

五味子藤茎正丁醇部位化学成分研究

刘俊霞^{1,2}, 侯微¹, 窦凤鸣², 金银萍¹, 王玉帅¹, 王英平^{1*}

1. 中国农业科学院特产研究所, 吉林 长春 130112

2. 吉林农业科技学院, 吉林 吉林 132101

摘要: 目的 研究五味子 *Schisandra chinensis* 藤茎正丁醇部位的化学成分。方法 利用多种色谱分离技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从五味子藤茎 90%乙醇提取物的正丁醇部位中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为槲皮素(1)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(2)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃木糖苷(3)、芦丁(4)、芹菜素(5)、芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(6)、异鼠李素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(7)、染料木素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(8)、绿原酸(9)、阿魏酸(10)、咖啡酸(11)、齐墩果酸(12)、儿茶素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(13)、胡萝卜苷(14)。结论 化合物 3、7、8、13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 五味子; 正丁醇部位; 槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃木糖苷; 芹菜素; 异鼠李素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)13-1878-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.13.004

Chemical constituents of *n*-butanol fraction from stems of *Schisandra chinensis*

LIU Jun-xia^{1,2}, HOU Wei¹, DOU Feng-ming², JIN Yin-ping¹, WANG Yu-shuai¹, WANG Ying-ping¹

1. Institute of Special Wild Economic Animal and Plant Science, CAAS, Changchun 130112, China

2. Jilin Agricultural Science and Technology College, Jilin 132101, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *n*-butanol fraction from the stems of *Schisandra chinensis*. **Methods** The constituents were separated and purified by chromatographic technology, which structures were elucidated by physicochemical constants and spectral data analyses. **Results** Fourteen chemical constituents were isolated from the *n*-butanol extract in the stems of *S. chinensis*, and the structures were identified as quercetin (1), quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (2), quercetin-3-*O*- β -D-xylopyranoside (3), rutin (4), apigenin (5), apigenin-7-*O*- β -D-glucopyranoside (6), isorhamnetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (7), genistein-7-*O*- β -D-glucopyranoside (8), chlorogenic acid (9), ferulic acid (10), caffeic acid (11), oleanolic acid (12), (+)-catechin-7-*O*- β -D-glucopyranoside (13), and daucosterol (14). **Conclusion** The compounds 3, 7, 8, and 13 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.; *n*-butanol fraction; quercetin-3-*O*- β -D-xylopyranoside; apigenin; isorhamnetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside

五味子藤茎为五味子科植物五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的干燥藤茎。自古以来, 五味子果实、藤茎和根被用作调味品、助长剂和滋补强壮剂, 并用来治疗感冒、冻伤、喘息、胃肠功能紊乱等多种疾病^[1]。五味子全株入药具有控制血压、延缓衰老、滋阴壮阳的作用^[2]。目前对五味子的研究主要集中在果实、种子中的木脂素、三萜及多糖, 而对其藤茎的化学研究较少, 仅有少量关于藤茎中

木脂素量的报道。为了更好地开发该植物, 本实验对五味子藤茎的化学成分进行分离及活性筛选, 从五味子藤茎正丁醇部位中共分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为槲皮素(quercetin, 1)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, 2)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃木糖苷(quercetin-3-*O*- β -D-xylopyranoside, 3)、芦丁(rutin, 4)、芹菜素(apigenin, 5)、芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(apigenin-7-*O*-

收稿日期: 2015-03-20

基金项目: 吉林省重点科技攻关项目(20140204068YY, 20140204062YY); 吉林省医药产业发展专项(YYZX201244, YYZX201286)

作者简介: 刘俊霞, 博士研究生, 研究方向为中药新药开发与利用。Tel: (0431)81919829 E-mail: zyljx2007123@163.com

*通信作者 王英平, 博士生导师, 研究员, 从事药用植物资源的研究。Tel: (0431)81919806 E-mail: yingpingw@126.com

β-D-glucopyranoside, **6**)、异鼠李素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(isorhamnetin-3-O-β-D-glucopyranoside, **7**)、染料木素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(genistein-7-O-β-D-glucopyranoside, **8**)、绿原酸(chlorogenic acid, **9**)、阿魏酸(ferulaic acid, **10**)、咖啡酸(caffeic acid, **11**)、齐墩果酸(oleanolic acid, **12**)、儿茶素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷[(+)-catechin-7-O-β-D-glucopyranoside, **13**]、胡萝卜苷(daucosterol, **14**)。化合物**3**、**7**、**8**、**13**为首次从五味子藤茎中分离得到。

1 仪器与材料

HH-6 数显恒温水浴锅(常州澳华仪器有限公司); 101-1 电热恒温鼓风干燥箱(上海路达实验仪器有限公司); R502B 旋转蒸发器(上海申生科技有限公司); SK8200H 超声清洗仪(上海科导超声仪器有限公司); 电子分析天平(梅特勒 Toledo 公司); YFLC-AI-580 YAMAZEN 全自动中压制备色谱系统(日本 Yamazen 公司); WRX-4 显微熔点仪(温度计未校正, 上海易测仪器设备有限公司); 制备型高效液相色谱仪: Varian C₁₈-A (250 mm×100 mm, 10 μm) 半制备柱; PS-218 二元泵, prostar 325 紫外检测器; Avance 600 MR 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); Agilent 1200 高效液相色谱系统(DAD 检测器, 1200 Series 自动进样器)、6310 Ion Trap 离子阱多级串联质谱仪(美国 Agilent 公司); Bruker Vertex 70 傅里叶红外变换光谱仪(德国 Bruker 公司); 柱色谱硅胶(80~100、100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂); 聚酰胺(40~60、80~120 目, 浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂); 聚酰胺薄层色谱板(浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂); Sephadex LH-20 凝胶(瑞典 Amersham Pharmacia 公司); HP-20 大孔吸附树脂(三菱株式会社); 所用试剂均为分析纯。

五味子藤茎采自吉林左家中国农业科学院特产研究所药用植物资源圃, 经中国农业科学院特产研究所许世泉副研究员鉴定为五味子科五味子属植物五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的四年生藤茎。

2 提取与分离

五味子藤茎干燥药材(10 kg)粉碎后, 用 90% 乙醇回流提取, 合并提取液减压浓缩至无醇味, 得乙醇提取物(1 765 g), 加水混悬后依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 将正丁醇层浓缩后, 进一步用 HP-20 型大孔树脂对其初步分离, 乙醇-

水(0:1、20:80、45:55、70:30、90:10)梯度洗脱, 得 45%乙醇洗脱物(29 g), 再经 200~300 目硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(50:1→1:1)梯度洗脱, 经 TLC 检测合并相同组分, 得到 3 个部分 ME1~ME3。3 个部分分别经聚酰胺柱色谱进一步分离(二氯甲烷-甲醇洗脱), 再经半制备色谱(甲醇-水洗脱)、Sephadex LH-20(乙醇-水洗脱)进一步分离纯化, 得到化合物**1**(12 mg)、**2**(15 mg)、**3**(13.3 mg)、**4**(24 mg)、**5**(11 mg)、**6**(16 mg)、**7**(12 mg)、**8**(15 mg)、**9**(12.7 mg)、**10**(14 mg)、**11**(17.5 mg)、**12**(12.5 mg)、**13**(16.5 mg)、**14**(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 黄色粉末(甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铝反应阳性, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性; HPLC-ESI-MS m/z : 579.1 $[M+H]^+$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 400, 1 660, 1 620, 1 520, 1 375, 1 330, 1 260, 1 220, 1 180, 1 100, 1 005, 940, 890。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, brs, 7-OH), 9.56 (1H, brs, 3-OH), 9.34 (2H, s, 3', 4'-OH), 7.68 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, J = 8.5, 1.9 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.7 (C-2), 135.7 (C-3), 175.8 (C-4), 160.7 (C-5), 98.1 (C-6), 163.8 (C-7), 93.3 (C-8), 156.1 (C-9), 103.0 (C-10), 121.9 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.0 (C-3'), 146.8 (C-4'), 115.0 (C-5'), 119.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[3-5], 故鉴定化合物**1**为槲皮素。

化合物**2**: 黄色粉末(甲醇), mp 236~238 °C。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性; 经酸水解 TLC 检出葡萄糖; HPLC-ESI-MS m/z : 465.2 $[M+H]^+$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 440, 2 940, 1 660, 1 600, 1 500, 1 400, 1 320, 1 200, 1 170, 1 080。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, m, H-6'), 7.56 (1H, d, J = 11.4 Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.36 (2H, dd, J = 11.5, 7.5 Hz, H-1''), 3.2~3.7 (6H, m, Glc-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.1 (C-2), 133.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.2 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 103.9 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.1 (C-6'), 100.8 (C-1''), 74.1

(C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.5 (C-5''), 60.9 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 黄绿色粉末(甲醇), mp 182~184 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 提示为黄酮苷类化合物; HPLC-ESI-MS m/z : 435.1 $[M+H]^+$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 302, 2 935, 2 864, 1 639, 1 610, 1 548, 1 057, 1 027, 930, 799。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.72 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 5.34 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.0 (C-2), 133.1 (C-3), 177.2 (C-4), 161.1 (C-5), 98.8 (C-6), 164.8 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 103.6 (C-10), 121.4 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 120.8 (C-6'), 101.7 (C-1''), 75.9 (C-2''), 73.5 (C-3''), 69.3 (C-4''), 66.0 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃木糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末(甲醇), mp 176~178 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性; 2%硫酸水解, 薄层检识出葡萄糖和鼠李糖。HPLC-ESI-MS m/z : 611.1 $[M+H]^+$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 422, 1 658, 1 602, 1 502, 1 362, 1 296, 1 062, 1 018, 810, 804。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.76 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-6'), 7.71 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.49 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.30 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-6), 5.21 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 4.61 (1H, s, H-1'''), 1.21 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.8 (C-2), 135.9 (C-3), 179.7 (C-4), 163.3 (C-5), 100.2 (C-6), 166.3 (C-7), 95.2 (C-8), 159.6 (C-9), 105.9 (C-10), 123.4 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.1 (C-4'), 118.0 (C-5'), 123.8 (C-6'), 105.0 (C-1''), 76.0 (C-2''), 78.5 (C-3''), 71.7 (C-4''), 77.5 (C-5''), 68.8 (C-6''), 102.7 (C-1'''), 72.4 (C-2'''), 72.6 (C-3'''), 74.2 (C-4'''), 70.0 (C-5'''), 18.2 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[3,5], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素-3-*O*- β -D-芸香糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末(甲醇), mp 341~342 °C, 盐酸-镁粉反应阳性; HPLC-ESI-MS m/z : 270.1 $[M+H]^+$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 300, 2 950, 2 600, 1 640, 1 600, 1 580, 1 550, 1 500, 1 440, 1 400, 1 350, 1 300, 1 270, 1 180, 1 160, 1 030, 900, 800, 680。 $^1\text{H-NMR}$ (400

MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, brs, 7-OH), 10.36 (1H, brs, 4'-OH), 7.93 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.1 (C-2), 102.8 (C-3), 181.7 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 163.7 (C-7), 93.9 (C-8), 157.3 (C-9), 103.7 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.1 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[7-8], 故鉴定化合物 **5** 为芹菜素。

化合物 **6**: 黄色粉末, mp 180~181 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, Molish 反应阳性; HPLC-ESI-MS m/z : 433.1 $[M+H]^+$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 438, 1 654, 1 610, 1 566, 1 499, 1 083, 976, 833。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.45 (1H, s, 4'-OH), 7.95 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-3''), 6.84 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.11 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.3 (C-2), 105.4 (C-3), 182.0 (C-4), 157.0 (C-5), 99.6 (C-6), 161.4 (C-7), 94.9 (C-8), 163.0 (C-9), 103.2 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 100.0 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.2 (C-3''), 69.7 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末(甲醇), mp 167~170 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性; 2%硫酸水解, 薄层检识出葡萄糖。HPLC-ESI-MS m/z : 479.1 $[M+H]^+$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 400, 2 940, 1 660, 1 600, 1 498, 1 320, 1 075, 875。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.83 (1H, s, H-2'), 7.49 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.31 (1H, brs, H-8), 6.11 (1H, brs, H-6), 5.31 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.8 (C-2), 135.6 (C-3), 179.7 (C-4), 163.4 (C-5), 101.5 (C-6), 166.3 (C-7), 95.0 (C-8), 159.0 (C-9), 106.1 (C-10), 123.4 (C-1'), 117.3 (C-2'), 151.2 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.6 (C-5'), 124.1 (C-6'); Glc: δ 103.9 (C-1''), 76.2 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.8 (C-4''), 78.8 (C-5''), 62.8 (C-6''), 57.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴

定化合物 **7** 为异鼠李素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 淡黄色粉末, mp 250~253 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 2%硫酸水解, 薄层检识出葡萄糖。HPLC-ESI-MS m/z : 433.3 $[M+H]^+$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 253, 1 627, 1 609, 1 581, 1 508, 1 456, 1 309, 1 246, 1 213, 1 085, 1 046, 843。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 9.59 (1H, s, 4'-OH), 8.43 (1H, s, H-2), 7.40 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, s, H-8), 6.47 (1H, s, H-6), 5.12 (1H, d, J = 4.3 Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.5 (C-2), 120.9 (C-3), 180.4 (C-4), 157.4 (C-5), 99.5 (C-6), 163.0 (C-7), 94.5 (C-8), 157.1 (C-9), 106.0 (C-10), 122.5 (C-1'), 130.1 (C-2'), 115.05 (C-3'), 161.5 (C-4'), 115.0 (C-5'), 130.1 (C-6'), 99.8 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为染料木素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇), mp 207~209 °C。三氯化铁乙醇液反应阳性, 表明结构中有酚羟基存在; 溴甲酚绿反应阳性, 表明分子中有游离的羧基存在。HPLC-ESI-MS m/z : 352.3 $[M-H]^-$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 500, 3 200, 2 950, 1 730, 1 605, 1 610, 1 510, 1 080, 1 040, 980, 860, 810。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.42 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-10), 7.03 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.15 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-9), 5.06 (1H, m, H-3), 3.93 (1H, m, H-5), 3.57 (2H, s, H-4), 2.01 (4H, m, H-2, 6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 73.4 (C-1), 36.2 (C-2), 70.8 (C-3), 70.3 (C-4), 68.0 (C-5), 37.2 (C-6), 174.9 (C-7), 165.7 (C-8), 145.5 (C-9), 114.7 (C-10), 125.6 (C-1'), 121.3 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.3 (C-4'), 115.7 (C-5'), 114.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为绿原酸。

化合物 **10**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), mp 171~172 °C; 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 表明有酚羟基存在; 溴甲酚蓝显色有黄色斑点, 表明结构中有羧基存在。HPLC-ESI-MS m/z : 193.1 $[M-H]^-$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 451, 2 950, 2 600, 1 698, 1 670, 1 624, 1 606, 1 518, 1 470, 1 438, 1 280, 1 210, 1 040, 950, 857, 808。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.11 (1H, s, 1'-OH), 7.51 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-3'), 7.28

(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.08 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.38 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-2'), 3.81 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 125.7 (C-1), 111.1 (C-2), 149.0 (C-3), 147.9 (C-4), 115.5 (C-5), 122.8 (C-6), 167.9 (C-1'), 115.5 (C-2'), 144.5 (C-3'), 55.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为阿魏酸。

化合物 **11**: 白色针晶 (氯仿-甲醇), mp 207~209 °C; 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 表明有酚羟基存在; 溴甲酚绿反应阳性, 表明结构中有羧基存在; HPLC-ESI-MS m/z : 179.1 $[M-H]^-$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 500, 2 400, 1 690, 1 610, 1 540, 1 340, 1 220, 860。 ^1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.13 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 7.04 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6), 6.88 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.33 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-2'), 7.66 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-3'), 4.98 (1H, s, 4-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 128.1 (C-1), 115.4 (C-2), 147.3 (C-3), 149.8 (C-4), 115.8 (C-5), 123.2 (C-6), 171.3 (C-1'), 116.8 (C-2'), 147.1 (C-3')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为咖啡酸。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇), mp 303~305 °C, 10%硫酸乙醇溶液显紫色, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 溴甲酚绿反应阳性; HPLC-ESI-MS m/z : 455.4 $[M-H]^-$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 400, 1 690, 1 380, 1 360。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 10.44 (1H, s, -COOH), 5.24 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 2.81 (1H, d, J = 20.3 Hz, H-3), 1.17 (3H, s, -CH₃), 0.99 (3H, s, -CH₃), 0.94 (3H, s, -CH₃), 0.94 (3H, s, -CH₃), 0.92 (3H, s, -CH₃), 0.81 (3H, s, -CH₃), 0.78 (3H, s, -CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 39.3 (C-1), 28.1 (C-2), 78.6 (C-3), 39.5 (C-4), 56.2 (C-5), 19.15 (C-6), 33.4 (C-7), 40.2 (C-8), 48.5 (C-9), 37.8 (C-10), 23.8 (C-11), 123.1 (C-12), 145.0 (C-13), 42.5 (C-14), 28.5 (C-15), 23.9 (C-16), 46.9 (C-17), 42.3 (C-18), 46.8 (C-19), 31.3 (C-20), 34.5 (C-21), 33.4 (C-22), 28.7 (C-23), 16.3 (C-24), 15.8 (C-25), 17.6 (C-26), 26.3 (C-27), 178.8 (C-28), 33.7 (C-29), 24.1 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为齐墩果酸。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, mp 165~170 °C; 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 表明结构中有酚羟基存在; HPLC-ESI-MS m/z : 453.1 $[M+H]^+$; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 391, 2 923, 1 625, 1 604, 1 704, 1 045, 888, 820。 ^1H -

NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.72 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.69 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.59 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6'), 6.09 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 5.98 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 4.70 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 4.55 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-2), 3.86 (1H, m, H-3), 3.66 (1H, d, J = 11.3 Hz, H-6''b), 3.44 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-6''a), 3.15~3.23 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 2.66 (1H, dd, J = 16.1, 5.0 Hz, H-4a), 2.40 (1H, dd, J = 16.3, 7.7 Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 81.0 (C-2), 66.0 (C-3), 27.5 (C-4), 156.8 (C-5), 94.6 (C-6), 155.2 (C-7), 96.2 (C-8), 156.1 (C-9), 100.5 (C-10), 130.4 (C-1'), 114.4 (C-2'), 144.9 (C-3'), 144.9 (C-4'), 115.1 (C-5'), 118.3 (C-6'), 101.9 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.6 (C-4''), 76.9 (C-5''), 60.6 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为儿茶素-7- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇), mp 294~296 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸乙醇溶液显紫色; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 400, 2 960, 2 930, 1 640, 1 460, 1 380, 1 080, 1 020; 经与胡萝卜苷对照品进行 TLC 对照, 并用多种溶剂系统展开其 R_f 值一致, 与胡萝卜苷混合后的熔点不下降, 故鉴定化合物 **14** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 邵则夏. 五味子的食用药用价值与开发利用 [J]. 中国野生植物资源, 1995(4): 33-35.
- [2] 布雷姆尼斯. 药用植物 [M]. 猫头鹰出版社, 译. 北京: 中国友谊出版公司, 1998.
- [3] 李春梅, 王 涛, 张 祎, 等. 中药黄蜀葵花化学成分

的分离与鉴定 (II) [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(10): 803-807.

- [4] 陈晓慧. 树葛叶中黄酮类化合物的提取分离及结构鉴定的研究 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2007.
- [5] 张玉伟. 沙生蜡菊和蓝刺头地上部分的化学成分及生物活性研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2009.
- [6] 余红伟, 华 君, 秦 岭, 等. 云南豆腐柴的化学成分研究 [J]. 中成药, 2012, 34(2): 300-304.
- [7] 李胜华, 牛友芽. 鸭儿芹的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2365-2368.
- [8] Imbenzi P S, He Y Z, Yan Z X, *et al.* Chemical constituents in extracts from leaves of *Lantana trifolia* and their *in vitro* anti-oxidative activity [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(3): 242-246.
- [9] 田 瑛, 刘细桥, 董俊兴. 中药地锦草芹菜素糖苷类化合物 [J]. 药学报, 2009, 44(5): 496-499.
- [10] 张贵杰, 李 宁, 熊元君, 等. 骆驼刺地上部分化学成分的分离与鉴定 [J]. 中国现代中药, 2010, 12(5): 16-19.
- [11] 杜成林, 丁杏苞. 大豆茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(12): 1071-1073.
- [12] 刘志刚, 任培培, 李发美. 羌活水溶性部分的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(9): 568-569.
- [13] 崔 莹. 寸节七化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1498-1501.
- [14] 赵晓宏, 陈迪华, 斯建勇, 等. 中药升麻酚酸类化学成分研究 [J]. 药学报, 2002, 37(7): 535-538.
- [15] 李小军, 黄玮超, 李 芝, 等. 吴茱萸五加叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2748-2751.
- [16] Lee G Y, Jang D S, Kim J, *et al.* Flavan-3-ols from *Ulmus davidiana* var. *japonica* with inhibitory activity on protein glycation [J]. *Planta Med*, 2008, 74(15): 1800-1802.