

小花清风藤化学成分的研究

陈 艳^{1,2}, 黄 滔², 苑春茂², 顾 玮², 郝小江², 黄烈军², 穆淑珍², 张建新^{2*}

1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025

2. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002

摘要: 目的 研究小花清风藤 *Sabia parviflora* 茎叶的化学成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20、反相硅胶、MCI 等柱色谱以及半制备高效液相色谱等多种色谱技术进行分离纯化, 运用 NMR、MS 等波谱学方法以及结合文献数据鉴定化合物结构。结果 从小花清风藤茎叶的石油醚萃取部位分离得到 14 个化合物, 包括 7 个五环三萜类化合物, 4 个生物碱类化合物, 3 个其他类化合物; 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、木栓酮 (2)、(20S)-3-oxo-20-hydroxytaraxastane (3)、9-蒽酮 (4)、*N*-formyldehydroanonain (5)、桦木酸 (6)、dehydroformouregine (7)、棕榈酸 (8)、20-hydroxy-lupan-3-one (9)、3-氧代齐墩果酸 (10)、古柯三萜二醇 (11)、桦木酸甲酯 (12)、*N*-formyl-anonain (Z) (13)、*N*-formyl-*O*-methylisopiline (14)。结论 化合物 3~10、12~14 为首次从该植物以及该属植物中得到, 首次报道了化合物 5、7、14 的 ¹³C-NMR 谱归属。

关键词: 小花清风藤; 五环三萜; 生物碱; 木栓酮; 3-氧代齐墩果酸; 桦木酸甲酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)21-3146-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.21.003

Chemical constituents of *Sabia parviflora*

CHEN Yan^{1, 2}, HUANG Tao², YUAN Chun-mao², GU Wei², HAO Xiao-jiang², HUANG Lie-jun², MU Shu-zhen², ZHANG Jian-xin²

1. Institute of Chemistry and Chemical Engineering in Guizhou University, Guiyang 550025, China

2. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Product of Guizhou Province and Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the stems and leaves of *Sabia parviflora*. **Methods** Column chromatographies over silica gel, Sephadex LH-20, reverse phase C₁₈, MCI, and semi-preparative HPLC were used repeatedly for separation and purification of chemical constituents, and their structures were identified by NMR and MS spectra data with those reported in literature. **Results** Fourteen compounds were obtained from the petroleum ether extract of *S. parviflora*, and identified as β -sitosterol (1), mominine (2), (20S)-3-oxo-20-hydroxytaraxastane (3), fluoren-9-one (4), *N*-formyldehydroanonain (5), betulinic acid (6), dehydroformouregine (7), palmitic acid (8), 20-hydroxy-lupan-3-one (9), 3-oxooleanolic acid (10), erythrodilol (11), methyl betulinate (12), *N*-formyl-anonain (Z) (13), and *N*-formyl-*O*-methylisopiline (14). **Conclusion** Among the 14 compounds, there are seven pentacyclic triterpenes, four alkaloids, and three other compounds; compounds 3—10 and 12—14 are isolated from this plant and the plants of *Sabia* Colebr. for the first time, and the ¹³C-NMR spectral assignments of compounds 5, 7, and 14 are reported for the first time.

Key words: *Sabia parviflora* Wall. ex Roxb.; pentacyclic triterpenes; alkaloids; mominine; 3-oxooleanolic acid; methyl betulinate

小花清风藤 *Sabia parviflora* Wall. ex Roxb. 为清风藤科清风藤属藤本植物, 主要分布于云南、广西、贵州等地^[1]。贵州产小花清风藤为布依族、苗族的民间药, 主要分布在贵州的兴义市、安龙县、册亨县、望谟县等地^[2], 其根茎、叶均可入药, 有

祛风除湿、消炎止痛的作用, 治疗甲型和乙型病毒性肝炎疗效显著, 且副作用小^[3], 民间俗称为“小黄药”“黄肿药”“黄眼药”等^[4]。刘易蓉等^[5]发现小花清风藤提取物能降低四氯化碳、扑热息痛诱导的肝损伤模型小鼠血清中丙氨酸转氨酶、天冬氨

收稿日期: 2015-07-18

基金项目: 贵州省中药现代化科技产业研究开发专项项目 (黔科合 SY 字[2014]3081-1 号)

作者简介: 陈 艳 (1990—), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为药物分析。Tel: 15285116908 E-mail: cy905175993@163.com

*通信作者 张建新, 男, 研究员, 硕士生导师, 主要从事核磁共振应用研究。Tel: (0851)83876937 E-mail: zjx620@126.com

酸转氨酶的活性,具有保肝作用。小花清风藤在临床上主要用于抗炎、止血,治疗风湿骨痛、跌打损伤、病毒性肝炎等^[3,6]。根据文献报道,小花清风藤的主要化学成分为生物碱类、五环三萜类和其他类^[7-12]。为了进一步探讨小花清风藤的有效成分,本实验对其茎叶部分进行了化学成分研究,从中分离鉴定了14个化合物,包括7个五环三萜类化合物:木栓酮(mominine, **2**)、(20*S*)-3-oxo-20-hydroxy-ltaraxastane(**3**)、桦木酸(betulinic acid, **6**)、20-hydroxy-lupan-3-one(**9**)、3-氧化齐墩果酸(3-oxooleanolic acid, **10**)、古柯三萜二醇(erythrodilol, **11**)、桦木酸甲酯(methyl betulinate, **12**);4个生物碱类化合物:*N*-formyl-dehydroanonain(**5**)、dehydroformouregine(**7**)、*N*-formyl-annonain(**Z**)(**13**)、*N*-formyl-*O*-methylisopiline(**14**);3个其他类化合物: β -谷甾醇(β -sitosterol, **1**)、9-芴酮(flouren-9-one, **4**)、棕榈酸(palmitic acid, **8**)。其中,化合物**3**~**10**、**12**~**14**为首次从该植物以及该属植物中得到,首次报道了化合物**5**、**7**、**14**的¹³C-NMR谱归属。

1 仪器与材料

INOVA-400 MHz及500 MHz核磁共振谱仪;安捷伦5973型EI-MS质谱仪;惠普LC-MSD型ESI-MS高效液相色谱-质谱联用仪;Waters 600型半制备型高效液相色谱仪和Waters 2489型检测器, SunFireTM-C₁₈(150 mm×10 mm, 10 μ m)色谱柱和Kromasil-C₁₈(250 mm×10 mm, 5 μ m)柱;柱色谱硅胶、薄层色谱预制板用硅胶GF₂₅₄(0.20~0.25 mm)均为青岛海洋化工有限公司产品;柱色谱用反相硅胶RP₁₈(40~60 μ m)为Merck公司产品;MCI(75~150 μ m)柱色谱材料为Mitsubishi Chemical公司(日本东京)产品;Sephadex LH-20葡聚糖凝胶(40~70 μ m)为Amersham Biosciences AB公司产品(Uppsala, 瑞典);所用试剂均为分析纯或色谱纯。

样本采自贵州省兴义市心意药业公司,由贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室顾玮博士鉴定为小花清风藤 *Sabia parviflora* Wall. ex Roxb. 茎叶部分。标本(No.SP-1)保存在贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室。

2 提取与分离

小花清风藤茎叶(18 kg)粉碎后用90%工业甲醇加热回流提取(4、4、3 h),提取液合并后减压浓缩至无醇味,加少量水稀释,依次用等体积石油

醚、醋酸乙酯萃取5次,回收溶剂,得石油醚萃取部分150 g、醋酸乙酯萃取部分322 g。石油醚部分用硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(1:0→0:1)梯度洗脱, TLC检查合并得10个部分Fr. 1~10。Fr. 3经过正相硅胶色谱柱石油醚-醋酸乙酯(100:1→1:0)梯度洗脱得4个部分, Fr.3-4先后经Sephadex LH-20凝胶柱、硅胶色谱柱得到7个部分, Fr.3-4-4和Fr.3-4-5析出白色针状晶体,得化合物**2**(15 mg); Fr. 3-4-6用HPLC(C₁₈, 150 mm×10 mm, 10 μ m)分离纯化得化合物**4**(11 mg); Fr. 5析出白色针状晶体,经重结晶得化合物**1**(1.19 g),再经MCI(甲醇-水)梯度洗脱得6个部分, Fr. 5-3析出无色针状晶体得化合物**8**(100 mg), Fr. 5-4先后经Sephadex LH-20凝胶柱、硅胶色谱柱分离得到化合物**12**(61 mg); Fr. 6经硅胶柱色谱石油醚-醋酸乙酯(20:1)得3个部分, Fr. 6-2析出无色块晶,得化合物**3**(45 mg), Fr. 6-3反复经凝胶柱,硅胶色谱柱,薄层制备色谱得化合物**5**(38 mg)、**7**(18 mg)、**9**(10 mg); Fr. 7经MCI(甲醇-水)梯度洗脱得2个部分, Fr. 7-1、Fr. 7-2反复经硅胶柱色谱得化合物**6**(9 mg)、**10**(6 mg)、**11**(10 mg); Fr. 8经凝胶柱,硅胶色谱柱, HPLC分离得到化合物**13**(20 mg)、**14**(60 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色针晶(石油醚-醋酸乙酯),分子式C₂₉H₅₀O, mp 138~140 °C, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 445 (OH), 2 933, 1 651, 1 459, 1 380, 1 058。EI-MS *m/z*: 414 ([M]⁺, 55), 396 (30), 381 (35), 329 (30), 303 (40), 233 (65), 259 (50), 43 (100)。其与对照品对照, R_f值相同,且混合熔点不下降,故鉴定化合物**1**为 β -谷甾醇。

化合物**2**:无色针晶(氯仿-甲醇),分子式为C₃₀H₅₀O。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 0.72 (3H, s, CH₃), 0.87 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-23), 0.95 (3H, s, CH₃), 1.00 (3H, s, CH₃), 1.05 (3H, s, CH₃), 1.18 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 213.5 (C-3), 59.6 (C-10), 58.4 (C-4), 53.2 (C-8), 42.9 (C-18), 42.3 (C-5), 41.7 (C-2), 41.4 (C-6), 39.8 (C-13), 39.4 (C-22), 38.4 (C-14), 37.6 (C-9), 36.1 (C-16), 35.7 (C-11), 35.5 (C-19), 35.2 (C-29), 32.9 (C-21), 32.5 (C-15), 32.2 (C-28), 31.9 (C-30), 30.6 (C-12), 30.1 (C-17), 28.3 (C-20), 22.4 (C-1), 20.4 (C-26), 18.8 (C-27), 18.4 (C-7), 18.1 (C-25), 14.8 (C-24), 7.0

(C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **2** 为木栓酮。

化合物 **3**: 无色块晶 (氯仿-甲醇), 分子式 $C_{30}H_{50}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.83 (3H, s, 28-CH₃), 0.93 (3H, s, 25-CH₃), 0.95 (3H, s, 27-CH₃), 1.02 (3H, s, 24-CH₃), 1.06 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, 29-CH₃), 1.07 (3H, s, 23-CH₃), 1.08 (3H, s, 26-CH₃), 1.18 (3H, s, 30-CH₃), 2.44 (2H, m, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 218.5 (C-3), 73.7 (C-20), 54.8 (C-5), 49.1 (C-9), 47.5 (C-18), 47.4 (C-4), 43.3 (C-14), 41.4 (C-8), 39.6 (C-1), 39.2 (C-13), 38.9 (C-19), 38.2 (C-16), 37.8 (C-22), 36.8 (C-10), 35.6 (C-21), 35.3 (C-17), 34.3 (C-2), 33.9 (C-7), 30.4 (C-30), 29.5 (C-15), 26.9 (C-23), 26.7 (C-12), 22.2 (C-11), 21.2 (C-24), 19.8 (C-6), 18.1 (C-29), 17.9 (C-28), 16.3 (C-26), 16.2 (C-25), 14.8 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **3** 为 (20*S*)-3-oxo-20-hydroxytaraxastane。

化合物 **4**: 黄色晶体 (丙酮), 分子式 $C_{13}H_8O$ 。EI-MS m/z : 180, 152, 126, 98, 87, 76, 63, 50, 39。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.28 (2H, td, $J = 7.4$, 1.2 Hz, H-2), 7.47 (2H, td, $J = 7.4$, 1.2 Hz, H-3), 7.51

(2H, $J = 7.4$ Hz, H-1), 7.64 (2H, $J = 7.4$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 194.1 (C-9), 144.5 (C-10), 134.8 (C-3), 134.2 (C-11), 129.2 (C-2), 124.4 (C-4), 120.4 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 结合 HSQC、HMBC 谱鉴定化合物 **4** 为 9-蒎酮。

化合物 **5**: 无色晶体 (氯仿-甲醇), 分子式 $C_{18}H_{13}NO_3$ 。ESI-MS m/z : 292 $[M+H]^+$, 314 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.00 (1H, m, H-11), 8.91 (1H, s, NCHO), 7.78 (1H, m, H-8), 7.57 (2H, m, H-9, 10), 7.23 (1H, s, H-7), 7.05 (1H, s, H-3), 6.27 (2H, s, OCH₂O), 4.14 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-5), 3.20 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4)。其 ^{13}C -NMR 和 HMBC 谱图数据见表 1, 以上数据与文献对照基本一致^[16], 鉴定化合物 **5** 为 *N*-formyldehydroanoinan。

化合物 **6**: 无色细针状结晶 (氯仿), 分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.75, 0.82, 0.94, 0.95, 0.97, 1.69 (各 3H, s, 6 $\times$ CH₃), 4.60 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29a), 4.73 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29b); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.2 (C-28), 150.7 (C-20), 109.4 (C-29), 78.8 (C-3), 56.2 (C-17), 55.3 (C-5), 50.5 (C-9), 49.2 (C-19), 47.0 (C-18), 42.4 (C-14), 40.6 (C-8), 38.8 (C-4), 38.7 (C-1), 38.2

表 1 4 个生物碱的 ^{13}C -NMR 数据 (125/100 MHz, $CDCl_3/CD_3COCD_3$)

Table 1 ^{13}C -NMR data of four alkaloids (125/100 MHz, $CDCl_3/CD_3COCD_3$)

碳位	5		7		13		14	
	δ_C	HMBC	δ_C	HMBC	δ_C	δ_C	HMBC	
1	142.6		152.3		143.2	151.6		
2	146.2		147.8		147.2	146.6		
3	109.1	1, 2, 4, 3a	150.5		107.6	151.6		
3a	126.7		121.5		126.7	124.2		
4	30.4	3, 3a, 5, 11c	24.5	3, 3a, 5	31.1	25.1	3, 3a, 5, 11c	
5	38.8	3a, 4, 6a, NCHO	38.1	3a, 4, 6a, NCHO	42.3	41.7	3a, 4, 6a, NCHO	
6a	133.6		133.9		49.6	49.9	5, 7, 7a, 11c, NCHO	
7	111.6	6a, 8, 11c	114.3	6a, 7a, 8, 11a, 11c	33.7	34.5	6a, 7a, 11b	
7a	126.9		132.9		135.2	137.0		
8	127.5	7, 7a, 9, 11a	128.9	7, 7a, 9, 11a	129.0	128.2	7a, 11a	
9	126.1	8, 11	126.9	7a, 8, 11	128.1	127.8		
10	127.6	11, 11a	127.8	8, 11, 11a	127.2	129.1		
11	127.2	10, 11a, 11b	127.5	7a, 10, 11a, 11b	127.2	128.7	7a, 11a, 11b	
11a	131.8		128.8		130.5	132.4		
11b	117.3		122.8		117.6	123.8		
11c	119.0		122.0		124.8	129.7		
1-OCH ₃			60.6	1		60.7	1	
2-OCH ₃			61.5	2		61.2	2	
3-OCH ₃			61.1	3		61.1	3	
OCH ₂ O	101.6	1, 2			101.1			
NCHO	160.9	5, 6a	161.1	5, 6a	162.3	162.7	5, 6a	

(C-13), 37.1 (C-10), 34.3 (C-7), 32.2 (C-16), 30.8 (C-30), 30.5 (C-15), 29.6 (C-21), 27.8 (C-23), 27.0 (C-2), 25.5 (C-12), 20.8 (C-11), 19.2 (C-22), 18.2 (C-6), 16.0 (C-26), 15.8 (C-25), 15.3 (C-24), 14.6 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为桦木酸。

化合物 **7**: 白色针晶 (氯仿-甲醇), 分子式 $C_{20}H_{19}NO_4$ 。ESI-MS m/z : 338.1 $[M+H]^+$, 675.2 $[2M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 9.52 (1H, m, H-11), 8.90 (1H, s, NCHO), 7.90 (1H, m, H-8), 7.62 (1H, s, H-7), 7.59 (2H, m, H-9, 10), 4.06 (3H, s, 2-OCH₃), 4.05 (2H, t, $J = 6.1$ Hz, H-5), 3.99 (3H, s, 1-OCH₃), 3.99 (3H, s, 3-OCH₃), 3.16 (2H, t, $J = 6.1$ Hz, H-4)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 其 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1, 鉴定化合物 **7** 为 dehydroformouregine。

化合物 **8**: 白色颗粒状结晶 (氯仿-甲醇), 分子式 $C_{16}H_{32}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.34 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.26 (24H, brs, H-4~15), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.4 (C-1), 34.2 (C-2), 32.1 (C-14), 29.7 (C-7~12), 29.6 (C-6), 29.5 (C-13), 29.4 (C-5), 29.2 (C-4), 24.8 (C-3), 22.8 (C-15), 14.2 (C-16)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **8** 为棕榈酸。

化合物 **9**: 白色针状晶体 (氯仿-甲醇), 分子式为 $C_{30}H_{50}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.82, 0.94, 0.97, 1.03, 1.08, 1.10, 1.13, 1.23 (各 3H, s, $8 \times CH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 218.3 (C-3), 73.5 (C-20), 54.7 (C-5), 49.9 (C-9), 49.6 (C-19), 48.2 (C-18), 47.3 (C-4), 44.6 (C-17), 43.5 (C-14), 41.2 (C-8), 40.1 (C-22), 39.5 (C-1), 37.5 (C-13), 36.7 (C-10), 35.5 (C-16), 34.1 (C-2), 33.8 (C-7), 31.6 (C-29), 29 (C-21), 28.7 (C-12), 27.5 (C-15), 26.7 (C-23), 24.7 (C-30), 21.9 (C-11), 21 (C-24), 19.7 (C-6), 19.2 (C-28), 16 (C-26), 16 (C-25), 14.8 (C-27)。以上数据与文献对照基本一致^[19-20], 故鉴定化合物 **9** 为 20-hydroxy-lupan-3-one。

化合物 **10**: 白色针状晶体 (甲醇), 分子式 $C_{30}H_{46}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.81, 0.91, 0.93, 1.03, 1.05, 1.08, 1.15 (各 3H, s, $7 \times CH_3$); 2.37 (1H, m, H-2); 2.55 (1H, m, H-2); 2.84 (1H, dd, $J = 13.8, 4.2$ Hz, H-18); 5.30 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-12);

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 217.8 (C-3), 183.5 (C-28), 143.6 (C-13), 122.3 (C-12), 55.2 (C-5), 47.4 (C-4), 46.8 (C-9), 46.5 (C-17), 45.8 (C-22), 41.7 (C-14), 41.0 (C-18), 39.2 (C-8), 39.1 (C-1), 36.7 (C-10), 34.1 (C-2), 33.8 (C-21), 33.0 (C-29), 32.4 (C-16), 32.1 (C-11), 30.6 (C-20), 27.6 (C-15), 26.4 (C-24), 25.8 (C-27), 23.5 (C-30), 23.4 (C-7), 22.9 (C-19), 21.4 (C-23), 19.5 (C-6), 16.9 (C-26), 15.0 (C-25)。以上数据与文献对照基本一致^[21], 结合 HSQC、HMBC 谱鉴定化合物 **10** 为 3-氧化齐墩果酸。

化合物 **11**: 白色针状结晶 (石油醚-醋酸乙酯), 分子式 $C_{30}H_{50}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.79, 0.87, 0.89, 0.93, 0.94, 0.99, 1.16 (各 3H, s, $7 \times CH_3$), 3.55 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28a), 3.22 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28b), 5.19 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 144.2 (C-13), 122.4 (C-12), 79.0 (C-3), 69.7 (C-28), 55.1 (C-5), 47.6 (C-9), 46.5 (C-19), 42.3 (C-18), 41.1 (C-14), 39.8 (C-8), 38.8 (C-4), 38.6 (C-1), 36.9 (C-10, 17), 34.1 (C-21), 33.2 (C-29), 32.6 (C-7), 31.0 (C-20), 31 (C-22), 28.1 (C-23), 27.2 (C-2), 25.9 (C-27), 25.5 (C-15), 23.6 (C-11), 23.5 (C-30), 22 (C-16), 18.3 (C-6), 16.7 (C-26), 15.6 (C-25), 15.5 (C-24)。以上数据与文献对照基本一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为古柯三萜二醇。

化合物 **12**: 无色细针状结晶 (氯仿), 分子式 $C_{31}H_{50}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.75 (3H, s, CH_3), 0.82 (3H, s, CH_3), 0.91 (3H, s, CH_3), 0.96 (6H, s, $2 \times CH_3$), 1.68 (3H, s, CH_3), 3.67 (3H, s, $COOCH_3$), 4.60 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-29a), 4.73 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-29b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 176.8 (C-28), 150.7 (C-20), 109.7 (C-29), 79.1 (C-3), 56.7 (C-17), 55.5 (C-5), 51.4 (-OCH₃), 50.7 (C-9), 49.6 (C-19), 47.1 (C-18), 42.5 (C-14), 40.8 (C-8), 39.0 (C-4), 38.9 (C-1), 38.4 (C-13), 37.3 (C-10), 37.1 (C-22), 34.5 (C-7), 32.3 (C-16), 30.8 (C-15), 29.8 (C-21), 28.1 (C-23), 27.6 (C-2), 25.7 (C-12), 21.3 (C-11), 19.5 (C-30), 18.4 (C-6), 16.3 (C-26), 16.1 (C-25), 15.5 (C-24), 14.9 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **12** 为桦木酸甲酯。

化合物 **13**: 黄色针状结晶 (氯仿-丙酮), 分子式 $C_{18}H_{15}NO_3$ 。ESI-MS m/z : 587.2 $[2M+H]^+$, 609.2 $[2M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.26 (1H,

d, $J = 0.45$ Hz, NCHO), 8.10 (1H, m, H-11), 7.26~7.34 (3H, m, H-8, 9, 10), 6.58 (1H, s, H-3), 6.10 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, OCH₂O), 5.98 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, OCH₂O), 5.04 (1H, dd, $J = 14.0, 4.4$ Hz, H-6a), 3.82 (2H, ddd, $J = 12.8, 4.6, 1.9$ Hz, H-5a), 3.40 (1H, ddd, $J = 12.6, 9.7, 2.9$ Hz, H-5b), 3.23 (2H, dd, $J = 14.1, 4.5$ Hz, H-7), 2.69~2.84 (2H, m, H-4)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **13** 为 *N*-formyl-annonain (*Z*)。

化合物 **14**: 黄色针状晶体 (氯仿-丙酮), 分子式为 C₂₀H₂₁NO₄。ESI-MS m/z : 679.3 [2M+H]⁺, 701.2 [2M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.31 (1H, m, H-11), 8.26 (1H, s, NCHO), 7.32 (2H, m, H-9, 10), 7.24 (1H, m, H-8), 4.78 (1H, dd, $J = 14.0, 4.1$ Hz, H-6a), 4.00 (1H, m, H-5a), 3.92 (3H, s, 2-OCH₃), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.72 (3H, s, 1-OCH₃), 2.99 (1H, dd, $J = 13.7, 4.2$ Hz, H-7a), 2.79 (1H, t, $J = 13.9$ Hz, H-7b), 3.32 (1H, m, H-5b), 3.08 (1H, m, H-4a), 2.59 (1H, m, H-4b)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 其 ¹³C-NMR 谱数据见表 1, 故鉴定化合物 **14** 为 *N*-formyl-*O*-methylisopiline。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] 唐继芳, 邓朝义, 卢永成. 黔西南州小花清风藤资源分布及利用状况调查 [J]. 贵州林业科技, 2002, 30(3): 8-10.
- [3] 胡祚俊, 徐少文, 徐耀中. 小花清风藤治疗病毒性肝炎 84 例临床总结 [J]. 贵州医药, 1989, 13(1): 48.
- [4] 李朝斗. 贵州产清风藤科入药植物 [J]. 中药通报, 1987, 12(8): 451-452.
- [5] 刘易蓉, 邱晓春, 陈惠. 小花清风藤保肝作用实验研究 [J]. 中国药房, 2008, 19(30): 2341-2342.
- [6] Sui X Y, Huang Y, Tan Y, *et al.* Molecular authentication of the ethnomedicinal plant *Sabia parviflora* and its adulterants by DNA barcoding technique [J]. *Planta Med*, 2011, 77(5): 492-496.
- [7] 邓赞, 陈谨, 陈斌, 等. 小花清风藤生物碱类成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(4): 322-323.
- [8] Chen J, Chen B, Tian J. A new benzylisoquinoline alkaloid from *Sabia parviflora* [J]. *Chin Chem Lett*, 2002, 13(5): 426-427.
- [9] 陈谨, 邓赞, 唐天君, 等. 小花清风藤三萜成分的研究 [J]. 中草药, 2004, 35(1): 16-17.
- [10] Jin C, Bin C, Jun T, *et al.* Two new pentacyclic triterpenes from *Sabia parviflora* [J]. *Chin Chem Lett*, 2002, 13(4): 345-348.
- [11] 田源. 刺梨叶、巫山淫羊藿、册亨清风藤三种民族药化学成分的研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2007.
- [12] 林材, 曹佩雪, 梁光义. 小花清风藤的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(增刊): 42-44.
- [13] Tan G S, Xu P S, Dai Z Y, *et al.* Studies on the chemical compounds of *Lpomoen batatas* Lam [J]. *Nat Prod Res Dev*, 1995, 7(4): 44-46.
- [14] 邵泰明, 宋小平, 陈光英, 等. 大果榕茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(16): 2208-2212.
- [15] Iinuma M, Moriyama K, Togo H. Various oxidative reactions with novel ion-supported (diacetoxyiodo) benzenes [J]. *Tetrahedron*, 2013, 69(14): 2961-2970.
- [16] Menachery M D, Blake G W, Beiswenger C, *et al.* Alkaloids from the neutral fraction of *Telotoxicum krukovii* [J]. *Heterocycles*, 1995, 41(7): 1425-1430.
- [17] 孙连娜, 陈万生, 陶朝阳, 等. 泽兰化学成分的研究 (I) [J]. 第二军医大学学报, 2004, 25(6): 1029-1030.
- [18] Cortes D, Hocquemiller R, Leboeuf M, *et al.* Alcaloïdes des annonacées, 68: Alcaloïdes des feuilles de *Guatteria ouregou* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(5): 878-884.
- [19] Dantanarayana A P, Kumar N S, Sultanbawa M U S, *et al.* Structures of four new oxygenated lupanes from *Pleurostyliia opposita* (Celastraceae) [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1981: 2717-2723.
- [20] Dantanarayana A P, Kumar N S, Muthukuda P M, *et al.* A lupane derivative and the ¹³C NMR chemical shifts of some lupanols from *Pleurostyliia opposita* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(8): 2065-2068.
- [21] Sun H, Fang W S, Hu C. An efficient semi-synthesis and structure revision of acytotoxic triterpenoid 25-acetoxy-3 α -hydroxyolean-12-en-28-oic acid from *Liquidamber styraciflua* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(4): 271-276.
- [22] Lee C K, Chang M H. The Chemical constituents from the heartwood of *Eucalyptus citriodora* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2000, 47(3): 555-560.
- [23] Kojima H, Tominaga H, Sato S, *et al.* Pentacyclic triterpenoids from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(4): 1107-1111.
- [24] Peter P, Adek Z A, Will G. NMR-Assignments of *N*-acylaporphline alkaloids from *Tinospora crispa* [J]. *Planta Med*, 1992, 58(2): 184-187.