

## 天山假狼毒的化学成分研究

石磊岭<sup>1</sup>, 马国需<sup>1,2</sup>, 杨峻山<sup>2</sup>, 古丽娜·沙比尔<sup>1</sup>, 贾晓光<sup>1\*</sup>

1. 新疆中药民族药研究所, 新疆 乌鲁木齐 830002

2. 中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193

**摘要:** 目的 研究天山假狼毒 *Stelleropsis tianschanica* 地上部位的化学成分。方法 采用多种柱色谱技术进行分离纯化, 通过波谱技术结合化学方法进行结构鉴定。结果 从天山假狼毒甲醇提取物中分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为 (+)-松脂酚 (1)、(-)-松脂酚 (2)、3'-desmethylarctigenin (3)、牛蒡子苷元 (4)、pluviatolide (5)、伞形花内酯 (6)、4-(3,4-dimethoxybenzyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-tetrahydrofuran-2-ol (7)、daphnogitin (8)、daphnetone (9)、blumenol B (10)、loliolide (11)、对羟基苯乙酮 (12)、对羟基苯丙酸 (13); 其中包括 7 个木脂素类、2 个香豆素类化合物。结论 化合物 1~13 均为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 天山假狼毒; 木脂素类; 香豆素类; (+)-松脂酚; 牛蒡子苷元; 伞形花内酯

**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2670(2016)02-0223-04

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.02.008

## Chemical constituents from plant of *Stelleropsis tianschanica*

SHI Lei-ling<sup>1</sup>, MA Guo-xu<sup>1,2</sup>, YANG Jun-shan<sup>2</sup>, GULINAR Sabir<sup>1</sup>, JIA Xiao-guang<sup>1</sup>

1. Xinjiang Institute of Chinese and Ethnic Medicine, Urumqi 830002, China

2. Institute of Medicinal Plant Development, Peking Union Medical College and Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100193, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the aerial parts of *Stelleropsis tianschanica*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel chromatography repeatedly, and the structures were identified by spectra analysis and chemical methods. **Results** Thirteen compounds were isolated from *S. tianschanica* and the structures were identified as (+)-pinoresinol (1), (-)-pinoresinol (2), 3'-desmethylarctigenin (3), arctigenin (4), pluviatolide (5), umbelliferone (6), 4-(3,4-dimethoxybenzyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-tetrahydrofuran-2-ol (7), daphnogitin (8), daphnetone (9), blumenol B (10), loliolide (11), 4'-hydroxyacetophenone (12), and 4'-hydroxybenzoic acid (13). **Conclusion** Compounds 1—13 were all obtained for the first time from the plant of *S. tianschanica* and the genus *Stelleropsis* Pobed.

**Key words:** *Stelleropsis tianschanica* Pobed.; lignans; coumarins; (+)-pinoresinol; arctigenin; umbelliferone

天山假狼毒 *Stelleropsis tianschanica* Pobed. 为瑞香科假狼毒属 *Stelleropsis* Pobed. 植物, 多年生草本, 高 15~30 cm, 根茎木质, 黄褐色或淡褐色; 茎直立, 10~20 条自基部发出, 不分枝, 草质或近基部稍木质, 无毛, 具小的叶脱落后的痕迹, 绿色, 一年生, 稍粗大。我国仅新疆(昭苏)有分布。生于海拔 1 700~2 000 m 的山坡草地, 国外吉尔吉斯斯坦也有分布<sup>[1]</sup>。中药狼毒始载于《神农本草经》, 其后历代本草均有记载, 其性味苦平, 有逐水祛痰,

破疾杀虫之功效<sup>[2]</sup>。现代医学研究进一步表明, 狼毒的活性成分具有抗肿瘤、抗病毒、抗惊厥和抗菌等作用<sup>[3]</sup>, 并且在防治农业害虫方面有着潜在的利用价值<sup>[4]</sup>。天山假狼毒有一定的毒性, 民间常用于驱虫, 外敷可治疗癣, 但其作为狼毒的伪品极易混淆, 人畜大量误食之后易发生中毒。因此, 为探索天山假狼毒的毒性物质基础, 课题组对其进行了系统的化学成分研究, 共从天山假狼毒地上部位的提取物中分离得到了 13 个化合物, 包括 7 个木脂素类, 2

收稿日期: 2015-10-10

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金面上项目(2013211A111)

作者简介: 石磊岭(1977—), 男, 硕士, 助理研究员, 从事药学研究。E-mail: shileiling@sina.com

\*通信作者 贾晓光(1955—), 男, 本科, 研究员, 主要从事药学研究。E-mail: xgjia@vip.sina.com.cn

个香豆素类; 分别鉴定为(+)-松脂酚 [(+)-pinoresinol, **1**]、(-)-松脂酚 [(-)-pinoresinol, **2**]、3'-desmethyl-arctigenin (**3**)、arctigenin (**4**)、pluviatolide (**5**)、umbelliferone (**6**)、4-(3,4-dimethoxybenzyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-tetrahydrofuran-2-ol (**7**)、daphnogitin (**8**)、daphnetone (**9**)、blumenol B (**10**)、loliolide (**11**)、对羟基苯乙酮 (4'-hydroxyl-acetophenone, **12**)、对羟基苯丙酸 (4'-hydroxyl-benzoic acid, **13**)。化合物 **1~13** 均为首次从该属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

BRUKER AVANCE III 600 型核磁共振波谱仪(布鲁克仪器有限公司), 赛默飞世 LTQ-Orbitrap XL 液质联用仪(赛默飞世尔科技有限公司), BYLABUV-III 紫外灯(北京炳洋科技有限公司), BS223S 分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司), V-3003K 型旋转蒸发仪、SZ-93 型循环水真空泵(上海振捷实验设备有限公司), CBL Photoelectron Technology 超声波清洗仪(天津科贝尔光电技术有限公司)。柱色谱用硅胶(青岛海洋化工有限公司), 薄层色谱用硅胶 G、H、GF<sub>254</sub> 和柱色谱用硅胶(青岛海洋化工有限公司), Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 公司产品, MCI 为日本三菱化学公司产品, 常规试剂均为分析纯。

天山假狼毒采于新疆昭苏县, 经新疆中药民族药研究所贾晓光研究员鉴定为天山假狼毒 *Stelleropsis tianschanica* Pobed. 的地上部位。

## 2 提取与分离

天山假狼毒(5.0 kg)干燥后粉碎, 过 80 目筛, 药材粉末加 10 倍量甲醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回收溶剂, 浓缩后得总浸膏 1 042 g。总浸膏用水分散后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 萃取液减压浓缩至干。最终得到石油醚部位浸膏 235 g、氯仿部位浸膏 98 g、醋酸乙酯部位浸膏 86 g、正丁醇部位浸膏 129 g。

取氯仿部位浸膏 98 g 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇(1:0→0:1)梯度洗脱, 得到 11 个馏份 Fr. LD1~11。其中 Fr. LD1(氯仿-甲醇 1:0 洗脱部分)再经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 **1** (3.8 mg)、**3** (4.8 mg); Fr. LD2(氯仿-甲醇 100:1 洗脱部分)再经反复硅胶柱色谱、凝胶柱及制备高效液相色谱分离纯化得到化合物 **2** (3.2 mg)、**4** (3.7 mg)、**7**

(5.3 mg); Fr. LD3(氯仿-甲醇 80:1 洗脱部分)经重结晶得到化合物 **5** (2.6 mg), 母液经反复硅胶柱色谱及高效液相色谱分离纯化得到化合物 **6** (1.4 mg)、**8** (2.9 mg); Fr. LD4(氯仿-甲醇 50:1 洗脱部分)经反复硅胶柱色谱及高效液相色谱分离纯化得到化合物 **9** (5.1 mg)、**10** (2.7 mg)、**13** (3.1 mg); Fr. LD5(氯仿-甲醇 30:1 洗脱部分)经中压及高效液相色谱分离纯化得到化合物 **11** (3.5 mg)、**12** (1.9 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色粉末, ESI-MS *m/z*: 381 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.75 (4H, overlapped, H-2, 2', 5, 5'), 6.78 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6, 6'), 4.39 (2H, d, *J* = 4.2 Hz, H-7, 7'), 4.15 (2H, dd, *J* = 9.0, 10.0 Hz, H-9b, 9b'), 3.79 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.68 (2H, overlapped, H-9a, 9'a), 2.98 (2H, s, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 132.4 (C-1, 1'), 108.3 (C-2, 2'), 146.1 (C-3, 3'), 145.6 (C-4, 4'), 113.9 (C-5, 5'), 118.3 (C-6, 6'), 86.3 (C-7, 7'), 54.6 (C-8, 8'), 71.1 (C-9, 9'), 56.4 (2×-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 (+)-松脂酚。

化合物 **2**: 无色粉末, ESI-MS *m/z*: 381 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.90 (2H, d, *J* = 11.8 Hz, H-2, 2'), 6.89 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, *J* = 1.8, 8.4 Hz, H-6, 6'), 5.66 (2H, s, 4, 4'-OH), 4.74 (2H, d, *J* = 4.2 Hz, H-7, 7'), 4.24 (2H, dd, *J* = 9.0, 6.8 Hz, H-9b, 9b'), 3.90 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.87 (2H, dd, *J* = 9.0, 3.6 Hz, H-9a, 9'a), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 146.7 (C-3, 3'), 145.2 (C-4, 4'), 132.9 (C-1, 1'), 118.9 (C-6, 6'), 114.3 (C-5, 5'), 108.6 (C-2, 2'), 85.9 (C-7, 7'), 71.6 (C-9, 9'), 54.1 (C-8, 8'), 55.9 (2×-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 (-)-松脂酚。

化合物 **3**: 淡黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 381 [M+Na]<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.85 (2H, d, *J* = 5.4 Hz, H-7'), 3.81 (3H, s, 3''-OCH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, 4''-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (1H, dd, *J* = 8.4, 7.8 Hz, H-4a), 4.13 (1H, dd, *J* = 8.4, 7.8 Hz, H-4b), 6.48 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2''), 6.60 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, H-6'), 6.62 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, H-6''), 6.66 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.75 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,

$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 179.9 (C-1), 149.0 (C-3'), 147.8 (C-4'), 144.0 (C-3'), 142.9 (C-4'), 130.0 (C-1'), 129.9 (C-1'), 121.7 (C-6'), 120.7 (C-6'), 116.1 (C-2'), 115.2 (C-5'), 111.8 (C-2"), 111.4 (C-5"), 71.8 (C-4), 55.9 (3"-OCH<sub>3</sub>), 55.8 (4"-OCH<sub>3</sub>), 46.6 (C-2), 40.9 (C-3), 38.2 (C-7"), 34.0 (C-7')。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物**3**为3'-desmethylarctigenin。

**化合物4:**无色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 395 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式  $C_{21}H_{24}O_6$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.53 (1H, d,  $J$ =8.4 Hz, H-5), 6.45 (1H, brs, H-2), 6.57 (1H, d,  $J$ =8.4 Hz, H-6), 6.52 (1H, brs, H-2'), 6.63 (1H, d,  $J$ =8.4 Hz, H-5'), 6.85 (1H, brd,  $J$ =8.4 Hz, H-6'), 3.58 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.54 (6H, s, 2×-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物**4**为arctigenin。

**化合物5:**无色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 379 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式  $C_{20}H_{20}O_6$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.81 (1H, d,  $J$ =4.2 Hz, H-2'), 6.63 (1H, dd,  $J$ =9.6, 1.6 Hz, H-6'), 6.64 (1H, dd,  $J$ =9.6, 1.8 Hz, H-5), 6.80 (1H, d,  $J$ =4.2 Hz, H-5'), 6.71 (1H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-2), 6.59 (1H, dd,  $J$ =8.4, 1.8 Hz, H-6), 5.96 (2H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-10), 4.09 (1H, d,  $J$ =2.4 Hz, H-9a), 3.87 (1H, m, H-9b), 3.70 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 132.3 (C-1), 110.0 (C-2), 146.2 (C-3), 147.7 (C-4), 108.5 (C-5), 122.8 (C-6), 37.3 (C-7), 41.3 (C-8), 71.2 (C-9), 101.3 (-OCH<sub>2</sub>O-), 55.9 (3'-OCH<sub>3</sub>), 131.6 (C-1'), 112.7 (C-2'), 149.1 (C-3'), 147.8 (C-4'), 112.2 (C-5'), 120.8 (C-6'), 34.2 (C-7'), 46.0 (C-8'), 178.8 (C-9')。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物**5**为pluviatolide。

**化合物6:**无色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 185 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.85 (1H, d,  $J$ =9.6 Hz, H-4), 7.46 (1H, d,  $J$ =8.4 Hz, H-5), 6.80 (1H, dd,  $J$ =8.4, 2.4 Hz, H-6), 6.71 (1H, d,  $J$ =2.4 Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J$ =9.6 Hz, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 163.9 (C-2), 114.7 (C-3), 146.2 (C-4), 130.8 (C-5), 112.5 (C-6), 163.3 (C-7), 103.6 (C-8), 157.4 (C-9), 113.3 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物**6**为伞形花内酯。

**化合物7:**白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 397 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.81 (1H, d,  $J$ =7.8 Hz, H-5), 6.73 (1H, d,  $J$ =8.4 Hz, H-5'), 6.63 (1H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-2), 6.60 (1H, dd,  $J$ =7.8, 1.8 Hz,

H-6), 6.53 (1H, dd,  $J$ =8.4, 1.8 Hz, H-6'), 6.45 (1H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-2'), 5.67 (1H, d,  $J$ =6.6 Hz, H-9), 4.32 (1H, dd,  $J$ =9.0, 7.2 Hz, H-9'a), 3.97 (1H, dd,  $J$ =9.0, 7.2 Hz, H-9'b), 3.84 (3H, s, H-12), 3.81 (3H, s, H-10), 3.80 (3H, s, H-11); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 103.8 (C-9), 149.0 (C-3), 147.9 (C-3'), 146.7 (C-4), 144.6 (C-4'), 130.5 (C-1), 129.5 (C-1'), 122.1 (C-6), 120.6 (C-6'), 114.1 (C-5), 111.8 (C-5'), 111.5 (C-2), 111.3 (C-2'), 71.3 (C-9), 55.9 (C-12), 55.9 (C-10), 55.8 (C-11), 46.6 (C-8), 40.9 (C-8'), 38.2 (C-7'), 34.5 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物**7**为4-(3,4-dimethoxybenzyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-tetrahydrofuran-2-ol。

**化合物8:**白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 345 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.33 (1H, d,  $J$ =9.6 Hz, H-3), 8.00 (1H, d,  $J$ =9.6 Hz, H-4), 7.66 (1H, d,  $J$ =8.4 Hz, H-5), 6.90 (1H, dd,  $J$ =2.4, 8.4 Hz, H-6), 6.83 (1H, d,  $J$ =2.4 Hz, H-8), 6.28 (1H, d,  $J$ =9.6 Hz, H-3'), 7.90 (1H, d,  $J$ =9.6 Hz, H-4'), 7.52 (1H, s, H-5'), 6.94 (1H, s, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 160.0 (C-2), 113.5 (C-3), 144.1 (C-4), 129.8 (C-5), 112.8 (C-6), 160.8 (C-7), 103.1 (C-8), 155.0 (C-9), 113.8 (C-10), 160.2 (C-2'), 112.4 (C-3'), 144.0 (C-4'), 121.3 (C-5'), 152.5 (C-6'), 153.4 (C-7'), 104.2 (C-8'), 138.6 (C-9'), 111.4 (C-10')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物**8**为daphnogitin。

**化合物9:**无色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 425 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.66 (1H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-2), 6.62 (1H, d,  $J$ =8.4 Hz, H-5), 6.78 (1H, dd,  $J$ =8.4, 1.8 Hz, H-6), 6.63 (1H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d,  $J$ =8.4, 1.8 Hz, H-5'), 6.67 (1H, d,  $J$ =8.4 Hz, H-6'), 4.12 (1H, d,  $J$ =4.2 Hz, H-7), 3.79, 3.76 (2H, m, H-9'), 3.86 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.43, 3.29 (2H, m, -OCH<sub>2</sub>-), 1.20 (3H, d,  $J$ =7.2 Hz, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 129.5 (C-1), 112.1 (C-2), 146.8 (C-3), 145.5 (C-4), 113.9 (C-5), 122.7 (C-6), 34.8 (C-7), 44.6 (C-8), 179.2 (C-9), 131.2 (C-1'), 108.4 (C-2'), 146.4 (C-3'), 144.3 (C-4'), 114.2 (C-5'), 119.7 (C-6'), 82.7 (C-7'), 44.2 (C-8'), 68.4 (C-9'), 55.7 (-OCH<sub>3</sub>), 15.2, 64.3 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物**9**为daphnetone。

**化合物10:**淡黄色油状物; ESI-MS  $m/z$ : 249

$[M+Na]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.82 (1H, s, H-4), 3.64 (1H, m, H-9), 2.03 (3H, s, H-11), 1.16 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-10), 1.08 (3H, s, H-13), 1.01 (3H, s, H-12);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 42.9 (C-1), 51.0 (C-2), 200.8 (C-3), 126.5 (C-4), 171.8 (C-5), 79.1 (C-6), 35.7 (C-7), 35.3 (C-8), 69.3 (C-9), 23.7 (C-10), 21.8 (C-11), 24.0 (C-12), 24.4 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 10 为 blumenol B。

化合物 11: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 219 [M+Na]<sup>+</sup>。 $^1H$ -NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.77 (1H, s, H-7), 4.24 (1H, m, H-3), 1.78 (3H, s, H-9), 1.29 (3H, s, H-10), 1.48 (3H, s, H-11);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 37.3 (C-1), 48.0 (C-2), 67.3 (C-3), 46.4 (C-4), 89.0 (C-5), 185.7 (C-6), 113.4 (C-7), 174.5 (C-8), 27.1 (C-9), 27.5 (C-10), 31.1 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 11 为 loliolide。

化合物 12: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 159 [M+Na]<sup>+</sup>。 $^1H$ -NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.89 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3, 5), 2.52 (3H, s, H-8);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 130.4 (C-1), 132.2 (C-2, 6), 116.5 (C-3, 5), 164.4 (C-4), 199.6 (C-7), 26.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 12 为对羟基苯乙酮。

化合物 13: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 189 [M+Na]<sup>+</sup>。 $^1H$ -NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.02 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.73 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3, 5), 2.85 (2H, t,  $J$  = 7.8 Hz, H-7), 2.57 (2H, t,  $J$  = 7.8 Hz, H-8);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 133.0 (C-1), 130.2 (C-2, 6), 116.2 (C-3, 5), 156.7 (C-4), 37.4 (C-7), 31.3 (C-8), 177.0 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 13 为对羟基苯丙酸。

## 参考文献

- [1] 张 锦, 张纂慧, 郑 宏, 等. 常用中药及复方对缺血性脑损伤保护作用研究进展 [J]. 天津中医药, 2005, 22(2): 174-176.
- [2] 殷 翔, 刘 维, 严伟民. 蕤藜皂苷水提工艺研究 [J]. 上海医药, 2004, 25(5): 231-232.
- [3] 谢彦兵, 熊学敏. 蕤藜皂苷提取工艺的初步研究 [J]. 解放军药学学报, 2010, 26(3): 225-226.
- [4] 李君玲, 王大伟. 正交设计优选刺蒺藜总黄酮的提取工艺 [J]. 四川中医, 2008, 26(12): 63-64.
- [5] Liu L H, Pu J X, Zhao J F, et al. A new lignan from *Boschniakia himalaica* [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(1): 43-45.
- [6] Takeshi D, Takako I, Sansei N. The constituents of *Eucommia ulmoides Oliv.* Ô. Isolation and structures of three new lignan glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(5): 1785-1789.
- [7] Liu M, Li M, Wang X, et al. Study on human intestinal *Bacterium Blautia* sp. AUH-JLD56 for the conversion of arctigenin to (-)-3'-desmethylarctigenin [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61: 12060-12065.
- [8] 高慧敏, 付雪涛, 王智民. 络石藤化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(11): 41-44.
- [9] 龚婧如, 王书芳. 刺五加的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2337-2341.
- [10] 郑兆广, 王汝上, 汤 丹, 等. 桑白皮化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(3): 399-400.
- [11] Kitaro O. Preparation of lignans as immunosuppressants and pharmaceutical preparations containing them: Jpn, JP 05032580 A [P]. 1993-02-09.
- [12] 么焕开, 仲 英, 尹俊亭. 了哥王中的化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2007, 38(5): 669-670.
- [13] Huang S Z, Zhang X J, Li X Y, et al. Phenols with anti-HIV activity from *Daphne acutiloba* [J]. *Planta Med*, 2012, 78(4): 182-185.
- [14] 元 超, 赵俊凌, 李晓花, 等. 红果葱臭木茎化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2015, 26(8): 1874-1875.
- [15] 曾仁韬, 何毅仁, 沈云亨. 贡山三尖杉枝叶中倍半萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(3): 320-324.
- [16] 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.
- [17] 管蕙娟, 张 雪, 屠凤娟, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1873-1876.