植物——东北岩高兰 [J]. 中国野生植物, 1991(1): 32-33.
- [2] 陈 辉. 东北岩高兰的分布及保护利用价值 [J]. 内蒙古林业调查设计, 2011, 34(6): 120-121.
- [3] 尹 君, 崔克城, 刘景贵, 等. 亚洲岩高兰的利用价值 [J]. 特种经济动植物, 2002, 5(1): 23.
- [4] 李瑞明, 王振月, 康毅华, 等. 岩高兰生药学研究 [J]. 中南药学, 2005, 3(3): 175-177.
- [5] 张玉莲, 梅任强, 刘 熙, 等. 东北岩高兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(16): 2293-2298.
- [6] 王谦博, 郑成琳, 金司阳, 等. 东北岩高兰醋酸乙酯部位化学成分及其对大鼠酒精性脂肪肝作用研究 [J]. 中草药, 2016, 47(18): 3164-3168.
- [7] 赵 明, 黄淑蕾, 王 丹, 等. 东北岩高兰中查耳酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(24): 4318-4321.
- [8] Feng C, Li X M, Ji N Y, *et al.* Triterpenoids from the mangrove plant *Hibiscus tiliaceus* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(5): 850-855.
- [9] 卓 敏, 吕 寒, 任如冰, 等. 红凤菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(1): 30-32.
- [10] 陆亚男, 徐 仁, 柴兴云, 等. 薊苳的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1624-1626.
- [11] 郑黎花, 郝小江, 苑春茂, 等. 羊耳菊化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(4): 672-678.
- [12] Joseph W L, Kristin L M, Janet L K. Isolating friedelin from cork and reducing it to friedelinol and epifriedelinol-A project involving NMR spectrometry and molecular modeling [J]. *J Chem Ed*, 2001, 78(4): 535-538.
- [13] 袁久志, 孙启时. 麻栎叶的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 1999, 16(1): 60-62.
- [14] Catherine T, Angle R, Eckhard W, *et al.* A new skeletal triterpenoid isolated from *Empetrum nigrum* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1995, 36(36): 6559-6562.
- [15] 赵 明, 陈丽杰, 裴世春, 等. 细叶杜香化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2014, 45(11): 1532-1535.
- [16] 浮光苗, 余伯阳, 朱丹妮. 月腺大戟化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(4): 377-379.
- [17] 王金兰, 王 丹, 李 军, 等. 中华苦蕒菜中的新三萜 [J]. 中草药, 2015, 46(22): 3304-3309.
- [18] 丁秀娟, 陈 重, 李 夏, 等. 白头翁化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(12): 1952-1954.