

## 小花清风藤化学成分的分离与鉴定

赵兰君<sup>1</sup>, 王玉伟<sup>4\*</sup>, 李志峰<sup>2</sup>, 樊东辉<sup>1</sup>, 王琦<sup>1\*</sup>, 吴蓓<sup>3</sup>, 潘玲玲<sup>1</sup>, 冯育林<sup>2</sup>, 钟国跃<sup>1</sup>, 杨世林<sup>2</sup>

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004

2. 创新药物与高效节能降耗制药设备国家重点实验室, 江西 南昌 330006

3. 南昌市食品药品检验所, 江西 南昌 330029

4. 黑龙江省医院, 黑龙江 哈尔滨 150000

**摘要:** 目的 研究小花清风藤 *Sabia parviflora* 的化学成分。方法 利用多种色谱技术进行分离, 运用现代光谱技术鉴定化合物结构。结果 从小花清风藤中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(1)、邻苯二甲酸二丁酯(2)、猪苓精醇(3)、蔗糖(4)、丁香醛(5)、香草醛(6)、黄花菜木脂素 C(7)、克罗酰胺(8)、(-)-lyoniresinol(9)、狗牙花脂素(10)、丁香树脂醇(11)、seslignanoccidentaliol A(12)、左旋丁香树脂醇-4-O-β-D-葡萄糖苷(13)、(-)-simulanol(14)、(-)-7R,8S-dehydrodiconiferyl alcohol(15)。结论 化合物 1~15 均为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 清风藤属; 小花清风藤; 黄花菜木脂素 C; (-)-lyoniresinol; seslignanoccidentaliol A

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)03-0544-05

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.03.006

## Isolation and identification of chemical constituents from *Sabia parviflora*

ZHAO Lan-jun<sup>1</sup>, WANG Yu-wei<sup>4</sup>, LI Zhi-feng<sup>2</sup>, FAN Dong-hui<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>1</sup>, WU Bei<sup>3</sup>, PAN Ling-ling<sup>1</sup>, FENG Yu-lin<sup>2</sup>, ZHONG Guo-yue<sup>1</sup>, YANG Shi-lin<sup>2</sup>

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. State Key Laboratory of Innovative Drug and Efficient Energy-Saving Pharmaceutical Equipment, Nanchang 330006, China

3. Nanchang Food and Drug Inspection Office, Nanchang 330029, China

4. Heilongjiang Provincial Hospital, Harbin 150000, China

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents from the *Sabia parviflora*. **Methods** Various column chromatographic techniques were used to separate and purify the chemical constituents which structures were elucidated by spectral analysis. **Results** Fifteen compounds were isolated and identified as bis (2-ethylhexyl) benzene-1,2-dicarboxylate (1), dibutyl phthalate (2), darutigenol (3), sucrose (4), 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde (5), vanillin (6), cleomiscosin C (7), grossamide (8), (-)-lyoniresinol (9), ervatamisin (10), (+)-syringaresinol (11), seslignanoccidentaliol A (12), (+)-syringaresinol-4-O-β-D-glucopyranoside (13), (-)-simulanol (14), and (-)-7R,8S-dehydrodiconiferyl alcohol (15). **Conclusion** All the compounds are isolated from the genus of *Sabia* for the first time.

**Key words:** *Sabia*; *Sabia parviflora* Wall. ex Roxb; cleomiscosin C; (-)-lyoniresinol; seslignanoccidentaliol A

小花清风藤为清风藤科(Sabiaceae)清风藤属 *Sabia* Colebr. 植物小花清风藤 *Sabia parviflora* Wall. ex Roxb. 的干燥茎和叶, 主要分布于广西、贵州、云南等地, 民间俗称为“小黄药”“黄肿药”“黄

眼药”等<sup>[1-3]</sup>。其味苦, 性微寒, 具有清热利湿、止血的作用, 主要用于治疗湿热黄疸、肝炎、止血等<sup>[4-7]</sup>。根据文献报道<sup>[8-9]</sup>, 小花清风藤化学成分主要为生物碱类、五环三萜类、黄酮类、苯丙素类等化合物。

收稿日期: 2017-10-26

**基金项目:** 江西省杰出青年资助计划项目(20162BCB23003); 江西中医药大学重点学科青年教师培养计划(2015jzdxk014); 江西省百千万人才工程资助[赣人社字(2016)332号]; 江西省教育厅科技计划一般项目(GJJ170724)

**作者简介:** 赵兰君, 女, 硕士研究生, 从事中药活性成分研究。Tel: (0791)87119632 E-mail: fdh528508@163.com

**\*通信作者** 王琦, 女, 主任药师, 从事中药与天然药物新药研究。Tel: (0791)87119623 E-mail: wangqilizhifeng@126.com

王玉伟, 男, 主管药师, 研究方向为药事管理与临床药学研究。E-mail: cuimin1972@126.com

为给其质量标准的研究提供依据, 本实验进一步研究分析了小花清风藤的有效成分, 结合活性跟踪方法, 对小花清风藤 70%乙醇提取物采用多种色谱方法进行分离, 并用波谱学方法鉴定了 15 个化合物, 分别为邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯 [bis (2-ethylhexyl) benzene-1,2-dicarboxylate, **1**]、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, **2**)、豨莶精醇 (darutigenol, **3**)、蔗糖 (sucrose, **4**)、丁香醛 (3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde, **5**)、香草醛 (vanillin, **6**)、黄花菜木脂素 C (cleomiscosin C, **7**)、克罗酰胺 (grossamide, **8**)、(-)-lyoniresinol (**9**)、狗牙花脂素 (ervatamisin, **10**)、丁香树脂醇 [(+)-syringaresinol, **11**]、seslignanoccidentaliol A (**12**)、左旋丁香树脂醇 -4-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 [(+)-syringaresinol-4-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, **13**]、(-)-simulanol (**14**)、(-)-7*R*,8*S*-dehydrodiconiferyl alcohol (**15**)。化合物 **1**~**15** 为首次从该属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker avance 600 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司); Triple TOF 5600 高分辨质谱仪 (美国 ABSciex 公司); EYALA 旋转蒸发器 (日本 EYALA 公司); DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司); EL204 电子天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; LC-XR20 UPLC/HPLC (日本岛津公司); Agilent 1100 Series 制备液相色谱 (美国 Agilent 公司); Waters 2487 制备液相色谱 (美国 Waters 公司); DAION HP20 树脂 (日本三菱公司); 半制备液相和制备液相所用试剂为色谱纯, 其他均为分析纯。

小花清风藤药材于 2014 年 6 月采自贵州省安顺市紫云县猫营镇, 由江西中医药大学钟国跃教授鉴定为清风藤属植物小花清风藤 *Sabia parviflora* Wall. ex Roxb. 的干燥茎和叶, 标本 (WSZ201412) 保存在江西中医药大学。

### 2 提取与分离

取小花清风藤药材 17 kg, 用 70%乙醇提取 3 次, 时间分别为 3.0、1.5、1.5 h, 合并提取液, 滤过, 减压浓缩至无醇味。浓缩液加适量 95%乙醇使浓缩液中乙醇体积分数约为 20%, 上样于 HP-20 离子交换树脂, 依次用 30%、50%、70%、95%乙醇洗脱, 浓缩, 干燥, 得 30%乙醇洗脱部位 258 g、50%乙醇洗脱部位 94 g、70%乙醇洗脱部位 38 g 和

95%乙醇洗脱部位 79 g。

取 50%乙醇洗脱部位总浸膏, 以二氯甲烷与甲醇为流动相过硅胶柱, 洗脱得到 23 个流分 A~W, B 经过中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水 (10%、30%、50%、70%、100%) 洗脱, 再经半制备型 HPLC 制备, 得化合物 **1** (19.1 mg)、**2** (62.7 mg)、**3** (2.3 mg)、**4** (10.4 mg)、**5** (4.3 mg)、**6** (4.3 mg)、**7** (3.2 mg)。D 经过中压 ODS 反相柱色谱, 凝胶 LH-20 洗脱, 再经半制备型 HPLC 制备, 得化合物 **8** (20.5 mg)、**9** (33.2 mg)、**10** (4.2 mg)。F 经过中压 ODS 反相柱色谱, 凝胶 LH-20 洗脱, 再经半制备型 HPLC 制备, 得化合物 **11** (2.5 mg)、**12** (30.2 mg)、**13** (4.0 mg)、**14** (20.2 mg)、**15** (6.0 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 391  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 0.91 (6H, t,  $J=7.0$  Hz, H-6, 6'), 0.94 (6H, t,  $J=7.4$  Hz, H-8, 8'), 1.32~1.39 (16H, m, H-3~5, 7, 3'~5', 7'), 1.67 (2H, m, H-2, 2'), 4.20 (4H, m, H-1, 1'), 7.63 (2H, dd,  $J=6.0, 2.4$  Hz, H-4'', 5''), 7.73 (2H, dd,  $J=6.0, 2.4$  Hz, H-3'', 6'');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 11.6 (C-6, 6'), 14.6 (C-8, 8'), 24.2 (C-5, 5'), 25.1 (C-7, 7'), 30.3 (C-4, 4'), 31.8 (C-3, 3'), 40.3 (C-2, 2'), 69.2 ( $OCH_2$ ), 130.0 (C-3'', 6''), 132.5 (C-4'', 5''), 133.8 (C-1'', 2''), 169.4 ( $2\times C=O$ )。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯。

化合物 **2**: 无色油状物 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 279  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 0.96 (6H, t,  $J=7.2$  Hz, H-11, 11'), 1.44 (4H, m, H-10, 10'), 1.70 (4H, m, H-9, 9'), 4.28 (4H, t,  $J=6.6$  Hz, H-8, 8'), 7.58 (2H, dd,  $J=3.6, 5.4$  Hz, H-4, 5), 7.70 (2H, dd,  $J=3.6, 5.4$  Hz, H-3, 6);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 12.7 (C-11, 11'), 18.8 (C-10, 10'), 30.3 (C-9, 9'), 65.2 (C-8, 8'), 128.5 (C-3, 6), 130.9 (C-4, 5), 132.3 (C-1, 2), 167.8 (C-7, 7')。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 321  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.36 (1H, s, H-14), 3.68 (1H, dd,  $J=10.4, 2.4$  Hz, H-16a), 3.53 (1H, dd,  $J=9.0, 6.0$  Hz, H-16b), 3.42 (1H, dd,  $J=8.4, 2.4$  Hz, H-15), 3.20 (1H, m, H-3), 2.31 (1H, m, Ha-7), 2.05 (1H, m, H-7b), 0.99 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-17), 0.84 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, s, H-20);

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 138.2 (C-8), 130.6 (C-14), 80.2 (C-3), 79.9 (C-15), 64.6 (C-16), 55.9 (C-5), 51.6 (C-10), 40.2 (C-4), 39.7 (C-1), 38.7 (C-13), 38.5 (C-9), 37.5 (C-7), 32.5 (C-12), 29.2 (C-19), 28.5 (C-2), 24.1 (C-17), 23.7 (C-6), 20.0 (C-11), 16.6 (C-18), 15.9 (C-20)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为稀荬精醇。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 321  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.39 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-1), 4.10 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-3'), 3.76 (1H, m, H-5'), 3.63 (1H, m, H-3) 3.36 (1H, m, H-2), 3.31 (1H, m, H-5);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 105.5 (C-2'), 93.8 (C-1), 83.9 (C-5'), 79.4 (C-3'), 75.8 (C-4'), 74.8 (C-3), 74.5 (C-5), 73.4 (C-2), 71.5 (C-4), 64.2 (C-6'), 63.5 (C-1'), 62.3 (C-6)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为蔗糖。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 165  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 9.76 (1H, s, H-7), 7.25 (2H, s, H-2, 6), 3.93 (6H, s,  $2\times-\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 193.1 (C-7), 149.8 (C-3, 5), 144.0 (C-4), 129.3 (C-1), 108.4 (C-2, 6), 57.0 ( $2\times-\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为丁香醛。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 151  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 9.70 (1H, s, -CHO), 7.43 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz, H-6), 7.41 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2), 6.90 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 3.90 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 192.9 (-CHO), 156.1 (C-4), 150.1 (C-3), 130.2 (C-1), 128.4 (C-2), 116.7 (C-5), 111.3 (C-6), 56.5 ( $-\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为香草醛。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 415  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 8.58 (1H, s, -OH), 7.96 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-4), 6.95 (1H, s, H-5), 6.77 (2H, s, H-2', 6'), 6.32 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 4.96 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-7'), 4.37 (1H, m, H-8'), 3.84 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ) 3.77 (6H, s,  $2\times\text{OCH}_3$ ), 3.71 (1H, s, H-9'a), 3.38 (1H, m, H-9'b);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 160.0 (C-2), 148.0 (C-3', 5'), 145.3 (C-4), 144.8 (C-6), 138.0 (C-9), 136.9 (C-7), 136.3 (C-4'), 131.9 (C-8), 125.7 (C-1'), 113.1 (C-3), 111.1 (C-10), 105.6 (C-2', 6'), 101.0 (C-5), 78.2 (C-8'),

76.2 (C-7'), 59.9 (C-9'), 56.1 (3', 5'- $\text{OCH}_3$ ), 55.9 (6'- $\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为黄花菜木脂素 C。

化合物 **8**: 透明油状物 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 419  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.58 (1H, s, H-2'), 6.38 (2H, s, H-2, 6), 4.31 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-7), 3.85 (3H, s, 3'- $\text{OCH}_3$ ), 3.73 (6H, s, 3, 5'- $\text{OCH}_3$ ), 3.59 (1H, dd,  $J = 10.8, 5.4$  Hz, H-9'b), 3.47~3.51 (3H, m, H-9, 9'a), 3.38 (3H, s, 5'- $\text{OCH}_3$ ), 2.70 (1H, dd,  $J = 15.0, 10.2$  Hz, H-7'b), 2.58 (1H, dd,  $J = 14.4, 3.0$  Hz, H-7'a), 1.96 (1H, m, H-8), 1.62 (1H, m, H-8');  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 149.1 (C-3, 5), 148.8 (C-3'), 147.8 (C-5'), 139.5 (C-4'), 139.0 (C-1), 134.6 (C-4), 130.3 (C-1'), 126.4 (C-6'), 107.9 (C-2'), 107.0 (C-2, 6), 66.9 (C-9'), 64.3 (C-9), 60.3 (5'- $\text{OCH}_3$ ), 56.9 (3, 5'- $\text{OCH}_3$ ), 56.7 (3'- $\text{OCH}_3$ ), 49.1 (C-8), 42.4 (C-7), 41.0 (C-8'), 33.7 (C-7')。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 (-)-南烛木树脂酚。

化合物 **9**: 白色粉末 (微溶于甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 415  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 8.39 (1H, t,  $J = 6.0$  Hz, 9''-NH), 8.06 (1H, t,  $J = 6.0$  Hz, 9'-NH), 7.36 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7), 7.13 (1H, s, H-2), 7.03 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2'', 6''), 6.88 (1H, brs, H-6), 6.73 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-5'''), 6.72 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6'''), 6.69 (2H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-3', 5'), 6.68 (2H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-3'', 5''), 6.47 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8), 5.89 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-7'''), 4.22 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-8'''), 3.84 (3H, s, 3'- $\text{OCH}_3$ ), 3.71 (3H, s, 3'''- $\text{OCH}_3$ ), 3.34 (2H, m, H-8''), 2.66 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-7'), 2.66 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-7'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 169.5 (C-10''), 165.2 (C-10'), 155.7 (C-4'), 155.7 (C-4''), 148.7 (C-4), 147.7 (C-3'''), 146.9 (C-4'''), 144.1 (C-3), 138.7 (C-7), 130.6 (C-1'''), 129.6 (C-2'), 129.5 (C-6'), 129.5 (C-2'', 6''), 129.4 (C-1''), 129.3 (C-1'), 128.6 (C-1), 128.6 (C-5), 119.7 (C-8), 118.8 (C-6'''), 115.9 (C-6), 115.5 (C-5'''), 115.2 (C-3', 5'), 115.1 (C-3'', 5''), 111.8 (C-2), 110.4 (C-2'''), 87.7 (C-7'''), 55.9 (C-8'''), 55.8 (3'- $\text{OCH}_3$ ), 55.7 (3'''- $\text{OCH}_3$ ), 40.9 (C-8'), 40.7 (C-8''), 34.4 (C-7'), 34.2 (C-7'')。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为克罗酰胺。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 583

[M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.00 (1H, brs, H-2''), 6.97 (1H, brs, H-2'), 6.86 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5'), 6.79 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5''), 6.75 (2H, d, *J* = 7.9 Hz, H-6', 6''), 6.75 (1H, brs, H-6), 6.72 (1H, brs, H-2), 4.99 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-7''), 4.76 (1H, brs, H-7'), 4.28 (2H, m, H-9a, 9'a), 4.10 (1H, m, H-8''), 3.93 (3H, m, H-9b, 9'b, 9''b), 3.87 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.37 (1H, m, H-9'a), 3.11 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 154.7 (C-3), 154.7 (C-5), 148.8 (C-3'), 148.8 (C-3''), 147.3 (C-4'), 147.0 (C-4''), 139.2 (C-1), 136.8 (C-4), 134.0 (C-1'), 133.6 (C-1''), 120.9 (C-6'), 120.8 (C-6''), 115.9 (C-5'), 115.8 (C-5''), 111.7 (C-2'), 111.6 (C-2''), 104.4 (C-2), 104.3 (C-6), 88.9 (C-8''), 87.4 (C-7), 87.4 (C-7'), 74.5 (C-7''), 73.2 (C-9), 73.2 (C-9'), 62.0 (C-9''), 57.0 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (5-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (3''-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (C-8'), 55.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为狗牙花脂素。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS *m/z*: 417 [M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 3.15 (1H, m, H-8, 8'), 3.85 (12H, s, 4×-OCH<sub>3</sub>), 4.27 (2H, m, H-9a, 9'), 3.88 (2H, m, H-9b, 9'b), 4.71 (2H, d, *J* = 4.3 Hz, H-7, 7'), 6.66 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 54.1 (C-8, 8'), 55.4 (C-4×-OCH<sub>3</sub>), 71.4 (C-9, 9'), 86.2 (C-7, 7'), 103.1 (C-2, 2', 6, 6'), 131.7 (C-1, 1'), 134.8 (C-4, 4'), 148.0 (C-3, 3', 5, 5')。以上数据与文献报道一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为丁香树脂醇。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS *m/z*: 585 [M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.82 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.73 (1H, s, H-5), 6.66 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.1 Hz, H-6), 2.92 (1H, dd, *J* = 13.6, 5.1 Hz, H-7a), 2.53 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.1 Hz, H-7b), 2.70~2.76 (1H, m, H-8), 3.91 (1H, q, *J* = 6.0 Hz, H-9a), 3.69~3.72 (1H, m, H-9b), 6.68 (2H, brs, H-2', 6'), 2.31~2.38 (1H, m, H-8'), 7.00 (1H, brs, H-2''), 6.74 (1H, brs, H-5''), 6.77 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6''), 4.98 (1H, dd, *J* = 4.8, 3.6 Hz, H-7''), 4.90 (1H, s, H-7'), 4.01~4.05 (1H, m, H-8''), 3.90 (1H, s, H-9'a), 3.48 (1H, m, H-9'b), 3.85 (12H, s, 4×-OMe); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 133.6 (C-1), 113.5 (C-2), 148.8 (C-3), 146.2 (C-4), 116.3 (C-5), 122.3 (C-6), 33.7

(C-7), 43.9 (C-8), 73.9 (C-9), 141.2 (C-1'), 104.2 (C-2'), 154.6 (C-3'), 136.0 (C-4'), 154.6 (C-5'), 104.2 (C-6'), 84.2 (C-7'), 54.3 (C-8'), 60.8 (C-9'), 134 (C-1''), 111.5 (C-2''), 148.8 (C-3''), 147 (C-4''), 115.8 (C-5''), 120.8 (C-6''), 73.9 (C-7''), 87.6 (C-8''), 61.7 (C-9''), 56.5 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (3''-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (5'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 seslignanoccidentaliol A。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS *m/z*: 579 [M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 4.88 (1H, s, H-1''), 6.73 (2H, s, H-2, 6), 6.67 (2H, s, H-2', 6'), 4.78 (1H, d, *J* = 4.2 Hz, H-7), 4.73 (1H, d, *J* = 4.2 Hz, H-7'), 4.28 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.92 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.87 (6H, s, 2×-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (6H, s, 2×-OCH<sub>3</sub>), 3.15 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 154.5 (C-4), 149.5 (C-4'), 139.7 (C-3), 139.7 (C-5), 136.4 (C-1), 135.7 (C-1'), 133.2 (C-3', 5'), 105.5 (C-1''), 105.0 (C-2, 6), 104.6 (C-2', 6'), 87.7 (C-7), 87.3 (C-7'), 78.5 (C-5''), 78.0 (C-3''), 75.8 (C-2''), 73.0 (C-9), 73.0 (C-9'), 71.5 (C-4''), 62.7 (C-6''), 57.2 (2×-OCH<sub>3</sub>), 57.0 (2×-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (C-8'), 55.6 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为左旋丁香树脂醇-4-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS *m/z*: 387 [M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.98 (1H, brs, H-2'), 6.96 (1H, brs, H-6'), 6.68 (2H, s, H-2, 6), 6.55 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7'), 6.23 (1H, dt, *J* = 15.8, 5.8 Hz, H-8'), 5.53 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, H-7), 4.20 (2H, d, *J* = 5.6 Hz, H-9'), 3.89 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.82 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.75 (1H, dd, *J* = 11.0, 5.5 Hz, H-9), 3.68 (1H, brs, H-9), 3.50 (1H, brq, *J* = 6.3 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 55.5 (C-8), 56.9 (5-OCH<sub>3</sub>), 56.9 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.9 (3'-OCH<sub>3</sub>), 64.0 (C-9'), 65.0 (C-9), 89.6 (C-7), 104.3 (C-2), 112.3 (C-2'), 116.7 (C-6'), 127.8 (C-8'), 130.4 (C-5'), 132.1 (C-7'), 132.8 (C-1'), 133.9 (C-1), 136.6 (C-4), 145.7 (C-3'), 149.4 (C-4'), 149.5 (C-3)。以上数据与文献报道一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为 (-)-simulanol。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS *m/z*: 357 [M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.98 (1H, brs, H-6'), 6.95 (2H, brs, H-2, 2'), 6.84 (1H, brd, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.77 (1H, brd, *J* = 8.1 Hz, H-6), 6.55 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7'), 6.24 (1H, dt, *J* = 15.8, 5.8

Hz, H-8'), 5.53 (1H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-7), 4.20 (2H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-9'), 3.88 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (2H, m, H-9), 3.82 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.50 (1H, brq,  $J = 6.2$  Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 56.9 (3'-OCH<sub>3</sub>), 64.0 (C-9'), 65.0 (C-9), 89.5 (C-7), 110.7 (C-2), 112.2 (C-2'), 116.3 (C-5), 116.7 (C-6'), 119.9 (C-6), 127.7 (C-8'), 130.5 (C-7'), 132.3 (C-5'), 132.7 (C-1'), 134.7 (C-1), 145.6 (C-3'), 147.7 (C-4), 149.3 (C-4'), 149.4 (C-3)。以上数据与文献报道一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为 (-)-7R,8S-dehydrodiconiferyl alcohol。

#### 参考文献

- [1] 贵州植物志编辑委员会. 贵州植物志 (第5卷) [M]. 成都: 四川民族出版社, 1988.
- [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] 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.
- [4] 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.
- [5] 邓云飞. 中国清风藤属 *Sabia* Colebr. (清风藤科) 的订正 [J]. 热带亚热带植物学报, 2001, 9(1): 45-48.
- [6] 曲新艳, 张会敏, 张晓娟, 等. 小花清风藤水提物体内抗流感病毒的研究 [J]. 生物技术通讯, 2015, 26(6): 802-804.
- [7] 杨莹, 张永萍, 梁光义. 小花清风藤胶囊的保肝作用研究及其急毒实验 [J]. 中国现代应用药学, 2013, 30(11): 1166-1170.
- [8] 温迪, 孙庆文, 潘国吉, 等. 清风藤属药用植物研究进展 [J]. 贵州科学, 2016, 34(3): 25-31.
- [9] 刘易蓉, 梁光义, 张永萍. 清风藤属药用植物的研究概况 [J]. 贵阳中医学院学报, 2006, 28(1): 50-52.
- [10] Katade S R, Pawar P V, Tungikar V B, *et al.* Larvicidal activity of bis (2-ethylhexyl) benzene-1,2-dicarboxylate from *Sterculia guttata* seeds against two mosquito species [J]. *Chem Biodiver*, 2006, 3(1): 49-53.
- [11] 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.
- [12] 俞桂新, 王峥涛. 豨莶草化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(24): 1854-1857.
- [13] 关放, 王军宪, 杨云. 美观马先蒿化学成分的研究 [J]. 中药材, 2004, 27(12): 920-921.
- [14] 文屏, 韩慧英, 王乃利, 等. 毛茛子梢化学成分的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(8): 1143-1145.
- [15] 王岩, 张海宁, 王文婧, 等. 椿皮化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(4): 649-652.
- [16] 石金敏, 李震, 敬林林, 等. 黄秋葵氯仿部位化学成分研究 [J]. 中国医药工业杂志, 2012, 43(12): 987-990.
- [17] 吴兆圆, 李蓉涛. 碎米花杜鹃根的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(2): 253-257.
- [18] Lajide L, Escoubas P, Mizutani J. Termite antifeedant activity in *Xylopi aethiopica* [J]. *Cheminform*, 1995, 40(4): 1101-1104.
- [19] Xiong L, Zhu C G, Li Y R, *et al.* Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(5): 1188-1200.
- [20] Wan M N H W S, Ahmad F, Yen K H, *et al.* Anticholinesterase and anti-inflammatory constituents from *Beilschmiedia pulverulenta* Kosterm [J]. *Nat Prod Sci*, 2016, 22(4): 225-230.
- [21] Xiong L, Zhu C G, Li Y R, *et al.* Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(5): 1188-1200.
- [22] 高巍, 杨柳, 李慧慧, 等. 杯鞘石斛的化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2015, 17(4): 311-314.
- [23] Hong S S, Han X H, Hwang J S, *et al.* Lignans from the stem barks of *Kalopanax septemlobus* [J]. *Nat Prod Sci*, 2006, 12(4): 201-204.