

## 南五味子根的化学成分研究

陈佳宝, 刘佳宝, 崔保松, 李 帅\*

中国医学科学院 北京协和医学院药物研究所 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

**摘要:** 目的 对南五味子 *Kadsura longipedunculata* 根的化学成分进行研究。方法 采用硅胶、ODS、葡聚糖凝胶、HPLC 等多种色谱技术进行分离, 通过波谱技术鉴定化合物结构。结果 从南五味子根 95%乙醇提取物中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为 pinobatal (1)、leptolepisol B (2)、(7*S*,8*R*)-4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素 (3)、2,3-二-(3-甲氧基-4,7-二羟基-苯基)-丁基-1,4-二醇 (4)、(7'*S*,8*R*,8'*S*)-4,4',9-三羟基-3,3',5-三甲氧基-9'-*O*-β-*D*-吡喃木糖-2,7'-环木脂素 (5)、avicularin (6)、异落叶松脂素 (7)、lawsorosemarinol (8)、(+)-安五脂素 (9)、异落叶松脂素-2α-*O*-β-*D*-木糖苷 (10)、原花青定 B3 (11)、原飞燕草素 B3 (12)、(-)-槲儿茶素 (13)、(+)-儿茶素 (14)、脱落酸-β-*D*-吡喃葡萄糖 (15)、(-)-oleuropeic acid 8-*O*-β-*D*-glucopyranoside (16)。结论 化合物 1~8、11~13、15、16 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 南五味子; (7*S*,8*R*)-4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素; 异落叶松脂素; 原花青定 B3; 原飞燕草素 B3; 脱落酸-β-*D*-吡喃葡萄糖

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2015)02-0178-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.02.005

## Chemical constituents from roots of *Kadsura longipedunculata*

CHEN Jia-bao, LIU Jia-bao, CUI Bao-song, LI Shuai

State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Kadsura longipedunculata*. **Methods** The constituents were isolated and purified by various chromatographic methods, and the structures were elucidated by spectroscopic analysis. **Results** Sixteen compounds were isolated from the roots of *K. longipedunculata* and the structures were identified as pinobatal (1), leptolepisol B (2), 7*S*,8*R*-erythro-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan (3), 2,3-bis-(α-hydroxy-4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-butane-1,4-diol (4), (7'*S*,8*R*,8'*S*)-4,4',9-trihydroxy-3,3',5-trimethoxy-9'-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-2,7'-cyclo-lignan (5), avicularin (6), ent-isolariciresinol (7), lawsorosemarinol (8), (+)-anwulignan (9), isolariciresinol-2α-*O*-β-*D*-xyloside (10), procyanidin B3 (11), prodelphinidin B3 (12), (-)-gallo catechin (13), (+)-catechin (14), abscisic acid-β-*D*-glucopyranosyl ester (15), and (-)-oleuropeic acid 8-*O*-β-*D*-glucopyranoside (16). **Conclusion** Compounds 1—8, 11—13, 15, and 16 are isolated from the plants of *Kadsura* Kaempf. ex Juss. for the first time.

**Key words:** *Kadsura longipedunculata* Finet et Gagnep; 7*S*,8*R*-erythro-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan; ent-isolariciresinol; procyanidin B3; prodelphinidin B3; abscisic acid-β-*D*-glucopyranosyl ester

南五味子 *Kadsura longipedunculata* Finet et Gagnep 为木兰科 (Magnoliaceae) 南五味子属 *Kadsura* Kaempf. ex Juss. 植物, 又名长梗南五味子、红木香、广福藤、紫金皮, 产于江苏、安徽、浙江、江西等地<sup>[1]</sup>。其根部药用, 味辛苦, 性温, 有活血消肿、祛风通络、理气止痛之功效; 用于风湿性关

节炎、跌打损伤、月经不调、中暑腹痛、溃疡病、胃肠炎等<sup>[2]</sup>。现代研究表明南五味子具有抗氧化、血小板活化因子拮抗活性<sup>[3]</sup>。

五味子是我国传统中药, 来源于木兰科五味子属植物五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的干燥成熟果实, 临床上五味子属植物常以果实入

收稿日期: 2014-11-28

基金项目: 科技重大专项-重大新药创制“十一五”计划: 中药标准物质研制和开发的技术平台 (2009ZX09308); 黑龙江中医药大学北药基础与应用研究重点实验室开放研究课题

作者简介: 陈佳宝, 女, 硕士研究生, 研究方向为中药有效成分及标准物质的研究。E-mail: chenjiabao@imm.ac.cn

\*通信作者 李 帅 Tel: (010)63164628 E-mail: lishuai@imm.ac.cn

药,具有固涩收敛、益气生津、补肾宁心之功效<sup>[4]</sup>;而南五味子属植物则常用根和藤茎药用,具有活血化瘀、行气止痛之功效,这主要是由于2个属药用植物化学成分差异造成的<sup>[5]</sup>。通过文献调研,发现五味子属和南五味子属植物的主要成分均是木脂素类和三萜类化合物。其中,螺苯骈呋喃型联苯环辛烯类木脂素是南五味子属的特征成分,其主要活性为抗凝血和抑制血小板聚集、钙离子拮抗等,为南五味子属植物作为活血化瘀药用的物质基础<sup>[3]</sup>。

为进一步寻找和阐明其活血消肿、祛风通络的活性成分,本实验对南五味子根的化学成分进行了深入系统的研究,从其95%乙醇提取物中分离得到16个化合物,其中包括10个木脂素类化合物、4个聚萸烷醇多酚类化合物、1个倍半萜苷和1个单萜苷类化合物,分别鉴定为pinobatol (1)、leptolepisol B (2)、(7*S*,8*R*)-4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素 (7*S*,8*R*-*erythro*-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan, 3)、2,3-二-(3-甲氧基-4,7-二羟基-苯基)-丁基-1,4-二醇 [2,3-bis-( $\alpha$ -hydroxy-4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-butane-1,4-diol, 4]、(7*S*,8*R*,8'*S*)-4,4',9-三羟基-3,3',5-三甲氧基-9'-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃木糖-2,7'-环木脂素 [(7*S*,8*R*,8'*S*)-4,4',9-trihydroxy-3,3',5-trimethoxy-9'-*O*- $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-2,7'-cyclo-lignan, 5]、aviculin (6)、异落叶松脂素 (*ent*-isolariciresinol, 7)、lawsorosemarinol (8)、(+)-安五脂素 [(+)-anwulignan, 9]、异落叶松脂素-2 $\alpha$ -*O*- $\beta$ -*D*-木糖苷 (isolariciresinol-2 $\alpha$ -*O*- $\beta$ -*D*-xyloside, 10)、原花青定 B3 (procyanidin B3, 11)、原飞燕草素 B3 (prodelphinidin B3, 12)、(-)-槲儿茶素 [(-)-gallocatechin, 13]、(+)-儿茶素 [(+)-catechin, 14]、脱落酸- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖 (abscisic acid- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl ester, 15)、(-)-oleuropeic acid 8-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (16)。其中,化合物1~8、11~13、15、16为首次从该属植物中分得。

## 1 仪器与材料

Agilent 1000 Series LC-MSD-Trap-SL 型 ESI-MS 质谱仪 (美国 Agilent 公司), Inova-500 型核磁共振光谱仪 (美国 Varian 公司), LabAlliance PREP100 高效液相色谱泵配备 LabAlliance Model-210 单波长紫外吸收检测器 (美国科学系统), 半制备色谱柱为 5C<sub>18</sub>-PAQ (250 mm×10 mm, 5  $\mu$ m, 日本 Cosmosil 公司), ODS 柱色谱填料 (日本 YMC 公司), 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (瑞典

GE Healthcare Bio-Science AB 公司), 柱色谱用硅胶和薄层色谱用硅胶 (烟台市化学工业研究所生产)。所用试剂购自北京化工厂, 级别为分析纯或色谱纯。

长梗南五味子根于2010年3月采自江西省九江县, 经江西省科学院生物资源研究所九江县森林植物研究所谭策铭鉴定为南五味子 *Kadsura longipedunculata* Finet et Gagnep 的根。植物标本 (样品编号 ID-S-2591) 保存于中国医学科学院药物研究所标本室。

## 2 提取与分离

南五味子干燥根 34 kg, 用 95%乙醇浸泡提取, 乙醇加入量以刚好把药材浸没为准, 每次浸泡 24 h, 共 4 次。合并上述滤液, 50 °C 减压浓缩, 得浸膏 2 400 g。总浸膏 2 400 g 经硅胶柱色谱, 依次用石油醚-丙酮 (石油醚、50:1、10:1、5:1、3:1、1:1、丙酮)、80%乙醇洗脱, 得到 15 个部位。部位 7 和 8 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 洗脱剂为石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1), 再经过甲醇重结晶分离得到化合物 9 (109.3 g)。部位 14 和 15 的浸膏 (1 024.5 g) 分别加适量水分散混悬溶解, 经醋酸乙酯萃取, 分别得到部位 14 和 15 的醋酸乙酯部位及部位 14 和 15 的水部位。部位 14 的醋酸乙酯浸膏加适量水分散混悬溶解, 滤去不溶物, 滤液冻干 (60 g), 将冻干样品经 ODS 柱, 甲醇-水 (20%、40%、60%、80%甲醇) 梯度洗脱, 得到 4 个组分。其中组分 14-1 (1.5 g) 经 RP<sub>18</sub> HPLC 制备 (17%甲醇) 分离得到 6 个亚组分 (A~F): 亚组分 14-1F (55 mg) 经进一步 RP<sub>18</sub> HPLC 制备 (17%甲醇) 分离得到化合物 14 (38 mg); 亚组分 14-1D (550 mg) 经进一步 RP<sub>18</sub> HPLC 制备 (18%甲醇) 分离得到化合物 11 (160 mg); 亚组分 14-1C (120 mg) 经进一步 RP<sub>18</sub> HPLC 制备 (7%乙腈) 分离得到化合物 12 (11 mg) 和 13 (20 mg); 组分 14-2 (3.4 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 洗脱剂为甲醇, 得到 7 个亚组分 (A~G): 亚组分 14-2D (160 mg) 经甲醇重结晶得到化合物 10 (48 mg); 亚组分 14-2B (290 mg) 经 RP<sub>18</sub> HPLC 制备 (30%甲醇) 分离得到化合物 15 (14 mg); 亚组分 14-2C (1 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (1:0→1:1) 梯度洗脱, 得到 5 个亚组分 (C1~C5): 亚组分 14-2C-2 (130 mg) 经 RP<sub>18</sub> HPLC 制备 (28%甲醇) 得到化合物 8 (41 mg); 亚组分 14-2C-3 (130 mg) 经 RP<sub>18</sub> HPLC 制备 (28%甲醇) 得到化合物 1 (7 mg) 和 2 (4 mg); 亚组分 14-2C-4 (480 mg) 经

RP<sub>18</sub> HPLC 制备 (27% 甲醇) 得到化合物 **5** (10 mg)、**6** (4 mg) 和 **16** (18 mg)。亚组分 14-2D (170 mg) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (1:0→1:1) 梯度洗脱, 得到 11 个亚组分 (D1~D11), 亚组分 14-2D-5 (78 mg) 经 RP<sub>18</sub> HPLC 制备 (24% 甲醇) 得到化合物 **3** (8 mg)、**4** (7 mg) 和 **7** (7 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 579  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.06 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 7.05 (1H, dd,  $J = 9.5, 2.0$  Hz, H-6'), 6.88 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6), 6.75 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.68 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5''), 6.66 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2''), 6.56 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, H-6''), 6.23 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.10 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-5'), 5.04 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-7), 4.74 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-7'), 4.29 (1H, m, H-8'), 3.85 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (1H, dd,  $J = 12.0, 2.5$  Hz, H-9'a), 3.72 (1H, dd,  $J = 12.0, 3.5$  Hz, H-9'b), 3.68 (3H, s, 3''-OCH<sub>3</sub>), 3.63 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.48 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-9''), 3.38 (2H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-9), 2.75 (1H, m, H-8), 2.52 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-7''), 1.73 (2H, m, H-8''); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 135.2 (C-1), 111.2 (C-2), 149.5 (C-3), 147.7 (C-4), 116.4 (C-5), 120.4 (C-6), 84.1 (C-7), 62.2 (C-8), 60.2 (C-9), 56.9 (C-1'), 113.9 (C-2'), 154.2 (C-3'), 184.0 (C-4'), 129.5 (C-5'), 151.3 (C-6'), 85.7 (C-7'), 80.9 (C-8'), 62.5 (C-9'), 137.7 (C-1''), 115.1 (C-2''), 153.8 (C-3''), 146.0 (C-4''), 117.1 (C-5''), 121.7 (C-6''), 32.9 (C-7''), 35.8 (C-8''), 62.5 (C-9''), 56.8 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.6 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (3''-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 pinobanol。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 597  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.95 (2H, brs, H-2', 2), 6.80 (2H, brs, H-5, 6), 6.76 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, H-6'), 6.72 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5''), 6.70 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2''), 6.67 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.58 (1H, dd,  $J = 8.5, 1.5$  Hz, H-6''), 4.76 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-7), 4.75 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-7'), 4.25 (1H, m, H-8), 4.20 (1H, m, H-8'), 3.78 (2H, dd,  $J = 11.5, 5.5$  Hz, H-9'a, 9a), 3.74 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.68 (2H, overlap, H-9'b, 9b), 3.68 (6H, brs, 3, 3''-OCH<sub>3</sub>), 3.48 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-9''), 2.52 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-7''), 1.72 (2H, m, H-8''); <sup>13</sup>C-NMR (125

MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 137.4 (C-1), 113.0 (C-2), 151.9 (C-3), 148.8 (C-4), 118.8 (C-5), 121.3 (C-6), 74.2 (C-7), 86.6 (C-8), 62.5 (C-9), 134.5 (C-1'), 112.1 (C-2'), 149.0 (C-3'), 147.3 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.2 (C-6'), 74.3 (C-7'), 86.8 (C-8'), 62.5 (C-9'), 138.4 (C-1''), 114.3 (C-2''), 152.1 (C-3''), 147.5 (C-4''), 119.8 (C-5''), 122.1 (C-6''), 33.0 (C-7''), 35.8 (C-8''), 62.5 (C-9''), 56.8 (3, 3', 3''-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 leptolepisol B。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 401  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.60~6.94 (6H, H-2, 5, 6, 2', 5', 6'), 4.76 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-7), 4.22 (1H, m, H-8), 3.79 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.5$  Hz, H-9a), 3.74 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.73 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.68 (1H, dd,  $J = 12.0, 3.5$  Hz, H-9b), 3.49 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-9'), 2.54 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-7'), 1.73 (2H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 134.5 (C-1), 112.1 (C-2), 149.0 (C-3), 147.3 (C-4), 115.9 (C-5), 121.3 (C-6), 74.4 (C-7), 87.0 (C-8), 138.4 (C-1'), 114.3 (C-2'), 152.2 (C-3'), 147.6 (C-4'), 120.0 (C-5'), 122.2 (C-6'), 33.0 (C-7'), 35.9 (C-8'), 62.5 (C-9, 9'), 56.8 (-OCH<sub>3</sub>), 56.6 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 (7S,8R)-4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇)。EI-MS  $m/z$ : 394  $[M]^+$ 。H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.97 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2, 2'), 6.82 (2H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6, 6'), 6.73 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5, 5'), 4.87 (2H, brd,  $J = 8.0$  Hz, H-7, 7'), 3.82 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.64 (2H, dd,  $J = 11.0, 3.0$  Hz, H-9a, 9'a), 3.55 (2H, dd,  $J = 11.0, 5.0$  Hz, H-9b, 9'b), 2.26 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 135.3 (C-1, 1'), 111.5 (C-2, 2'), 149.4 (C-3, 3'), 147.7 (C-4, 4'), 116.3 (C-5, 5'), 120.8 (C-6, 6'), 84.7 (C-7, 7'), 55.7 (C-8, 8'), 62.1 (C-9, 9'), 56.7 (-OCH<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 2,3-二-(3-甲氧基-4,7-二羟基苯基)-丁基-1,4-二醇。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 545  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.70 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.59 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.50 (1H, s, H-6), 6.44 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6'), 4.29 (1H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-7'), 4.15 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1''), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (1H, overlap,

H-5''a), 3.77 (1H, overlap, H-4''), 3.71 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.59 (1H, dd,  $J = 11.0, 4.0$  Hz, H-9a), 3.48 (1H, dd,  $J = 11.0, 7.0$  Hz, H-9b), 3.41 (1H, m, H-9'a), 3.36 (1H, dd,  $J = 10.0, 4.0$  Hz, H-9'b), 3.28 (1H, overlap, H-5''b), 3.25 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.16 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-3''), 3.10 (1H, t,  $J = 11.0$  Hz, H-2''), 2.66 (1H, dd,  $J = 15.0, 4.0$  Hz, H-7a), 2.54 (1H, m, H-7b), 1.98 (1H, m, H-8'), 1.65 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 130.4 (C-1), 126.9 (C-2), 147.9 (C-3), 139.2 (C-4), 148.9 (C-5), 108.1 (C-6), 34.3 (C-7), 40.9 (C-8), 66.4 (C-9), 140.5 (C-1'), 113.9 (C-2'), 149.0 (C-3'), 145.6 (C-4'), 116.0 (C-5'), 122.0 (C-6'), 42.9 (C-7'), 47.2 (C-8'), 71.4 (C-9'), 105.8 (C-1''), 75.3 (C-2''), 78.3 (C-3''), 71.6 (C-4''), 67.3 (C-5''), 56.9 (3-OCH<sub>3</sub>), 60.3 (5-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 (7'S,8R,8'S)-4,4',9-三羟基-3,3',5-三甲氧基-9'-O- $\beta$ -D-吡喃木糖基基-2,7'-环木脂素。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 529 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.70 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-6), 6.58 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.54 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6'), 6.11 (1H, s, H-3), 4.45 (1H, brs, H-1''), 3.80~3.82 (2H, m, H-7', 2''), 3.75~3.77 (1H, m, H-9'a), 3.75 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.72 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.68 (1H, dd,  $J = 10.5, 3.5$  Hz, H-9a), 3.56~3.60 (2H, m, H-9, 3''), 3.46 (1H, m, H-5''), 3.29 (1H, t,  $J = 9.5$  Hz, H-4''), 3.06 (1H, dd,  $J = 10.0, 4.0$  Hz, H-9'b), 2.77 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-7), 1.97 (1H, m, H-8), 1.81 (1H, m, H-8'), 1.13 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6''); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 129.2 (C-1), 138.4 (C-2), 117.4 (C-3), 146.4 (C-4), 149.5 (C-5), 112.8 (C-6), 33.9 (C-7), 40.4 (C-8), 65.7 (C-9), 134.3 (C-1'), 113.9 (C-2'), 147.6 (C-3'), 145.6 (C-4'), 116.4 (C-5'), 123.5 (C-6'), 48.7 (C-7'), 45.8 (C-8'), 68.3 (C-9'), 102.6 (C-1''), 72.7 (C-2''), 72.9 (C-3''), 74.2 (C-4''), 70.5 (C-5''), 18.2 (C-6''), 56.7 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 aviculin。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 383 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.68 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.62 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.60 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6'), 6.12 (1H, s, H-6), 3.75 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-7'), 3.75

(3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.72 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.58~3.66 (3H, m, H-9a, 9b, 9'a), 3.34 (1H, dd,  $J = 11.5, 4.0$  Hz, H-9'b), 2.72 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-7), 1.94 (1H, m, H-8), 1.71 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 129.3 (C-1), 138.9 (C-2), 117.7 (C-3), 146.3 (C-4), 149.3 (C-5), 112.7 (C-6), 33.9 (C-7), 40.3 (C-8), 66.3 (C-9), 134.5 (C-1'), 114.1 (C-2'), 147.5 (C-3'), 145.6 (C-4'), 116.3 (C-5'), 123.5 (C-6'), 48.4 (C-7'/8'), 48.3 (C-7'/8'), 62.5 (C-9'), 56.7 (-OCH<sub>3</sub>), 56.6 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为异落叶松脂素。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 279 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.93 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-5), 6.79 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2), 6.68 (1H, dd,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, H-6), 4.10 (1H, m, H-2'), 3.78 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (4H, m, H-1, 3'), 3.50 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-9), 2.57 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-7), 1.76 (2H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 138.6 (C-1), 114.4 (C-2), 152.3 (C-3), 147.1 (C-4), 119.8 (C-5), 122.2 (C-6), 33.0 (C-7), 35.9 (C-8), 62.5 (C-9), 62.3 (C-1', 3'), 83.6 (C-2'), 56.7 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 lawsorosemarinol。

化合物 **9**: 白色晶体 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 351 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.76 (1H, brs, H-2'), 6.74 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-5'), 6.73 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.71 (1H, brs, H-2), 6.66 (1H, brd,  $J = 7.5$  Hz, H-6'), 6.26 (1H, brd,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 5.93 (2H, d,  $J = 1.5$  Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 3.81 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.75 (2H, m, H-7a, 7'a), 2.28 (2H, m, H-7b, 7'b), 1.75 (2H, m, H-8, 8'), 0.83 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, 8'-CH<sub>3</sub>), 0.82 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, 8-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 136.6 (C-1), 110.0 (C-2), 148.5 (C-3), 146.5 (C-4), 108.6 (C-5), 122.7 (C-6), 39.2 (C-7), 40.0 (C-8), 16.4 (C-9), 133.9 (C-1'), 113.2 (C-2'), 145.5 (C-3'), 148.1 (C-4'), 115.4 (C-5'), 122.3 (C-6'), 39.5 (C-7'), 40.1 (C-8'), 16.5 (C-9'), 56.2 (-OCH<sub>3</sub>), 101.6 (-OCH<sub>2</sub>O-)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 (+)-安五脂素。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 515 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.72 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.68 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.59 (1H, s, H-6), 6.57 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, H-6'), 6.12 (1H, s, H-3), 3.99 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1''), 3.99

(1H, overlap, H-9a), 3.92 (1H, dd,  $J = 9.5, 2.5$  Hz, H-9b), 3.76 (1H, overlap, H-7'), 3.75 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.70 (1H, dd,  $J = 11.0, 3.5$  Hz, H-9'a), 3.65 (1H, dd,  $J = 11.0, 6.5$  Hz, H-9'b), 3.40 (1H, m, H-5''a), 3.23 (1H, t,  $J = 8.5$  Hz, H-4''), 3.17 (1H, dd,  $J = 10.0, 3.5$  Hz, H-5''b), 3.14 (1H, dd,  $J = 8.5, 7.0$  Hz, H-3''), 3.06 (1H, dd,  $J = 11.5, 10.5$  Hz, H-2''), 2.76 (2H, m, H-7), 2.01 (1H, m, H-8'), 1.79 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 129.4 (C-1), 134.6 (C-2), 117.7 (C-3), 145.5 (C-4), 147.5 (C-5), 114.6 (C-6), 34.1 (C-7), 39.9 (C-8), 65.4 (C-9), 138.9 (C-1'), 112.7 (C-2'), 149.2 (C-3'), 146.2 (C-4'), 116.4 (C-5'), 123.4 (C-6'), 48.2 (C-7'), 46.2 (C-8'), 69.7 (C-9'), 106.1 (C-1''), 75.3 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.6 (C-4''), 67.2 (C-5''), 56.7 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为异落叶松脂素-2 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-木糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 577 [M-H]<sup>-</sup>。该化合物存在 2 种构象不同的异构体, 难以分离, 结构见图 1。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.89 (0.67H, d,  $J = 1.5$  Hz), 6.74~6.79 (0.67H, m), 6.71 (0.33H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.70 (0.33H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.68 (0.67H, d,  $J = 1.5$  Hz), 6.62 (0.67H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.61 (0.67H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.53 (0.67H, d,  $J = 1.5$  Hz), 6.41 (0.67H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz), 6.19 (0.67H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz), 6.01 (0.67H, s), 5.88 (0.33H, s), 5.83 (0.67H, d,  $J = 2.0$  Hz), 5.78 (0.33H, d,  $J = 2.0$  Hz), 5.75 (0.33H, d,  $J = 2.0$  Hz), 5.73 (0.67H, d,  $J = 2.0$  Hz), 4.68 (0.33H, d,  $J = 7.0$  Hz), 4.48 (0.67H, d,  $J = 7.5$  Hz), 4.45 (0.67H, overlap), 4.35 (0.67H, d,  $J = 8.0$  Hz), 4.30 (0.67H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.28 (0.33H, d,  $J = 7.5$  Hz), 4.20 (0.67H, d,  $J = 9.5$  Hz), 4.01 (0.33H, m), 3.73 (0.67H, m), 2.77 (0.33H, dd,  $J = 16.5, 6.0$  Hz), 2.71 (0.67H, dd,  $J = 16.5, 5.5$  Hz), 2.53 (0.33H, dd,  $J = 16.5, 8.5$  Hz), 2.43 (0.67H, dd,  $J = 16.5, 8.0$  Hz); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 158.9, 157.4, 156.2, 155.2, 146.4, 146.1, 145.9, 132.9, 132.2, 121.3, 120.9, 120.2, 116.7, 116.5, 116.4, 115.8, 115.5, 108.5, 107.5, 102.6, 97.8, 97.6, 97.2, 96.4, 84.3, 82.8, 74.0, 70.2, 69.2, 68.9, 38.9, 29.1。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为原花青定 B3。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 593

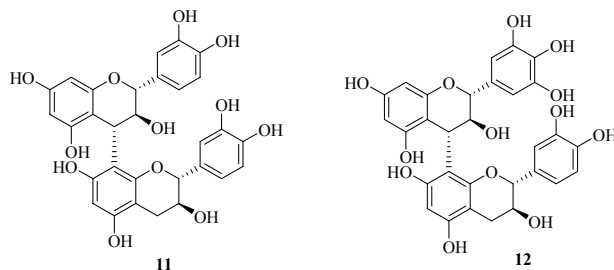


图 1 化合物 11 和 12 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 11 and 12

[M-H]<sup>-</sup>。该化合物存在 2 种构象不同的异构体, 难以分离, 结构见图 1。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.90 (0.5H, d,  $J = 2.0$  Hz), 6.77 (0.5H, dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz), 6.71 (0.5H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.68 (0.5H, d,  $J = 2.0$  Hz), 6.65 (0.5H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.43 (0.5H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz), 6.44 (1H, s), 6.07 (1H, s), 6.01 (0.5H, s), 5.88 (0.5H, s), 5.81 (0.5H, d,  $J = 2.5$  Hz), 5.79 (0.5H, d,  $J = 2.0$  Hz), 5.75 (0.5H, d,  $J = 2.0$  Hz), 5.73 (0.5H, d,  $J = 2.5$  Hz), 4.68 (0.5H, d,  $J = 7.0$  Hz), 4.46 (1H, m), 4.37 (0.5H, d,  $J = 7.5$  Hz), 4.32 (0.5H, t,  $J = 7.0$  Hz), 4.31 (0.5H, overlap), 4.27 (0.5H, t,  $J = 8.0$  Hz), 4.17 (0.5H, d,  $J = 10.0$  Hz), 3.99 (0.5H, m), 3.75 (0.5H, m), 2.72 (1H, m), 2.53 (0.5H, dd,  $J = 16.0, 7.5$  Hz), 2.42 (0.5H, dd,  $J = 16.5, 8.0$  Hz); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 159.0, 158.9, 157.5, 157.2, 156.2, 156.1, 155.8, 155.3, 155.1, 147.1, 146.7, 146.3, 145.8, 134.3, 133.0, 132.6, 131.8, 131.5, 129.2, 124.5, 121.3, 121.0, 116.7, 116.5, 116.2, 108.8, 108.4, 108.1, 107.7, 107.3, 105.0, 102.8, 100.6, 97.4, 96.0, 84.3, 84.2, 83.3, 83.1, 74.2, 74.0, 69.1, 68.8, 38.8, 29.2, 28.2。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为原飞燕草素 B3。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 305 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.34 (2H, s, H-2', 6'), 5.86 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.80 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 4.47 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-2), 3.90 (1H, m, H-3), 2.45 (1H, dd,  $J = 16.0, 7.0$  Hz, H-4a), 2.75 (1H, dd,  $J = 16.0, 5.0$  Hz, H-4b); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 83.2 (C-2), 69.1 (C-3), 28.4 (C-4), 157.9 (C-5), 96.5 (C-6), 158.1 (C-7), 95.8 (C-8), 157.1 (C-9), 101.0 (C-10), 131.9 (C-1'), 107.5 (C-2', 6'), 147.2 (C-3', 5'), 134.3 (C-4')。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 (-)-槲儿茶素。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 289

[M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.78 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.70 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.66 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 5.87 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.79 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 4.50 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2), 3.91 (1H, m, H-3), 2.45 (1H, dd, *J* = 16.0, 8.5 Hz, H-4a), 2.78 (1H, dd, *J* = 16.0, 5.5 Hz, H-4b); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 82.8 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4), 157.5 (C-5), 96.3 (C-6), 157.8 (C-7), 95.5 (C-8), 156.9 (C-9), 100.8 (C-10), 132.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.2 (C-3', 4'), 116.1 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为 (+)-儿茶素。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS *m/z*: 449 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.76 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-4), 6.27 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-5), 5.88 (1H, s, H-3'), 5.77 (1H, s, H-2), 5.44 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1''), 3.78 (1H, d, *J* = 12.5 Hz, H-6''a), 3.62 (1H, dd, *J* = 12.5, 5.0 Hz, H-6''b), 3.37 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-4''), 3.25~3.32 (3H, m, H-2'', 3'', 5''), 2.49 (1H, d, *J* = 16.5 Hz, H-5'), 2.13 (1H, d, *J* = 16.5 Hz, H-5'), 2.02 (3H, s, H-6), 1.87 (3H, s, H-7'), 1.01 (3H, s, H-8'), 0.97 (3H, s, H-9'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 166.2 (C-1), 118.4 (C-2), 153.9 (C-3), 129.6 (C-4), 139.6 (C-5), 21.6 (C-6), 80.9 (C-1'), 166.6 (C-2'), 128.0 (C-3'), 201.2 (C-4'), 51.0 (C-5'), 43.2 (C-6'), 19.9 (C-7'), 23.9 (C-8'), 25.0 (C-9'), 95.7 (C-1''), 74.3 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.4 (C-4''), 79.1 (C-5''), 62.7 (C-6'')。以上数据与文献报道一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为脱落酸-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS *m/z*: 369 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.91 (1H, t, *J* = 2.5 Hz, H-2), 4.42 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 3.76 (1H, dd, *J* = 11.5, 2.5 Hz, H-6'a), 3.60 (1H, dd, *J* = 11.5, 5.5 Hz, H-6'b), 3.30 (1H, t, *J* = 4.5 Hz, H-3'), 3.24 (1H, t, *J* = 7.5 Hz, H-4'), 3.17 (1H, m, H-2'), 3.08 (1H, t, *J* = 7.5 Hz, H-5'), 2.3~2.4 (2H, m, H-6a, 3a), 2.0~2.2 (3H, m, H-6b, 5a, 3b), 1.67 (1H, m, H-4), 1.20 (3H, s, H-9), 1.18 (3H, s, H-10), 1.14 (1H, m, H-5b); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 132.2 (C-1), 141.1 (C-2), 28.9 (C-3), 44.8 (C-4), 24.8 (C-5), 26.7 (C-6), 171.4 (C-7), 80.8 (C-8), 23.6 (C-9), 25.1 (C-10), 98.8 (C-1'), 75.6 (C-2'), 78.6 (C-3'), 72.1 (C-4'), 77.8 (C-5'), 63.2 (C-6')。以上数据与文献报道

一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为 (-)-oleuropeic acid 8-*O*-β-*D*-glucopyranoside。

#### 4 结果与讨论

本实验对南五味子根的化学成分进行了研究, 其植物来源为南五味子, 与《中国药典》2010年版中收载的药材南五味子不同, 其植物来源为木兰科五味子属华中五味子 *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils 的果实, 二者同名, 但一个为原植物名称, 另一个为药材名称, 十分容易混淆。

本实验从南五味子根中分离并鉴定了 16 个化合物, 其中木脂素类化合物 10 个 (**1**~**10**)、聚黄烷醇多酚类化合物 4 个 (**11**~**14**)、倍半萜苷 1 个 (**15**) 和单萜苷 1 个 (**16**)。

由于本实验分离部位极性较大, 因此未发现联苯环辛烯类木脂素, 主要分离得到芳基四氢萜类木脂素和简单木脂素。其中, 化合物 **1** 为含有 1 个螺环的倍半木脂素类结构, 该类结构极为少见, 首次是从长白松 *Pinus sylvestris* L.<sup>[6]</sup> 中分离得到, 目前为止在自然界发现该母核类结构化合物只有 2 个。(+) - 安五脂素 (化合物 **9**) 是南五味子中的主要成分, 文献报道, 其对血清的乙肝表面抗原具有较弱的抑制作用, 在体外对 H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATP 酶和 P-388 细胞有明显的抑制作用<sup>[22]</sup>, 并且对 ADP 诱导的血小板聚集有一定的抑制作用, 可用作南五味子质量标准控制成分<sup>[23]</sup>。

首次从南五味子中发现聚黄烷醇多酚类化合物, 聚黄烷醇多酚一般衍生于黄烷-3-醇, 分子骨架为 C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, 常将该类化合物称原花色素。聚黄烷醇多酚根据其生源关系和骨架结构特点, 分为三大类: 单体黄烷醇、寡聚黄烷醇和红粉; 再根据聚黄烷醇上下 2 个单元连接方式的不同, 分为 A 型原花色素和 B 型原花色素。B 型原花色素在天然产物中广泛分布, 主要包括原花青定类化合物、原飞燕草色素类化合物、原花葵素类化合物等<sup>[24]</sup>。研究发现该类化合物具有多种药理活性, 如调节血小板活性<sup>[25]</sup>、抗炎作用<sup>[16,26]</sup>、抗癌活性<sup>[17]</sup>。

本实验首次从南五味子中发现的聚黄烷醇多酚类化合物, 根据现有该类化合物活性研究的报道表明可能是南五味子具有活血化瘀、理气止痛等传统功效的又一主要物质基础, 其药理活性值得进一步深入研究。

#### 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, 1996.
- [2] 赵学敏. 本草纲目拾遗 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1963.
- [3] 许利嘉, 刘海涛, 彭 勇, 等. 五味子科药用植物亲缘学初探 [J]. 植物分类学报, 2008, 46(5): 692-723.
- [4] 史 琳, 王志成, 冯叙桥. 五味子化学成分及药理作用的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2011, 34(3): 208-212.
- [5] 陈道峰. 南五味子属药用植物的化学成分及其生物活性 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(1): 15-19.
- [6] Sinkkonen J, Liimatainen J, Karonen M, *et al.* A sesquioneolignan with a spirodienone structure from *Pinus sylvestris* L. [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(22): 4148-4150.
- [7] Keiji M, Takashi M, Akira S. Structures of new lignans from *Larix Leptolepis* Gord. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1979, 20(9): 799-802.
- [8] Park C H, Kim K H, Lee I K, *et al.* Phenolic constituents of *Acorus gramineus* [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2011, 34(8): 1289-1296.
- [9] Pelter A, Ward R S, Waston D J, *et al.* Synthesis of 2,6-diaryl-4,8-dihydroxy-3,7-dioxabicyclo [3.3.0] octanes [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans 1*, 1982, 11(0): 175-182.
- [10] Pan J Y, Zhang S, Wu J, *et al.* Litseaglutinin A and lignans from *Litsea glutinosa* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(5): 951-957.
- [11] Kim H, Woo E, Park H. A novel lignan and flavonoids from *Polygonum Aviculare* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(5): 581-586.
- [12] Urones J G, Teresa J, Marcos I, *et al.* Ent-isolariciresinol in *Reseda Suffruticosa* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(5): 1540-1541.
- [13] Uddin N, Siddiqui B S, Begum S, *et al.* Bioassay-guided isolation of urease and  $\alpha$ -chymotrypsin inhibitory constituents from the stems of *Lawsonia alba* Lam. (Henna) [J]. *Fitoterapia*, 2013, 84(1): 202-207.
- [14] Jiang S J, Wang Y H, Chen D F. Sphenanlignan, a new lignan from the seeds of *Schisandra sphenanthera* [J]. *Chin J Nat Med*, 2005, 3(2): 78-82.
- [15] Xu J, Li F, Feng Z, *et al.* A new sesquiterpenoid from *Mallotus apelta* [J]. *Chem Nat Compd*, 2011, 47(2): 218-219.
- [16] Yukiko O, Yoshihiro M, Mitsuru H, *et al.* Synthesis of procyanidin B3 and its anti-inflammatory activity. The effect of 4-alkoxy group of catechin electrophile in the Yb (OTf)<sub>3</sub>-catalyzed condensation with catechin nucleophile [J]. *J Org Chem*, 2010, 75(14): 4884-4886.
- [17] Wataru F, Kazuya T, Koichiro K, *et al.* Syntheses of prodelphinidin B3 and C2, and their antitumor activities through cell cycle arrest and caspase-3 activation [J]. *Tetrahedron*, 2013, 69(17): 3543-3550.
- [18] Davis A L, Cai Y, Davies A P, *et al.* <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Assignments of some green tea polyphenols [J]. *Magn Reson Chem*, 1996, 34(11): 887-890.
- [19] Shen C C, Chang Y S, Hott L K. Nuclear magnetic resonance studies of 5, 7-dihydroxyflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(3): 843-845.
- [20] Hisashi K N, Yukitoshi T, Toshihumi M, *et al.* Isolation and identification of an allelopathic substance from peel of *Citrus junos* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(7): 849-853.
- [21] Tsutomu N, Naoki I, Yuka I, *et al.* A monoterpene glucoside and three megastigmane glycosides from *Juniperus communis* var. *depressa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(7): 783-787.
- [22] 刘嘉森, 黄梅芬. (+)-安五脂素的分离与结构 [J]. 有机化学, 1988, 8(3): 227-228.
- [23] 蒋仕丽, 章蕴毅, 陈道峰. 异型南五味子丁素、五味子酚和 (+)-安五脂素对血小板聚集的影响 [J]. 复旦学报: 医学版, 2005, 32(4): 467-478.
- [24] 张东明. 酚酸化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [25] Pütter M, Grotemeyer K H M, Würthwein G, *et al.* Inhibition of smoking-induced platelet aggregation by aspirin and pycnogenol [J]. *Thromb Res*, 1999, 95(4): 155-161.
- [26] Lei Y F, Ren X H, Chen J G, *et al.* Protective effects of grape seed-derived procyanidin extract against carrageenan-induced abacterial prostatitis in rats [J]. *J Functional Foods*, 2014, 7(1): 416-424.