

## 天山假狼毒的化学成分研究 (II)

石磊岭<sup>1</sup>, 赵丹<sup>2</sup>, 马国需<sup>1,3</sup>, 杨峻山<sup>3</sup>, 古丽娜·沙比尔<sup>1</sup>, 张晶<sup>2\*</sup>

1. 新疆维吾尔自治区中药民族药研究所, 新疆 乌鲁木齐 830002

2. 吉林农业大学中药材学院, 吉林 长春 130118

3. 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 系统研究天山假狼毒 *Stelleropsis tianschanica* 的化学成分。方法 采用柱色谱技术对天山假狼毒的甲醇提取物进行分离纯化, 用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 12 个化合物, 包括 5 个木脂素类, 3 个二苯基戊醇衍生物, 分别鉴定为 kusunokinin (1)、pluviatolide (2)、邻苯二甲酸二丁酯 (3)、邻苯二甲酸二丙酯 (4)、对二苯酚 (5)、瑞香酮 (6)、2(S)-hydroxy-1-(4-hydroxy phenyl)-5-phenyl-1-pentanone (7)、(2R,3R)-1,5-diphenylpentane-2,3-diol (8)、落叶松树脂醇 (9)、异落叶松树脂醇 (10)、马台树脂醇 (11)、4α,5βH-guai-9,7(11)-dien-12,8-olide-12,8α-diol (12)。结论 化合物 1~12 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; 二苯基戊醇类; kusunokinin; pluviatolide; 邻苯二甲酸二丁酯; 落叶松树脂醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)01-0058-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.01.008

## Chemical constituents from plant of *Stelleropsis tianschanica* (II)

SHI Lei-ling<sup>1</sup>, ZHAO-Dan<sup>2</sup>, MA Guo-xu<sup>1,3</sup>, YANG Jun-shan<sup>3</sup>, GULINAR Sabir<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>2</sup>

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

2. College of Chinese Medicine Material, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

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

**Abstract: Objective** To further study the chemical constituents 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** Twelve compounds including five lignans and three diphenylpentane derivatives were obtained, and named as kusunokinin (1), pluviatolide (2), dibutyl phthalate (3), dipropyl phthalate (4), *p*-dihydroxybenzene (5), daphneolon (6), 2(S)-hydroxy-1-(4-hydroxy phenyl)-5-phenyl-1-pentanone (7), (2R,3R)-1,5-diphenylpentane-2,3-diol (8), lariciresinol (9), isolariciresinol (10), matairesinol (11), and 4α,5βH-guai-9,7(11)-dien-12,8-olide-12,8α-diol (12). **Conclusion** Compounds 1—12 are all obtained from the plant of *S. tianschanica* and the genus *Stelleropsis* Pobed. for the first time.

**Key words:** *Stelleropsis tianschanica* Pobed.; lignans; diphenylpentane derivatives; kusunokinin; pluviatolide; dibutyl phthalate; lariciresinol

天山假狼毒 *Stelleropsis tianschanica* Pobed. 为瑞香科(Thymelaeaceae)假狼毒属 *Stelleropsis* Pobed. 植物, 生于海拔 1 700~2 000 m 的山坡草地, 在我国仅新疆昭苏县有分布, 国外在吉尔吉斯斯坦也有分布<sup>[1]</sup>。狼毒类药材始载于《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、破瘀

杀虫之功效<sup>[2]</sup>。临幊上使用的狼毒科属药材十分混乱, 伪品较多, 正品为瑞香狼毒<sup>[3-4]</sup>, 天山假狼毒也作为狼毒的伪品一直在当地使用。本实验对天山假狼毒进行了化学成分研究, 从其地上部位的提取物中分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为 kusunokinin (1)、pluviatolide (2)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl

收稿日期: 2016-07-13

基金项目: 新疆维吾尔自治区卫生计生委青年科技人才专项 (2015Y39); 新疆维吾尔自治区公益性科研院所基本科研业务 (KY2015129); 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, 副研究员, 从事药学研究。E-mail: shileiling@sina.com

\*通信作者 张晶 (1971—), 女, 教授, 博士, 研究方向为天然产物化学。E-mail: zhjing0701@163.com

phthalate, **3**)、邻苯二甲酸二丙酯(dipropyl phthalate, **4**)、对二苯酚(*p*-dihydroxybenzene, **5**)、瑞香酮(daphneol, **6**)、2(S)-hydroxy-1-(4-hydroxy phenyl)-5-phenyl-1-pentanone (**7**)、(2*R*,3*R*)-1,5-diphenylpentane-2,3-diol (**8**)、落叶松树脂醇(lariciresinol, **9**)、异落叶松树脂醇(isolariciresinol, **10**)、马台树脂醇(matairesinol, **11**)、4 $\alpha$ ,5 $\beta$ H-guai-9,7(11)-dien-12,8-olide-12,8 $\alpha$ -diol (**12**)。其中5个为木脂素类,3个为二苯基戊醇的衍生物,化合物**1~12**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);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所长鉴定为天山假狼毒 *Stelleropsis tianschanica* Pobed.。

## 2 提取与分离

天山假狼毒地上部分(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 kg。总浸膏用水分散后,依次用石油醚(60~90 °C)、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。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个流分Fr.LD1~LD11。Fr.LD6(10.5 g,氯仿-甲醇10:1洗脱部分)经反复硅胶柱色谱得到化合物**1**(4.8 mg)、**2**(3.5 mg)、**9**(4.3 mg);Fr.LD7(8.5 g,氯仿-甲醇4:1洗脱部分)经反复硅胶柱色谱分离并重结晶得到化合物**10**(3.6 mg),母液经反复硅胶柱色谱、凝胶及高效液相色谱分离纯化得到化合物**11**(3.3 mg)、**12**(4.1 mg)。醋酸

乙酯部位浸膏(86 g)经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(1:0→0:1)梯度洗脱,得到15个流分Fr.YD1~YD15,Fr.YD2(4.5 g,氯仿-甲醇10:1洗脱部分)经反复硅胶柱色谱、凝胶及高效液相色谱分离纯化得到化合物**3**(4.2 mg)、**4**(4.7 mg);Fr.YD3(9.3 g,氯仿-甲醇4:1洗脱部分)经反复硅胶柱色谱、反复重结晶得到化合物**5**(2.6 mg),母液经反复硅胶柱色谱,再结晶得到化合物**6**(8.3 mg)。剩余母液经凝胶及高效液相色谱分离纯化得到化合物**7**(4.2 mg)、**8**(3.4 mg)。

## 3 结构鉴定

**化合物1:**黄色油状物,ESI-MS *m/z*: 371 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.82 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2), 6.63 (1H, dd, *J*=8.4, 1.8 Hz, H-6), 6.64 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5), 6.80 (1H, d, *J*=8.4 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'), 5.93 (2H, d, *J*=4.8 Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 4.09 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-9a'), 3.87 (1H, m, H-9b'), 3.86 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 130.0 (C-1), 112.1 (C-2), 148.9 (C-3), 147.8 (C-4), 111.1 (C-5), 121.4 (C-6), 40.9 (C-7), 46.3 (C-8), 178.4 (C-9), 131.5 (C-1'), 108.6 (C-2'), 147.7 (C-3'), 146.2 (C-4'), 108.1 (C-5'), 121.2 (C-6'), 34.5 (C-7'), 38.1 (C-8'), 71.0 (C-9'), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 55.7 (OCH<sub>3</sub>), 100.9 (-OCH<sub>2</sub>O-)。经查阅文献报道<sup>[5]</sup>,将化合物**1**鉴定为kusunokinin。

**化合物2:**白色粉末。ESIMS *m/z*: 393 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.56 (1H, m, H-8'), 2.86 (1H, m, H-7a), 2.92 (1H, m, H-7b), 3.00 (1H, m, H-8), 3.94 (2H, d, *J*=7.8 Hz, H-9'), 4.61 (1H, d, *J*=6.6 Hz, H-7'), 5.92 (2H, d, *J*=5.4 Hz, H-10'), 5.96 (2H, d, *J*=4.8 Hz, H-10), 6.58 (1H, dd, *J*=8.4, 1.8 Hz, H-6'), 6.61 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2'), 6.65 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 6.69 (1H, dd, *J*=8.4, 1.8 Hz, H-6), 6.72 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2), 6.75 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5); <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 131.3 (C-1), 110.1 (C-2), 148.2 (C-3), 147.7 (C-4), 108.3 (C-5), 122.9 (C-6), 35.3 (C-7), 45.2 (C-8), 179.1 (C-9), 101.4 (C-10), 135.5 (C-1'), 106.3 (C-2'), 147.8 (C-3'), 146.4 (C-4'), 108.4 (C-5'), 119.5 (C-6'), 75.6 (C-7'), 43.9 (C-8'), 68.6 (C-9'), 101.1 (C-10')。经查阅文献报道<sup>[6]</sup>,将化合物**2**鉴定为pluviatolide。

**化合物3:**淡黄色油状物,易溶于氯仿。<sup>1</sup>H-NMR

(600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 0.92 (6H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H-11, 11'), 1.40 (4H, m, H-10, 10'), 1.67 (4H, m, H-9, 9'), 4.27 (4H, t,  $J$  = 6.6 Hz, H-8, 8'), 7.54 (2H, m, H-3, 4), 7.69 (2H, m, H-2, 5); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 167.7 (C-7, 7'), 65.3 (C-8, 8'), 30.4 (C-9, 9'), 18.9 (C-10, 10'), 12.9 (C-11, 11'). 经查阅文献报道<sup>[7]</sup>, 将化合物**3**鉴定为邻苯二甲酸二丁酯。

**化合物4:** 淡黄色油状物, 不溶于水, 可溶于乙醇、乙醚。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 0.94 (6H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H-10, 10'), 1.45 (4H, m, H-9, 9'), 5.33 (4H, t,  $J$  = 6.6 Hz, H-8, 8'), 6.61 (2H, m, H-3, 4), 7.72 (2H, m, H-2, 5); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 169.3 (C-7, 7'), 72.9 (C-8, 8'), 28.9 (C-9, 9'), 19.5 (C-10, 10'), 133.6 (C-1, 6), 132.4 (C-2, 5), 129.9 (C-3, 4). 经查阅文献报道<sup>[8]</sup>, 将化合物**4**鉴定为邻苯二甲酸二丙酯。

**化合物5:** 白色粉末, mp 170~171 °C (氯仿), 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 表示含有酚羟基, <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.60 (4H, s, H-2, 3, 5, 6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 150.9 (C-1, 4)、116.9 (C-2, 3, 5, 6). 经查阅文献报道<sup>[9]</sup>, 将化合物**5**鉴定为对-二苯酚。

**化合物6:** 白色粉末, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, ESI-MS *m/z*: 253 [M+Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 1.83 (2H, m, H-4), 2.71 (2H, m, H-5), 3.08 (2H, m, H-2), 2.17 (1H, m, H-3), 6.82 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3', 5'), 7.14 (1H, m, H-4"), 7.18 (2H, m, H-2", 6"), 7.20 (2H, m, H-3", 5"), 7.86 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2', 6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 200.0 (C-1), 46.6 (C-2), 38.9 (C-3), 40.3 (C-4), 32.9 (C-5), 130.4 (C-1'), 63.9 (C-4'), 116.2 (C-3', 5'), 132.0 (C-2', 6'), 143.4 (C-1"), 128.3 (C-2", 6"); 129.4 (C-3", 5"), 126.7 (C-4")。经查阅文献报道<sup>[10]</sup>, 将化合物**6**鉴定为瑞香酮。

**化合物7:** 白色粉末, 分子式 C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 1.80 (2H, m, H-4), 2.67 (2H, m, H-5), 4.71 (1H, m, H-2), 2.14 (2H, m, H-3), 6.80 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3', 5'), 7.13 (1H, m, H-4"), 7.18 (2H, m, H-2", 6"), 7.20 (2H, m, H-3", 5"), 7.84 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2', 6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 198.1 (C-1), 79.6 (C-2), 34.6 (C-3), 38.3 (C-4), 30.9 (C-5), 128.5 (C-1'), 130.1 (C-2', 6'), 114.3 (C-3', 5'), 161.9 (C-4'), 141.5 (C-1"), 127.4 (C-2", 6"), 127.5 (C-3", 5"), 124.8 (C-4")。经查阅文献报道<sup>[11]</sup>, 将化

合物**7**鉴定为 2(S)-hydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)-5-phenyl-1-pentanone。

**化合物8:** 白色粉末, 分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.13 (1H, m, H-4'), 7.21 (2H, m, H-2', 6'), 7.33 (2H, m, H-3', 5'), 7.19 (1H, m, H-4"), 7.23 (2H, m, H-2", 6"), 7.35 (2H, m, H-3", 5"), 2.54 (2H, m, H-1), 4.49 (1H, m, H-2), 4.50 (1H, m, H-3), 2.57 (2H, m, H-4), 2.59 (2H, m, H-5); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 37.1 (C-1), 76.4 (C-2), 78.7 (C-3), 29.3 (C-4), 32.9 (C-5), 144.1 (C-1'), 129.2 (C-3', 5'), 128.4 (C-2', 6'), 126.8 (C-4'), 143.7 (C-1"), 129.4 (C-3", 5"), 128.4 (C-2", 6"), 129.6 (C-4")。根据以上数据分析, 经查阅文献报道<sup>[12]</sup>, 将化合物**8**鉴定为 (2R,3R)-1,5-diphenylpentane-2,3-diol。

**化合物9:** 白色晶体(甲醇), 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 2.17 (1H, m, H-8), 2.40 (1H, dd,  $J$  = 12.6, 11.4 Hz, H-7'a), 2.57 (1H, m, H-8'), 2.81 (1H, dd,  $J$  = 12.6, 4.8 Hz, H-7'b), 3.45 (1H, overlap, H-9a), 3.54 (1H, dd,  $J$  = 7.2, 7.8 Hz, H-9'a), 3.64 (1H, m, H-9b), 3.72 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.73 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (1H, dd,  $J$  = 6.0, 7.8 Hz, H-9'b), 4.64 (1H, m, H-7), 6.56 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-6'), 6.65~6.70 (3H, overlap, H-2', 5', 6), 6.73 (1H, brs, H-5), 6.81 (1H, brs, H-2); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 134.4 (C-1), 109.6 (C-2), 147.1 (C-3), 144.2 (C-4), 114.7 (C-5), 117.9 (C-6), 81.5 (C-7), 52.2 (C-8), 58.2 (C-9), 131.4 (C-1'), 112.4 (C-2'), 147.1 (C-3'), 145.2 (C-4'), 115.1 (C-5'), 120.3 (C-6'), 31.9 (C-7'), 41.7 (C-8'), 71.5 (C-9'), 55.3, 55.2 (OCH<sub>3</sub>)。经查阅文献报道<sup>[13]</sup>, 将化合物**9**鉴定为落叶松树脂醇。

**化合物10:** 淡黄色油状物, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.78 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5'), 6.58 (1H, dd,  $J$  = 7.8, 2.2 Hz, H-6'), 6.54 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-2'), 6.48 (1H, s, H-5), 6.24 (1H, s, H-2), 3.79 (1H, m, H-7'), 3.78 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.72 (1H, m, H-9'a), 3.70 (2H, m, H-9), 3.52 (1H, m, H-9'b), 2.78 (2H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-7), 2.02 (1H, m, H-8), 1.78 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 127.1 (C-1), 111.8 (C-2), 145.5 (C-3), 144.1 (C-4), 116.2 (C-5), 132.6 (C-6), 32.3 (C-7), 38.0 (C-8), 63.5 (C-9), 137.1 (C-1'), 113.2 (C-2'), 147.3 (C-3'), 144.6 (C-4'), 115.2 (C-5'), 121.4 (C-6'), 59.7 (C-9'), 55.6 (3'-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (3-OCH<sub>3</sub>)。经

查阅文献报道<sup>[14]</sup>, 将化合物 **10** 鉴定为异落叶松树脂醇。

化合物 **11**: 无色固体, 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>。  
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.82 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.58 (1H, dd, J = 7.8, 1.2 Hz, H-6), 6.60 (1H, s, H-2), 6.78 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5'), 6.48 (1H, dd, J = 7.8, 1.8 Hz, H-6'), 6.40 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 4.18 (1H, dd, J = 9.6, 7.2 Hz, H-9'a), 3.88 (1H, dd, J = 9.6, 7.2 Hz, H-9'b), 2.96 (1H, dd, J = 13.2, 5.4 Hz, H-7a), 2.87 (1H, dd, J = 13.2, 7.8 Hz, H-7b), 2.58 (1H, dd, J = 13.2, 6.6 Hz, H-7'a), 2.50 (1H, dd, J = 13.2, 6.6 Hz, H-7'b), 2.50 (1H, m, H-8'), 3.18 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.19 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 129.5 (C-1), 111.2 (C-2), 146.4 (C-3), 144.2 (C-4), 114.1 (C-5), 121.7 (C-6), 34.3 (C-7), 46.5 (C-8), 178.0 (C-9), 129.2 (C-1'), 111.0 (C-2'), 146.3 (C-3'), 144.1 (C-4'), 114.1 (C-5'), 38.2 (C-7'), 40.9 (C-8'), 71.4 (C-9'), 121.5 (C-6'), 55.5 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>)。经查阅文献报道<sup>[15]</sup>, 将化合物 **11** 鉴定为马台树脂醇。

化合物 **12**: 无色油状液体。分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>,  
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 1.40 (1H, m, H-2a), 2.13 (1H, m, H-2b), 1.85 (1H, m, H-3a), 1.26 (1H, m, H-3b), 2.27 (1H, m, H-4), 1.97 (1H, ddd, J = 3.6, 7.2, 16.8 Hz, H-5), 3.02 (1H, dd, J = 1.2, 14.4 Hz, H-6a), 2.48 (1H, dd, J = 4.2, 14.4 Hz, H-6b), 5.73 (1H, s, H-9), 1.80 (1H, s, H-13), 1.34 (1H, s, H-14), 0.88 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-15), 4.28 (1H, s, 1-OH), 5.16 (1H, s, 8-OH); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 72.1 (C-1), 34.4 (C-2), 31.3 (C-3), 36.7 (C-4), 53.3 (C-5), 24.1 (C-6), 151.3 (C-7), 87.2 (C-8), 120.2 (C-9), 150.3 (C-10), 122.1 (C-11), 170.1 (C-12), 7.8 (C-13), 27.4 (C-14), 14.5 (C-15)。经查阅文献报道<sup>[16]</sup>, 将化合物 **12** 鉴定为 4α,5βH-guai-9,7(11)-dien-12,8-olide-12,8α-diol。

#### 参考文献

[1] 石磊岭, 马国需, 杨峻山, 等. 天山假狼毒的化学成分

- 研究 [J]. 中草药, 2016, 47(2): 223-226.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 (下册) [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [3] 卓兆莲, 高英, 李卫民, 等. 中药狼毒考证 [J]. 中医药学报, 2006, 34(3): 50-53.
- [4] 仇立波, 孙忠人, 于佳妮. 狼毒考证集萃 [J]. 四川中医, 2012, 30(9): 52-54.
- [5] Marchesini A M, Prado G G, Messiano G B, et al. Chemical constituents of *Aristolochia gliberti* [J]. *J Braz Chem Soc*, 2009, 20(9): 1598-1608.
- [6] Cabanillas B J, Lamer A L, Castillo D, et al. Caffeic acid esters and lignans from *Piper sanguineispicum* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(11): 1884-1890.
- [7] 王亚威, 李志峰, 何明珍, 等. 天麻化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(21): 2974-2976.
- [8] 程煜凤, 李改茹, 常军民. 新疆维药刺糖化学成分研究 [J]. 中国测试, 2014, 40(2): 53-55.
- [9] 吴斌, 吴立军, 张磊, 等. 麻叶千里光抗菌化学成分的研究 (I) [J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21(5): 341-344.
- [10] Kogiso S, Hosozawa S, Wada K, et al. Daphneolone in the roots of *Daphne odora* [J]. *Phytochemistry*, 1974, 13(10): 2332-2334.
- [11] Devkota H P, Watanabe M, Watanabe T, et al. Diarylpentanoids from *Diplomorpha canescens* and *Diplomorpha ganpi* [J]. *Phytochem Lett*, 2012, 5(2): 284-286.
- [12] Pelz N F, Morken J P. Modular asymmetric synthesis of 1,2-diols by single-pot allene diboration/hydroboration/cross-coupling [J]. *Org Lett*, 2006, 8(20): 4557-4559.
- [13] 左丽, 李建北, 徐景, 等. 板蓝根的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(8): 688-691.
- [14] 彭江南, 冯孝章, 梁晓天. 耳草属植物的化学研究VIII. 黄毛耳草化学成分的分离和鉴定 [J]. 中草药, 1999, 30(3): 170-172.
- [15] 黄帅, 张敬文, 张银勇, 等. 小娃娃皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2153-2156.
- [16] Liang S, Shen Y H, Feng Y, et al. Terpenoids from *Daphne aurantiaca* and their potential anti-inflammatory activity [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(4): 532-535.