

华中五味子藤茎的化学成分研究

黄泽豪¹, 秦路平²

1. 福建中医药大学药学院, 福建 福州 350122

2. 解放军第二军医大学药学院, 上海 200433

摘要: 目的 研究华中五味子 *Schisandra sphenanthera* 藤茎的化学成分。方法 运用正相硅胶柱色谱, 制备 TLC 等方法进行分离, 根据波谱数据鉴定化合物结构。结果 从华中五味子藤茎 95%乙醇提取物中分离得到了 13 个化合物, 包括 6 个三萜, 6 个木脂素和 1 个甾醇, 分别鉴定为华中五内酯素 (1)、南五内酯 (2)、五内酯 E (3)、12 β -羟基黑老虎酸 (4)、五味子酸 (5)、schisanbilactone A (6)、 β -谷甾醇 (7)、内消旋二氢愈创木脂酸 (8)、去氧五味子素 (9)、五味子酯甲 (10)、五味子酚乙 (11)、五味子乙素 (12) 和当归酰基戈米辛 M1 (13)。结论 其中化合物 1 为 1 个新三萜类化合物, 命名为华中五内酯素。化合物 2~4、6、9、11、13 为植物中首次分离得到。

关键词: 华中五味子; 华中五内酯素; 三萜; 木脂素; 甾药

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)19-3374-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.19.005

Chemical constituents from canes of *Schisandra sphenanthera*

HUANG Ze-hao¹, QIN Lu-ping²

1. Department of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China

2. School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the canes of *Schisandra sphenanthera*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic methods, including MS, 1D, and 2D NMR spectral techniques. **Results** Thirteen compounds were isolated from 95% ethanol extract in the canes of *S. sphenanthera*, including six lignans, six triterpenes, and one steroid and their structures were identified as sphendilactone (1), kadsulactone (2), schisanlactone E (3), 12- β -hydroxycoccinic acid (4), schizandronic acid (5), schisanbilactone A (6), β -sitosterol (7), meso-dihydroguaiaretic acid (8), deoxychizandrin (9), schizanthrin A (10), schisanhenol B (11), γ -schizandrin (12), and *R*-(+)-angeloygomisin M1 (13). **Conclusion** Among them, one new triterpene is named as sphendilactone (1). Schisanhenol B, deoxychizandrin, *R*-(+)-angeloygomisin M1, kadsulactone, schisanlactone E, 12 β -hydroxycoccinic acid, and schisanbilactone A are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils; sphendilactone; triterpenes; lignans; She-medicine

畚药“土木香”又名红木香、南五味子根等, 为福建畚族民间常用草药之一, 收载于《闽东畚族文化全书(医药卷)》^[1]、《福建药物志》^[2]、《福建中草药》^[3]等地方民族特色的草药书中, 据调查报道, 其来源植物不仅包括木兰科南五味子属多种植物^[4], 甚至还包括五味子属的华中五味子 *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils 的根及藤茎等。尽管有较多华中五味子的根及茎藤在民间药用价值的文献,

近年来有关华中五味子果实及种子的化学成分及药理的研究报道很多^[5-9], 但关于其根及藤茎的研究报道较少^[10], 未见有关化学成分方面的研究。本实验为了进一步研究分析华中五味子有效成分, 以及新药的开发利用提供依据, 对华中五味子藤茎进行了化学成分研究, 分离鉴定了 13 个化合物, 包括 6 个木脂素、6 个为三萜、1 个甾体类化合物, 分别为华中五内酯素 (sphendilactone, 1)、南五内酯

收稿日期: 2016-03-22

基金项目: 中国博士后基金项目 (201150M1517); 中医药公益性行业专项 (201407002)

作者简介: 黄泽豪 (1976—), 男, 福建福安人, 生药学博士, 副教授, 主要从事中药鉴定与资源化学方面的研究工作。

Tel: 13799374546 E-mail: huangzehao@fudan.edu.cn

(kadsulactone, 2)、五内酯 E (schisanlactone E, 3)、12 β -羟基黑老虎酸 (12- β -hydroxycoccinic acid, 4)、五味子酸 (schizandronic acid, 5)、schisanbilactone A (6)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 7)、内消旋二氢愈创木脂酸 (meso-dihydroguaiaretic acid, 8)、去氧五味子素 (deoxychizandrin, 9)、五味子酯甲 (schizanthrin A, 10)、五味子酚乙 (schisanhenol B, 11)、五味子乙素 (γ -schizandrin, 12) 和当归酰基戈米辛 M1 [*R*-(+)-angeloygomisin M1, 13]。其中化合物 1 为新化合物, 命名为华中五味子素。其中五味子酚乙、去氧五味子素、当归酰基戈米辛 M1、南五味子内酯、五内酯 E、12 β -羟基黑老虎酸和 schisanbilactone A 等 7 个化合物为华中五味子中首次分离得到。

1 仪器与材料

HP5989A 型质谱仪 (美国安捷伦公司); HR-ESI-MS Bruker APEXIII 7.0 TESLA FTMS 型质谱仪、Bruker DRX 400/DRX600 核磁共振光谱仪 (德国 Bruker 公司)。95%乙醇 (化学纯), 乙醚、丙酮、石油醚、无水硫酸钠均为分析纯, 柱色谱硅胶 (试剂级), 硅胶板 (青岛谱科分离材料有限公司)。

供试材料于 2010 年 10 月采自福建省福安市康厝畲族乡, 经第二军医大学生药学教研室秦路平教授鉴定为五味子科植物华中五味子 *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils 的藤茎, 凭证标本 (FJ201010-1) 存于福建中医药大学中药鉴定室。

2 提取与分离

华中五味子茎藤粉碎得药材粗粉 750 g, 室温下以 95%乙醇反复冷浸及超声提取数次后, 减压回收

溶剂, 得到浸膏, 浸膏悬浮于蒸馏水中, 水蒸气蒸馏法提取挥发油, 提取挥发油后的水溶液以乙醚萃取 4 次, 回收乙醚, 得到萃取物 30 g。取乙醚萃取物进行硅胶柱色谱, 依次以石油醚、石油醚-醋酸乙酯 (15:1 \rightarrow 1:2)、醋酸乙酯进行梯度洗脱, 得到 2 个流分。其中流分 1 (石油醚-醋酸乙酯 10:1 洗脱部分) 再进行硅胶柱色谱, 经石油醚-醋酸乙酯 (15:1 \rightarrow 3:1) 反复洗脱后, 从 8:1 洗脱流分中得到化合物 7 (25 mg); 从 6:1 洗脱流分中得到化合物 1 (12 mg)、2 (40 mg) 和 6 (21 mg); 从 4:1 洗脱流分中得到化合物 3 (8 mg) 和 5 (6 mg)。流分 2 (石油醚-醋酸乙酯 5:1 洗脱部分) 再进行硅胶柱色谱, 经石油醚-醋酸乙酯 (10:1 \rightarrow 2:1) 反复硅胶柱色谱后, 从 10:1 洗脱流分中得到化合物 4 (3 mg)、8 (60 mg)、9 (170 mg)、12 (3 mg) 和 13 (4 mg); 从 4:1 洗脱流分中得到化合物 10 (30 mg) 和 11 (50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色方晶 (石油醚-丙酮)。 $[\alpha]_D^{25} +46.7^\circ$ (*c* 0.3, 甲醇), EI-MS 谱给出分子离子峰为 *m/z* 468, 通过高分辨质谱 HR-EI-MS (*m/z* 467.324 0 [*M*-H] $^-$; 计算值 467.323 9) 可确定分子式为 $C_{30}H_{44}O_4$, 不饱和度为 9。 1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据 (表 1) 表明该化合物是三萜类化合物, 且波谱数据与南五味子 kadsulactone 类化合物较为相似^[11]。 1H -NMR (表 1) 中 δ_H 6.60 (1H, d, *J* = 6.2 Hz), 4.46 (1H, dt, *J* = 13.2, 3.7 Hz) 和 ^{13}C -NMR 谱 (表 1) 中 δ_C 166.5, 139.3, 128.3 等信号都表明侧链为不饱和内酯。同时另一个酯羰基 δ_C 175.2 的存在, 提示该化合物骨架类型与

表 1 化合物 1 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (600/100 MHz, $CDCl_3$)

Table 1 1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1 (600/100 MHz, $CDCl_3$)

碳位	δ_C	δ_H	碳位	δ_C	δ_H
1	34.3 (t)	1.96~2.04 (2H, m)	16	26.8 (t)	1.61~1.70 (2H, m)
2	31.8 (t)	2.66~2.76 (2H, m)	17	46.8 (d)	1.59~1.65 (1H, m)
3	175.2 (s)	—	18	14.3 (q)	0.69 (3H, s)
4	86.7 (s)	—	19	23.6 (q)	1.23 (3H, s)
5	52.8 (d)	1.70~1.74 (1H, m)	20	39.1 (d)	2.02~2.08 (1H, m)
6	25.4 (t)	1.36~1.42 (2H, m)	21	13.2 (q)	0.98 (3H, d, <i>J</i> = 6.6 Hz)
7	27.3 (t)	1.61~1.70 (2H, m)	22	80.5 (d)	4.46 (1H, dt, <i>J</i> = 13.2, 3.7 Hz)
8	42.0 (d)	2.24 (1H, d, <i>J</i> = 13.3 Hz)	23	23.5 (t)	2.36~2.41 (2H, m)
9	146.5 (s)	—	24	139.3 (d)	6.60 (1H, d, <i>J</i> = 6.2 Hz)
10	42.1 (s)	—	25	128.3 (s)	—
11	117.1 (d)	5.35 (1H, d, <i>J</i> = 6.1 Hz)	26	17.0 (q)	1.91 (3H, s)
12	37.2 (t)	2.10~2.14 (2H, m)	27	166.5 (s)	—
13	44.5 (s)	—	28	18.5 (q)	0.74 (3H, s)
14	46.7 (s)	—	29	33.2 (q)	1.46 (3H, s)
15	33.9 (t)	1.94~2.08 (2H, m)	30	25.2 (q)	1.47 (3H, s)

kadsudilactone 一致 (化合物 **1** 参照此碳原子编号及相对立体构型), 即 3, 4 位开环后, 又形成七元环内酯的结构。具有 7 个甲基信号 δ_{H} 0.69, 0.74, 1.23, 1.46, 1.47, 1.91 (各 3H, s) 及 δ_{H} 0.98 (3H, d, $J = 6.6$ Hz), 同时高场区没有环丙烷的特征信号, 提示 19 位不与 9 位构成环丙烷, 而是以甲基的形式存在。那么 9 位很可能形成双键。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中的 1 对双键碳信号 δ_{C} 146.5, 117.1 表明有双键的存在, 一般该类化合物的双键多为 8 (9) 位双键或 9 (11) 位双键, $^1\text{H-NMR}$ 谱中 1 个烯质子信号 δ_{H} 5.35, 提示双键出现在 9 (11) 位。

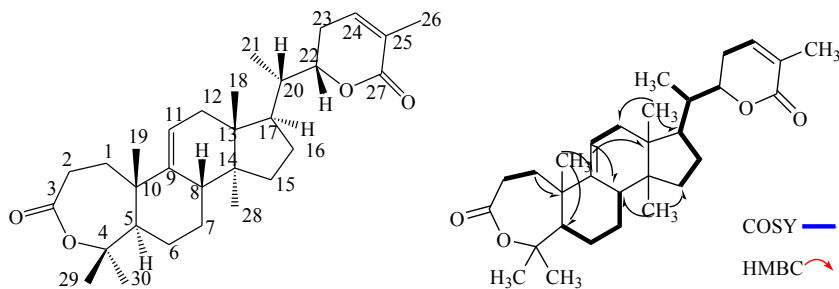


图 1 化合物 **1** 的结构及主要 HMBC、 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 相关

Fig. 1 Key HMBC and $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY correlations in compound **1**

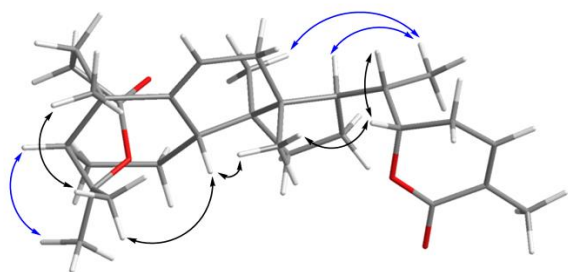


图 2 化合物 **1** 的关键 NOESY 关系

Fig. 2 Key NOESY correlation for compound **1**

H-8/Me-18、Me-18/H-22、H-22/H-20 的 NOESY 相关表明上述氢质子取向相同, 为 β -构型; 而 Me-30/H-5、Me-21/H-17、Me-21/Me-28 的相关表明为上述氢质子取向相同, 均为 α -构型。相对立体构型与 kadsudilactone 完全一样。

综上所述, 化合物 **1** 的母核为五味子类药物中代表性的羊毛甾烯型四环三萜内酯, 在 A 环的 3(4) 位置开环, 再闭环为七元环内酯, 和已知化合物 kadsudilactone 结构基本相同, 不同之处在于化合物 kadsudilactone 的 9(19) 位形成环丙烷, 而化合物 **1** 中 9(11) 位形成双键, 19 位为甲基。化合物 **1** 的结构最终确定为 3,4-开环-羊毛甾-9,24-双烯-3,26-双内

酯, 并命名为华中五内酯素。

从对 HMQC 和 HMBC 谱 (图 1) 相关信号的分析可知, δ_{H} 1.23 (3H, s, H-19) 与 δ_{C} 52.8 (C-5)、146.5 (C-9) 相关; δ_{H} 5.35 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-11) 与 δ_{C} 42.0 (C-8), 44.5 (C-13) 相关, 再加上 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 谱 (图 1) 中 δ_{H} 5.40 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-11) 与 δ_{H} 2.10~2.14 (2H, m, H-12) 的关系, 证明双键位于 9 (11) 位。结合 HMQC 和 HMBC 谱和 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 谱, 其他位置的信号也得到一一归属。

参照 kadsudilactone 的相对立体构型, 化合物 **1** 的相对立体化学可通过对 NOESY 谱 (图 2) 相关信号的分析得以证实。Me-29/Me-19、Me-29/H-8、

酯, 并命名为华中五内酯素。

化合物 **2**: 白色结晶 (石油醚-醋酸乙酯), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.59, 0.80 (各 1H, d, $J = 4.3$ Hz, 19- CH_2), 0.89 (3H, s, 28- CH_3), 1.03 (3H, s, 29- CH_3), 1.04 (3H, s, 30- CH_3), 1.09 (3H, s, 18- CH_3), 1.91 (3H, s, 27- CH_3), 0.97 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 21- CH_3), 4.44 (1H, dt, $J = 12.9, 3.1$ Hz, H-22), 6.60 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 216.5 (C-3), 166.6 (C-26), 139.4 (C-4), 128.2 (C-24), 80.5 (C-22), 50.1 (C-4), 48.7, 48.3 (C-5, 8), 48.1, 45.7 (C-13, 14), 47.7 (C-17), 39.0 (C-20), 37.4 (C-16), 35.5, 33.3, 32.5, 29.4, 26.9, 26.5, 25.9, 22.1 (C-12, 1, 2, 6, 11, 15, 7), 25.8 (C-19), 23.4 (C-23), 21.4 (C-10), 20.9, 20.7 (C-30, C-29), 17.0 (C-28, 18), 19.3 (C-29), 17.8 (C-27), 13.0 (C-21)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **2** 为南五内酯。

化合物 **3**: 白色颗粒状结晶 (石油醚-醋酸乙酯), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.61 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-24), 4.80, 4.72 (各 1H, s, H₂-30), 4.46 (1H, dt, $J = 12.9, 3.5$ Hz, H-22), 1.91 (3H, s, 27- CH_3), 1.66 (3H, s, 29- CH_3), 0.98 (3H, s, 18- CH_3), 0.96 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, 21- CH_3), 0.91 (3H, s, 28- CH_3), 0.73, 0.41 (各

1H, d, $J = 4.50$ Hz, 19-CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 180.0 (C-3), 166.6 (C-26), 149.2 (C-25), 139.5 (C-4), 128.2 (C-24), 111.6 (C-28), 80.5 (C-22), 48.5, 48.0 (C-5, 8), 47.5, 45.5 (C-13, 14), 45.8 (C-17), 39.1 (C-20), 35.5 (C-16), 32.8, 31.5, 31.4, 29.8, 28.7, 26.7, 26.9 (C-12, 1, 2, 6, 11, 15, 7), 27.5 (C-9), 24.9 (C-19), 23.4 (C-23), 21.1 (C-10), 19.4, 17.0 (C-30, 18), 19.6 (C-29), 17.8 (C-27), 13.0 (C-21)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **3** 为五内酯 E。

化合物 **4**: 无色针晶 (石油醚-丙酮), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.09 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, H-24), 5.29 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-11), 3.89 (1H, m, H-12), 1.92 (3H, s, 27-CH₃), 1.23 (3H, s, 19-CH₃), 1.07 (3H, s, 18-CH₃), 1.04 (3H, s, 28-CH₃), 0.96 (3H, d, $J = 14.5$ Hz, 21-CH₃), 0.75 (3H, s, 29-CH₃), 0.68 (3H, s, 30-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为 12 β -羟基黑老虎酸。

化合物 **5**: 无色针晶 (醋酸乙酯), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.60 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-24), 5.35 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-3), 4.47 (1H, dt, $J = 13.2, 3.5$ Hz, H-22), 1.92 (3H, s, 27-CH₃), 1.00 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, 21-CH₃), 0.93 (3H, s, 18-CH₃), 0.83 (3H, s, 28-CH₃), 0.75 (3H, s, 29-CH₃), 0.70 (3H, s, 30-CH₃), 0.51, 0.34 (各 1H, d, $J = 4.2$ Hz, 19-CH₂)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为五味子酸。

化合物 **6**: 无色针晶 (醋酸乙酯), ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.60 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-24), 6.04 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-1), 5.92 (1H, d, $J = 12.7$ Hz, H-2), 5.30 (1H, s, H-6), 4.46 (1H, dt, $J = 13.4, 3.6$ Hz, H-22), 2.03 (3H, s, $J = 3.8$ Hz, OAc), 1.91 (3H, s, 27-CH₃), 1.48 (3H, s, 29-CH₃), 1.41 (3H, s, 30-CH₃), 1.23, 1.74 (各 2H, d, $J = 4.6$ Hz, H-19), 1.02 (3H, s, 18-CH₃), 0.97 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, 21-CH₃), 0.93 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 171.0 (C-1'), 168.1 (C-3), 167.8 (C-26), 151.9 (C-1), 140.7 (C-24), 129.8 (C-25), 121.3 (C-2), 85.0 (C-4), 81.8 (C-22), 71.9 (C-6), 49.6 (C-17), 49.6 (C-5), 49.2 (C-13), 47.0 (C-14), 42.2 (C-7), 40.5 (C-8), 37.9 (C-20), 37.2 (C-19), 33.9 (C-15), 33.4 (C-12), 30.2 (C-10), 29.9 (C-11), 29.4 (C-9), 29.3 (C-16), 28.4 (C-7), 25.3 (C-23), 24.9 (C-30), 22.6 (C-2'), 20.9 (C-28), 19.4 (C-18), 18.8 (C-27), 14.7 (C-21)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为 schisanbilactone A。

化合物 **7**: 白色针晶 (甲醇), ¹H-NMR (400 MHz,

CDCl₃) δ : 5.38 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-6), 3.49 (1H, s, H-3), 1.25 (3H, s, 18-CH₃), 1.01 (3H, s, 19-CH₃), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 21-CH₃), 0.83 (3H, m, 29-CH₃), 0.85 (3H, m, 30-CH₃), 0.68 (3H, m, 27-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为 β -谷甾醇。

化合物 **8**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.83 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5, 5'), 6.65 (2H, dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, H-6, 6'), 6.61 (2H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2, 2'), 5.46 (2H, brs, 2 \times OH), 3.86 (6H, s, 2 \times OCH₃), 2.73, 2.28 (各 2H, dd, $J = 13.8, 5.4$ Hz, H-7, 7'), 1.75 (2H, q, $J = 6.0$ Hz, H-8, 8'), 0.84 (6H, d, $J = 6.3$ Hz, H-9, 9'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.4 (C-3, 3'), 143.7 (C-4, 4'), 133.8 (C-1, 1'), 121.8 (C-6, 6'), 114.0 (C-5, 5'), 111.0 (C-2, 2'), 55.9 (OCH₃), 39.2 (C-7, 7'), 39.0 (C-8, 8'), 16.3 (C-9, 9')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为内消旋二氢愈创木脂酸。

化合物 **9**: 白色方晶 (石油醚-丙酮), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.54 (2H, s, H-6, 6'), 3.62, 3.90, 3.91 (各 6H, s, 6 \times OCH₃), 2.38, 2.20 (各 2H, m, H₂-7, 7'), 1.61 (2H, m, H-8, 8'), 1.02 (6H, d, $J = 7.2$ Hz, 2 \times CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.8 (C-5, 5'), 151.0 (C-3, 3'), 139.8 (C-4, 4'), 138.0 (C-2, 2'), 122.6 (C-1, 1'), 107.5 (C-6, 6'), 60.9, 60.5, 55.8 (3 \times OCH₃), 42.7 (C-7, 7'), 40.7 (C-8, 8'), 23.6 (C-9, 9')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为去氧五味子素。

化合物 **10**: 无色晶体 (石油醚-丙酮), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.58~7.29 (5H, m, H-3'~7'), 6.82, 6.56 (各 1H, s, H-4, 11), 5.82, 5.78 (各 1H, s, H-19), 5.66 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-6), 3.95, 3.84, 3.56, 3.30 (各 3H, s, 4 \times OCH₃), 2.35 (1H, dt, $J = 19.8, 9.9$ Hz, H-8), 2.19, 2.13 (各 1H, m, H-9), 1.37 (3H, s, 17-CH₃), 1.18 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.2 (C-3), 152.0 (C-12), 148.8 (C-1), 141.9 (C-14), 140.2 (C-13), 135.2 (C-5), 134.2 (C-10), 130.4 (C-2), 122.3 (C-15), 121.1 (C-16), 110.0 (C-11), 102.4 (C-4), 100.4 (C-19), 84.9 (C-6), 72.3 (C-7), 60.8, 60.7, 58.7, 55.9 (4 \times OCH₃), 42.7 (C-8), 36.5 (C-9), 28.2 (C-18), 18.9 (C-17), 164.8 (C-1'), 129.4 (C-3', 7'), 129.5 (C-2'), 127.9 (C-4', 6'), 132.9 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为五味子酯 A。

化合物 **11**: 无色晶体 (石油醚-丙酮), ¹H-NMR

(400 MHz, CDCl₃) δ : 6.50 (1H, s, H-4), 6.37 (1H, s, H-11), 5.93 (2H, s, H-19), 2.52~2.56 (2H, m, H-6), 2.02~2.30 (2H, m, H-9), 1.78 (1H, m, H-7), 1.88 (1H, m, H-8), 0.74 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, 17-CH₃), 0.96 (各 3H, d, $J = 7.1$ Hz, 18-CH₃), 3.85, 3.87, 3.91 (各 3H, s, 3×OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 150.4 (C-3), 148.9 (C-12), 146.9 (C-1), 141.0 (C-14), 138.4 (C-13), 134.7 (C-5), 134.5 (C-10), 133.6 (C-2), 120.2 (C-15), 116.7 (C-16), 107.2 (C-11), 103.4 (C-4), 100.8 (C-19), 61.0, 59.7, 55.7 (3×OCH₃), 40.8 (C-7), 39.2 (C-9), 35.7 (C-6), 33.5 (C-8), 21.5 (C-18), 12.9 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为五味子酚乙。

化合物 **12**: 无色晶体 (石油醚-丙酮), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.69 (1H, s, H-4), 6.41 (1H, s, H-11), 5.94 (2H, s, H-19), 3.54, 3.82, 3.88, 3.89 (各 3H, s, 4×OCH₃), 2.53~2.57 (2H, m, H-6), 2.0~2.3 (2H, m, H-9), 1.88 (1H, m, H-7), 1.78 (1H, m, H-8), 0.96 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 17-CH₃), 0.73 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 18-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **12** 为 γ -schizandrin。

化合物 **13**: 白色粉末, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.55 (1H, s, H-4), 6.47 (1H, s, H-11), 5.90 (1H, m, H-3'), 5.88 (2H, s, H-19), 3.81, 3.83, 3.90 (各 3H, s, 3×OCH₃), 2.57~2.60 (2H, m, H-6), 2.10~2.33 (2H, m, H-9), 1.78 (1H, m, H-7), 1.90 (1H, m, H-8), 1.79 (3H, s, 5'-CH₃), 1.25 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 4'-CH₃), 0.95 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 17-CH₃), 0.75 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 18-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **13** 为当归酰基戈米辛 M1。

参考文献

- [1] 钟雷兴. 闽东畲族文化全书 (医药卷) [M]. 北京: 民族出版社, 2009.
- [2] 福建中医药研究院. 福建药物志 (修订本第一卷) [M]. 福州: 福建科技出版社, 1994.
- [3] 福建省医药研究所. 福建中草药 [M]. 福州: 福建科技出版社, 1970.
- [4] 范世明, 黄泽豪. 闽产红木香的原植物鉴别 [J]. 福建中医学院学报, 2008, 18(3): 32-34.
- [5] Wang C R, Sun R, Yang C R, *et al.* Two new lignans from the fruits of *Schisandra sphenanthera* [J]. *Nat Prod Commun*, 2009, 4(11): 1571-1574.
- [6] 孙奕奕, 彭修娟, 徐虹, 等. 南五味子化学成分及药理学研究进展 [J]. 陕西中医学院学报, 2007, 30(4): 74-75.
- [7] Huang F, Xu L J, Du G H, *et al.* *In vitro* antioxidative and cytotoxic activities of *Schisandra sphenanthera* Rehd. *Et Wils* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2006, 18(1): 85-87.
- [8] 樊秦, 赵文君, 李应东, 等. 华中五味子含药血清对成骨细胞增殖分化的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15(2): 33-35.
- [9] 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.
- [10] 张洁, 薛金龙. 华中五味子藤茎的生药鉴定 [J]. 中药材, 1999, 22(4): 177-179.
- [11] Tan R, Xue H, Li L N. Kadsulactone and kadsudilactone, two new triterpenoid lactones from *Kadsura* species [J]. *Planta Med*, 1991, 57(1): 87-88.
- [12] 刘嘉森, 黄梅芬. 内酯E和长南酸的分离与结构 [J]. 化学学报, 1991, 49(5): 502-506.
- [13] Li L, Xue H. Triterpenoids from roots and stems of *K. coccinea* [J]. *Planta Med*, 1986, 52(6): 492-493.
- [14] Takahashi K, Takani M. Constituents of medicinal plants. XIV. Constituents of *Schisandra nigra* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1975, 23(3): 538-542.
- [15] Ma W H, He J, Li L, *et al.* Two new triterpenoids from the stems of *Schisandra bicolor* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(10): 2086-2091.
- [16] 刘海涛, 李兴博, 张进, 等. 华中五味子果实石油醚部位化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(11): 1597-1601.
- [17] Liu J S, Huang M F, Gao Y G, *et al.* The structure of chicanine, a new lignan from *Schisandra sp* [J]. *Can J Chem*, 1981, 59(11): 1680-1684.
- [18] 王洪洁, 陈延镛. 红花五味子中木脂素成分的化学研究 [J]. 药学学报, 1985, 20(11): 832-841.
- [19] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I, *et al.* The constituents of *Schisandra chinensis* Baill. I. Isolation and structure determination of five new lignans, gomisin A, B, C, E and F, and the absolute structure of schizandrin [J]. *Chem Pharm Bull*, 1979, 27(6): 1383-1394.
- [20] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I, *et al.* The constituents of *Schisandra chinensis* Baill. VIII. The structures of two new lignans, tigloylgomisin P and angeloylgomisin P [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(11): 3357-3361.
- [21] Chen Y Y, Shu Z B, Li L N. Studies on Fructus *Schisandra*. Isolation and determination of the active compounds (in lowering high SGPT levels) of *Schisandra chinensis* Baill [J]. *Sci China Math*, 1976, 19(2): 276-290.
- [22] Tan R, Li L N, Fang Q C. Studies on the chemical constituents of *Kadsura longipedunculata*: Isolation and structure elucidation of five new lignans [J]. *Planta Med*, 1984, 50(5): 414-417.