

南五味子根中木脂素和三萜类化学成分的研究

亓新柱, 刘佳宝, 陈佳宝, 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** 研究南五味子 *Kadsura longipedunculata* 根的化学成分。**方法** 采用正相硅胶、C₁₈ 反相硅胶和葡聚糖凝胶等多种分离方法进行分离纯化, 通过 NMR、MS 等波谱方法鉴定化合物结构。**结果** 从南五味子根具有抗炎活性的部位中分离得到了 15 个化合物, 10 个木脂素类化合物和 5 个三萜类化合物, 分别鉴定为 (2*S*,3*S*)-4,4-二-(3,4-二甲氧基苯基)-2,3-二甲基-1-丁醇 (1)、(2*S*,3*S*)-4,4-二-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2,3-二甲基-1-丁醇 (2)、窄叶南五味子素 K (3)、苯甲酰氧代南五味子醇 (4)、丙酰氧基氧代南五味子醇 (5)、冷饭团素 C (6)、异形南五味子素 E (7)、台湾五味子木脂素 C (8)、异形南五味子素 J (9)、菲律宾南五味子素 J (10)、合蕊五味子二内酯 J (11)、黑老虎内酯 C (12)、菲律宾南五味子内酯 B (13)、五味子二内酯 D (14)、五味子二内酯 H (15)。**结论** 化合物 1~15 均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 1、2、11、14 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1 和 2 为新的天然产物。

关键词: 南五味子; 木脂素; 三萜; 冷饭团素 C; 合蕊五味子二内酯 J; 五味子二内酯 D

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)11-2164-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.11.002

Lignans and triterpenoids from roots of *Kadsura longipedunculata*

QI Xin-zhu, LIU Jia-bao, CHEN Jia-bao, 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 identified on the basis of spectroscopic analysis. **Results** Fifteen compounds including 10 lignans and five triterpenoids were isolated from the roots of *K. longipedunculata* and the structures were identified as (2*S*,3*S*)-4,4-bis (3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-dimethyl-1-butanol (1), (2*S*,3*S*)-4,4-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,3-dimethyl-1-butanol (2), kadsugustin K (3), benzoyloxokadsuranol (4), propoxyloxokadsuranol (5), kadsutherin C (6), heteroclitin E (7), schiariisanrin C (8), heteroclitin J (9), kadsuphilin J (10), propindilactone J (11), kadcocclactone C (12), kadsuphilactone B (13), wuweizidilactone D (14), and wuweizidilactone H (15). **Conclusion** All compounds are isolated from *K. longipedunculata* for the first time, and compounds 1, 2, 11, and 14 are isolated from the genus *Kadsura* Kaempf. ex Juss. for the first time, compounds 1 and 2 are new natural products.

Key words: *Kadsura longipedunculata* Finet et Gagnep; lignans; triterpenoids; kadsutherin C; propindilactone J; wuweizidilactone D

南五味子 *Kadsura longipedunculata* Finet et Gagnep 属于木兰科 (Magnoliaceae) 南五味子属 *Kadsura* Kaempf. ex Juss. 植物, 又名长梗南五味子、红木香、紫荆皮、内红消, 产于江苏、安徽、浙江、江西、福建等地^[1]。其根与藤茎入药, 味辛、苦, 性温, 有活血理气、祛风活络、消肿止痛之功效; 用于治疗溃疡病、胃肠炎、中暑腹痛、月经不

调、风湿性关节炎、跌打损伤等疾病^[2]。

通过文献调研发现, 南五味子属植物的主要化学成分是木脂素和三萜类化合物, 木脂素类成分主要包括简单联苯环辛烯类木脂素和螺苯骈呋喃型联苯环辛烯类木脂素, 其中联苯环辛烯类木脂素作为南五味子属和五味子属的特征性成分除了具有传统的抗炎^[3]、保肝作用^[4]外, 部分化合物还有一定的

收稿日期: 2016-11-02

基金项目: 中国医学科学院医学与健康科技创新工程-天然产物系统创新与应用研究 (CAMS-I2M-1-010)

作者简介: 亓新柱, 男, 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: qixinzhu@imm.ac.cn

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

抗氧化^[5]、抗肿瘤^[6]和抗 HIV 活性^[7]；而螺苯骈呋喃型联苯环辛烯类木脂素属于南五味子属的特征性成分，如南木脂素 C、异形南五味子素 D、菲律宾南五味子醇 E 等^[8]，具有钙离子拮抗以及抗凝血和抑制血小板聚集等活性。

本实验在对南五味子根部抗炎活性研究的基础上，通过其粗提物抑制巴豆油致小鼠耳肿胀实验筛选具有抗炎活性的部位，并对其活性部位进行化学成分的研究。在前期研究的基础上^[9]，采用正相硅胶、C₁₈反相硅胶色谱填料，Sephadex LH-20 凝胶，经常压柱色谱、中压柱色谱以及高效液相色谱等多种色谱分离方法，通过 NMR、MS 等波谱技术，从抗炎活性部位 (Fr. 13) 中分离和鉴定了 15 个化合物，包括 10 个木脂素类化合物 (**1**~**10**): (2*S*,3*S*)-4,4-二-(3,4-二甲氧基苯基)-2,3-二甲基-1-丁醇 [(2*S*,3*S*)-4,4-bis (3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-dimethyl-1-butanol, **1**]、(2*S*,3*S*)-4,4-二-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2,3-二甲基-1-丁醇 [(2*S*,3*S*)-4,4-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,3-dimethyl-1-butanol, **2**]、窄叶南五味子素 K (kadangustin K, **3**)、苯甲酰氧代南五味子醇 (benzoyloxokadsuranol, **4**)、丙酰氧基氧代南五味子醇 (propoxyloxokadsuranol, **5**)、冷饭团素 C (kadsutherin C, **6**)、异形南五味子素 E (heteroclitin E, **7**)、台湾五味子木脂素 C (schiarisanrin C, **8**)、异形南五味子素 J (heteroclitin J, **9**)、菲律宾南五味子素 J (kadsuphilin J, **10**)；5 个三萜内酯类化合物 (**11**~**15**): 合蕊五味子二内酯 J (propindilactone J, **11**)、黑老虎内酯 C (kadcocclactone C, **12**)、菲律宾南五味子内酯 B (kadsuphilactone B, **13**)、五味子二内酯 D (wuweizidilactone D, **14**)、五味子二内酯 H (wuweizidilactone H, **15**)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到，其中化合物 **1**、**2**、**11**、**14** 为首次从该属植物中分离得到，化合物 **1** 和 **2** 为新的天然产物。

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-400、Inova-500 (美国 Varian 公司)、BRUKER AV500-III 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司)；Shimadzu LC-6AD 高效液相色谱仪 (日本 Shimadzu 公司)，配备 Shimadzu SPD-60A 双波长紫外吸收检测器 (日本 Shimadzu 公司)；C₁₈-PAQ 半制备柱 (ID 250 mm×10 mm, COSMOSIL)；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)；柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目或硅胶 H, 青岛海洋化工厂)；薄层色谱硅胶预制板 (烟台市化学工业研究所)。所用试剂购自北京化工厂，分析纯或色谱纯。

药材采集于江西省九江县，经江西省科学院生物资源研究所九江县森林植物研究所高级林学工程师谭策铭鉴定为南五味子 *Kadsura longipedunculata* Finet et Gagnep 的根，植物标本 (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

南五味子的干燥根 34 kg，用 95%乙醇冷浸提取，每次浸泡 24 h，共提取 4 次。将滤液合并，50 °C 减压浓缩，得 2.4 kg 浸膏。浸膏采用正相硅胶柱色谱分离，流动相依次用石油醚-丙酮 (50:1、10:1、5:1、3:1、1:1)、丙酮、80%乙醇水洗脱，通过薄层色谱检识合并样品后，进行减压浓缩得到组分 Fr. 1~15。经初步抗炎活性筛选，发现组分 Fr. 13 对巴豆油致小鼠耳肿胀有较好的抑制作用 (抑制率为 41%)。Fr. 13 (52 g) 用 RP-MPLC 分离 (流动相为甲醇-水 40:60→90:10，检测波长 220 nm)，得到 4 个亚组分 (A~D)；将其中的 Fr. 13.B (8.4 g) 进一步经正相 MPLC 分离 (流动相为甲醇-水 60:1、50:1、30:1 和甲醇，检测波长 220 nm)，得到 5 个亚组分 (Fr. 13.B-1~5)；组分 Fr. 13.B-1 (1.1 g) 用 Sephadex LH-20 柱反复分离 (流动相为三氯甲烷-甲醇 1:1)，得到 5 个亚组分 (Fr. 13.B-1-1~5)，将组分 Fr. 13.B-1-2 (216 mg) 经半制备反相 HPLC 分离 (流动相为甲醇-水 55:45，C₁₈ 柱，体积流量 4 mL/min，检测波长 220 nm)，得到 8 个亚组分 (Fr. 13.B-1-2-A~H)，亚组分 Fr. 13.B-1-2-D、B-1-2-E、B-1-2-F 进一步经半制备反相 HPLC 制备纯化 (流动相为乙腈-水 55:45) 分别得到化合物 **1** (3 mg)、**9** (3 mg)、**10** (2.5 mg)；将组分 Fr. 13.B-2 (2.5 g) 用 RP-MPLC 分离 (流动相为甲醇-水 50:50→55:45，检测波长 220 nm)，得到 6 个亚组分 (Fr. 13.B-2-A~F)；将组分 Fr. 13.B-2-A (355 mg) 经半制备反相 HPLC 分离 (流动相为甲醇-水 60:40，C₁₈ 柱，体积流量 4 mL/min，检测波长 220 nm)，得到 5 个亚组分 (Fr. 13.B-2-A-1~5)，亚组分 Fr. 13.B-2-A-5 (45 mg) 进一步经半制备反相 HPLC 制备纯化 (流动相为甲醇-水 57:43) 分离得到化合物 **15** (22.5 mg)、**2** (2.5 mg)；将组分 Fr. 13.B-2-B

(1.2 g) 经半制备反相 HPLC 分离 (流动相为甲醇-水 60 : 40, C_{18} 柱, 体积流量 4 mL/min, 检测波长 220 nm), 得到 10 个亚组分 (Fr. 13.B-2-B-1~10), 亚组分 Fr. 13.B-2-B-3、B-2-B-4、B-2-B-5、B-2-B-10 经半制备反相 HPLC 制备纯化 (流动相为甲醇-水 57 : 43) 分离得到化合物 **11** (15 mg)、**5** (3 mg)、**3** (3 mg); 将组分 Fr. 13.B-2-F (474 mg) 经半制备反相 HPLC 分离 (流动相为甲醇-水 60 : 40, C_{18} 柱, 体积流量 4 mL/min, 检测波长 220 nm), 得到 5 个亚组分 (Fr. 13.B-2-F-1~5), 亚组分 Fr. 13.B-2-F-5 (132 mg) 经半制备反相 HPLC 制备纯化 (流动相为甲醇-水 55 : 45) 分离得到化合物 **4** (3 mg); 将组分 Fr. 13-C (5.6 g) 用 Sephadex LH-20 柱反复分离 (流动相为三氯甲烷-甲醇 1 : 1), 得到 5 个亚组分 (Fr. 13.C-a~e), 将亚组分 Fr. 13.C-c (1.8 g) 进一步用 Sephadex LH-20 柱反复分离 (流动相为氯仿-石油醚-甲醇 5 : 5 : 1), 得到 4 个亚组分 (Fr. 13.C-c-1~4), 亚组分 Fr. 13.C-c-1 (114 mg) 进一步经半制备反相 HPLC 制备纯化 (流动相为甲醇-水 55 : 45) 得到化合物 **6** (3 mg); 将亚组分 Fr. 13.C-b (1.5 g) 进一步用 Sephadex LH-20 柱反复分离 (流动相为氯仿-石油醚-甲醇 5 : 5 : 1), 得到 3 个亚组分 (Fr. 13.C-b-1~3), 亚组分 Fr. 13.C-b-1 (486 mg) 经半制备反相 HPLC 制备纯化 (流动相为甲醇-水 60 : 40), 得到化合物 **12** (248 mg); 将其中的 Fr. 13-D (2.4 g) 进一步经正相 MPLC 分离 (流动相为石油醚-醋酸乙酯 5 : 1→1 : 2, 检测波长 220 nm), 得到 18 个亚组分 (Fr. 13-D-1~18); 组分 Fr. 13-D-4 (126 mg) 用 Sephadex LH-20 柱反复分离 (流动相为三氯甲烷-石油醚-甲醇 5 : 5 : 1), 得到 2 个亚组分 (Fr. 13-D-4-a、b), 将亚组分 Fr. 13-D-4-b (24 mg) 经半制备反相 HPLC 分离 (流动相为甲醇-水 64 : 36, C_{18} 柱, 体积流量 4 mL/min, 检测波长 220 nm), 得到化合物 **8** (3 mg); 组分 Fr. 13-D-8 (153 mg) 用 Sephadex LH-20 柱反复分离 (流动相为三氯甲烷-石油醚-甲醇 5 : 5 : 1), 得到 4 个亚组分 (Fr. 13-D-8-a~d), 将亚组分 Fr. 13-D-8-a (35 mg) 经半制备反相 HPLC 分离 (流动相为甲醇-水 64 : 36, C_{18} 柱, 体积流量 4 mL/min, 检测波长 220 nm), 得到化合物 **7** (3 mg); 组分 Fr. 13-D-13 (762 mg) 用 Sephadex LH-20 柱反复分离 (流动相为三氯甲烷-石油醚-甲醇 5 : 5 : 1), 得到 3 个亚组分 (Fr. 13-D-13-a~c), 将亚组分 Fr. 13-D-13-b (514 mg)

经半制备反相 HPLC 分离 (流动相为甲醇-水 60 : 40, C_{18} 柱, 体积流量 4 mL/min, 检测波长 220 nm), 得到化合物 **13** (320 mg); 组分 Fr. 13-D-17 (237 mg) 用 Sephadex LH-20 柱反复分离 (流动相为氯仿-石油醚-甲醇 5 : 5 : 1), 得到 4 个亚组分 (Fr. 13-D-17-a~d), 将亚组分 Fr. 13-D-17-a (106 mg) 经半制备反相 HPLC 分离 (流动相为甲醇-水 60 : 40, C_{18} 柱, 体积流量 4 mL/min, 检测波长 220 nm), 得到化合物 **14** (72 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 397 $[M+Na]^+$, $[\alpha]_D^{20} -10$ (c 0.05, MeOH)。化合物 **1** 的 1H -NMR 谱中 δ 6.86 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz), 6.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 和 6.79 (1H, d, $J = 8.5$ Hz) 与 δ 6.83 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz), 6.77 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 和 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 分别为苯环上的 2 组 ABX 偶合系统上的 6 个芳香氢信号; δ 3.86 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.83 (3H, s) 和 3.82 (3H, s) 为苯环上的 4 个甲氧基上的氢信号; δ 3.75 (1H, d, $J = 12.0$ Hz) 为与 2 个苯环相连的次甲基氢信号; δ 3.67 (1H, dd, $J = 11.0, 6.0$ Hz) 和 3.37 (1H, dd, $J = 11.0, 7.5$ Hz) 为与氧相连的亚甲基氢信号; δ 2.31 (1H, m), 1.82 (1H, m) 为 2 个次甲基氢信号; δ 0.99 (3H, d, $J = 7.0$ Hz) 和 0.78 (3H, d, $J = 6.5$ Hz) 分别为与次甲基相连的甲基氢信号。化合物 **1** 的 ^{13}C -NMR 谱中显示有 22 个碳信号, 其中 δ 149.0, 148.8, 147.3, 147.2, 137.8, 137.4, 119.6 ($\times 2$), 111.4 和 111.2 ($\times 3$) 为 2 个苯环上的 12 个芳香碳信号; δ 64.7 为与羟基相连的亚甲基碳信号; δ 56.0, 55.9 ($\times 2$) 和 55.8 ($\times 2$) 为苯环上的 4 个甲氧基碳信号和 1 个与 2 个苯环相连的次甲基碳信号; δ 40.9 和 36.6 为 2 个次甲基的碳信号; δ 16.6 和 13.4 为 2 个甲基碳信号。以上说明化合物 **1** 结构中具有 2 个 C_6-C_3 单元, 4 个甲氧基, 为 1 个木脂素类化合物。

HMBC 谱中 (图 1), δ_H 3.75 (H-4) 分别与 δ_C 13.4 (3-CH₃), 36.6 (C-2), 40.9 (C-3), 111.2 (C-2', 2''), 119.6 (C-6', 6''), 137.4 (C-1') 和 137.8 (C-1'') 有远程相关; δ 3.37 和 3.67 (H-1) 分别与 δ 16.6 (2-CH₃), 36.6 (C-2) 和 40.9 (C-3) 有远程相关, 说明存在二苯甲基与脂肪链相连的结构骨架; 4 个甲氧基氢信号 δ 3.82, 3.83, 3.85 和 3.86 分别对应与 δ 147.2 (C-4''), 147.3 (C-4'), 149.0 (C-3'), 148.8 (C-3'') 有远程相关, 说明 4 个甲氧基分别连接在 C-4''、C-4'、

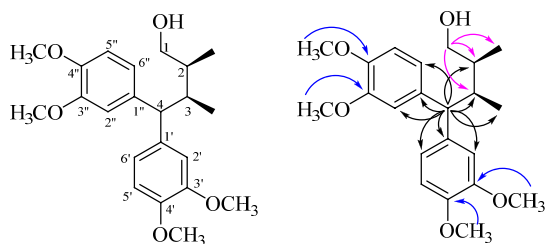


图1 化合物1的结构和主要的HMBC相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

C-3'和C-4''位。 δ 0.99 (2-CH₃) 处的甲基氢信号分别与 36.6 (C-2), 40.9 (C-3) 和 64.7 (C-1) 有远程相关, 说明其连接在 C-2 位; δ 0.78 (3-CH₃) 处的甲基氢信号分别与 δ 36.6 (C-2), 40.9 (C-3) 和 56.0 (C-4) 有远程相关, 说明其连接在 C-3 位; 因此推断化合物 1 为 4,4-二-(3,4-二甲氧基苯基)-2,3-二甲基-1-丁醇。其结构和主要 HMBC 相关见图 1。

结合 ¹H-、¹³C-NMR、HSQC 和 HMBC 对化合物的核磁数据进行了准确归属。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.86 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.83 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6''), 6.80 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2''), 6.76 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5''), 3.86 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 4''-OCH₃), 3.75 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-4), 3.67 (1H, dd, J = 11.0, 6.0 Hz, H-1a), 3.37 (1H, dd, J = 11.0, 7.5 Hz, H-1b), 2.31 (1H, m, H-3), 1.82 (1H, m, H-2), 0.99 (3H, d, J = 7.0 Hz, 2-CH₃), 0.78 (3H, d, J = 6.5 Hz, 3-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 64.7 (C-1), 36.6 (C-2), 40.9 (C-3), 56.0 (C-4), 137.4 (C-1'), 111.2 (C-2'), 149.0 (C-3'), 147.3 (C-4'), 111.4 (C-5'), 119.6 (C-6'), 137.8 (C-1''), 111.2 (C-2''), 148.8 (C-3''), 147.2 (C-4''), 111.2 (C-5''), 119.6 (C-6''), 16.6 (2-CH₃), 13.4 (3-CH₃), 55.9 (3'-OCH₃), 55.9 (3''-OCH₃), 55.8 (4'-OCH₃), 55.8 (4''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 1 为 (2*S*,3*S*)-4,4-二-(3,4-二甲氧基苯基)-2,3-二甲基-1-丁醇, 为新的天然产物。

化合物 2: 无色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 369 [M+Na]⁺, [α]_D²⁰ -30 (c 0.1, MeOH)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.72~6.84 (6H, m, H-2', 5', 6', 2'', 5'', 6''), 5.43 (2H, brs, 4', 4''-OH), 3.85 (6H, s, 3', 3''-OCH₃), 3.72 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-4), 3.67 (1H, dd, J = 11.0, 6.0 Hz, H-1a), 3.36 (1H, m, H-1b), 2.29 (1H, m, H-3), 1.81 (1H, m, H-2), 0.98 (3H, d, J = 6.5

Hz, 2-CH₃), 0.77 (3H, d, J = 6.5 Hz, 3-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 64.6 (C-1), 36.5 (C-2), 40.9 (C-3), 56.1 (C-4), 136.9 (C-1'), 110.5 (C-2'), 146.6 (C-3'), 143.8 (C-4'), 114.3 (C-5'), 120.1 (C-6'), 137.2 (C-1''), 110.5 (C-2''), 146.4 (C-3''), 143.7 (C-4''), 114.4 (C-5''), 120.1 (C-6''), 16.6 (2-CH₃), 13.3 (3-CH₃), 55.9 (3'-OCH₃), 55.8 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 鉴定化合物 2 为 (2*S*,3*S*)-4,4-二-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2,3-二甲基-1-丁醇, 为新的天然产物。

化合物 3: 无色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 383 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.76~6.86 (6H, m, H-1, 3, 6, 2', 5', 6'), 5.43 (1H, s, 4'-OH), 3.86 (6H, s, -OCH₃), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 3.52 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7'), 3.47 (2H, m, H-7a, 7b), 2.59 (1H, m, H-8'), 1.77 (1H, m, H-8), 0.76 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-9), 0.69 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-9'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 120.3 (C-1), 137.7 (C-2), 110.4 (C-3), 148.8 (C-4), 146.5 (C-5), 111.2 (C-6), 67.0 (C-7), 36.1 (C-8), 9.6 (C-9), 136.5 (C-1'), 114.4 (C-2'), 147.2 (C-3'), 143.8 (C-4'), 111.2 (C-5'), 119.7 (C-6'), 55.9 (C-7'), 36.1 (C-8'), 11.9 (C-9'), 55.9 (4-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃), 55.8 (5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 鉴定化合物 3 为窄叶南五味子素 K。

化合物 4: 浅黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 543 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.74 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 7'), 7.51 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.35 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-4', 6'), 6.47 (1H, s, H-11), 6.30 (1H, s, H-4), 6.04 (1H, d, J = 1.0 Hz, H-19a), 5.99 (1H, d, J = 1.0 Hz, H-19b), 5.70 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-9), 5.03 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-20a), 4.53 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-20b), 4.23 (1H, dd, J = 10.0, 3.0 Hz, H-6 β), 3.85 (3H, s, 3-OCH₃), 3.04 (3H, s, 2-OCH₃), 2.14 (1H, m, H-8), 1.94 (1H, m, H-7), 1.14 (3H, d, J = 7.5 Hz, 18-CH₃), 1.10 (3H, d, J = 6.5 Hz, 17-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 194.6 (C-1), 132.4 (C-2), 154.7 (C-3), 121.4 (C-4), 145.2 (C-5), 79.3 (C-6), 38.1 (C-7), 42.5 (C-8), 79.8 (C-9), 128.1 (C-10), 101.2 (C-11), 130.4 (C-12), 150.3 (C-13), 144.5 (C-14), 125.1 (C-15), 63.6 (C-16), 19.2 (C-17), 10.1 (C-18), 102.0 (C-19), 81.7 (C-20), 59.1 (-OCH₃), 58.8 (-OCH₃), 166.5 (C-1'), 130.1 (C-2'), 128.0 (C-3', 7'), 129.8 (C-4', 6'), 132.6 (C-5')。以上数据与文献报

道一致^[12], 鉴定化合物 **4** 为苯甲酰氧代南五味子醇。

化合物 **5**: 浅黄色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 495 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.31 (1H, s, H-11), 6.24 (1H, s, H-4), 6.02 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-19a), 5.97 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-19b), 5.98 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-9), 5.08 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-20a), 4.62 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-20b), 4.09 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-6), 4.08 (3H, s, 3-OCH₃), 3.77 (3H, s, 2-OCH₃), 2.01 (1H, m, H-8), 1.95 (2H, m, H-2'), 1.77 (1H, m, H-7), 1.02 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 17-CH₃), 1.00 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, 3'-CH₃), 0.89 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, 18-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 195.7 (C-1), 132.8 (C-2), 155.5 (C-3), 124.1 (C-4), 146.1 (C-5), 82.1 (C-6), 38.9 (C-7), 42.2 (C-8), 76.3 (C-9), 127.9 (C-10), 101.0 (C-11), 130.3 (C-12), 150.2 (C-13), 144.6 (C-14), 122.0 (C-15), 63.8 (C-16), 19.1 (C-17), 9.1 (C-18), 102.0 (C-19), 79.6 (C-20), 59.2 (2-OCH₃), 59.0 (3-OCH₃), 173.7 (C-1'), 26.8 (C-2'), 9.1 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[12], 鉴定化合物 **5** 为丙酰氧基氧代南五味子醇。

化合物 **6**: 黄色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 511 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.72 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 7'), 7.44 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5'), 7.22 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-4', 6'), 6.72 (1H, s, H-4), 6.57 (1H, s, H-11), 6.05 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-19a), 6.01 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-19b), 6.00 (1H, s, H-2), 5.96 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-9), 4.81 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-20a), 4.39 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-20b), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.12 (1H, m, H-7), 1.97 (1H, m, H-8), 1.12 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-18), 1.08 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-17); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 189.4 (C-1), 140.5 (C-2), 151.0 (C-3), 125.7 (C-4), 150.7 (C-5), 175.5 (C-6), 30.6 (C-7), 44.1 (C-8), 79.7 (C-9), 129.9 (C-10), 102.0 (C-11), 130.8 (C-12), 118.7 (C-13), 142.9 (C-14), 129.4 (C-15), 67.2 (C-16), 19.7 (C-17), 10.8 (C-18), 102.4 (C-19), 79.8 (C-20), 165.8 (C-1'), 132.9 (C-2'), 128.2 (C-4', 6'), 133.2 (C-5'), 129.2 (C-3', 7'), 55.7 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 鉴定化合物 **6** 为冷饭团素 C。

化合物 **7**: 浅黄色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 521 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.39 (1H, s, H-11), 6.24 (1H, s, H-4), 6.02 (1H, s, H-19a), 5.97 (1H, s, H-19b), 5.73 (1H, m, H-3'), 5.68 (1H, d, $J =$

7.6 Hz, H-9), 5.04 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-20a), 4.57 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-20b), 4.12 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6), 4.04 (3H, s, 3-OCH₃), 3.70 (3H, s, 2-OCH₃), 2.06 (1H, m, H-8), 1.82 (1H, m, H-7), 1.70 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-4'), 1.69 (3H, s, H-5'), 1.05 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-17), 1.01 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ : 194.8 (C-1), 150.3 (C-2), 154.7 (C-3), 124.3 (C-4), 145.5 (C-5), 81.9 (C-6), 38.4 (C-7), 42.3 (C-8), 78.0 (C-9), 133.1 (C-10), 100.9 (C-11), 144.4 (C-12), 130.2 (C-13), 128.5 (C-14), 121.4 (C-15), 63.7 (C-16), 19.3 (C-17), 10.1 (C-18), 102.0 (C-19), 79.5 (C-20), 58.9 (2-OCH₃), 58.7 (3-OCH₃), 168.2 (C-1'), 127.7 (C-2'), 135.6 (C-3'), 15.6 (C-4'), 20.5 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[14], 鉴定化合物 **7** 为异形南五味子素 E。

化合物 **8**: 浅黄色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 527 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.81 (2H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-3', 7'), 7.52 (1H, tt, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-5'), 7.36 (2H, brt, $J = 8.0$ Hz, H-4', 6'), 6.47 (1H, s, H-11), 6.16 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.04 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-19a), 5.98 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-19b), 5.80 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-9), 4.48 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-20a), 4.26 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-20b), 3.84 (3H, s, 2-OCH₃), 2.97 (3H, s, 3-OCH₃), 2.62 (1H, ddd, $J = 16.0, 6.0, 2.0$ Hz, H-6 β), 2.33 (1H, dd, $J = 16.0, 12.0$ Hz, H-6 α), 2.05 (1H, m, H-8), 1.93 (1H, m, H-7), 1.12 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-18), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-17); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 194.8 (C-1), 156.3 (C-2), 131.6 (C-3), 121.3 (C-4), 146.4 (C-5), 40.1 (C-6), 31.5 (C-7), 42.8 (C-8), 78.4 (C-9), 128.6 (C-10), 101.3 (C-11), 130.3 (C-12), 150.3 (C-13), 144.2 (C-14), 122.2 (C-15), 64.4 (C-16), 21.7 (C-17), 9.6 (C-18), 102.0 (C-19), 79.6 (C-20), 166.6 (C-1'), 130.1 (C-2'), 129.9 (C-4', 6'), 132.7 (C-5'), 128.0 (C-3', 7'), 59.3 (3-OCH₃), 58.4 (2-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 鉴定化合物 **8** 为台湾五味子木脂素 C。

化合物 **9**: 无色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 537 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.35 (1H, s, H-11), 5.99 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-19a), 5.97 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-19b), 5.91 (1H, dq, $J = 1.5, 7.0$ Hz, H-3'), 5.82 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-9), 4.85 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-20a), 4.66 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-20b), 4.09

(3H, s, 2-OCH₃), 3.94 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-4), 3.63 (3H, s, 3-OCH₃), 3.21 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 2.90 (1H, d, J = 1.5 Hz, 5-OH), 1.89 (1H, m, H-8), 1.87 (1H, m, H-7), 1.84 (3H, dd, J = 7.0, 1.5 Hz, 4'-CH₃), 1.78 (3H, t, J = 1.5 Hz, 5'-CH₃), 1.08 (3H, d, J = 6.5 Hz, 17-CH₃), 1.07 (3H, d, J = 7.0 Hz, 18-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 190.8 (C-1), 156.4 (C-2), 135.8 (C-3), 72.5 (C-4), 66.4 (C-5), 75.7 (C-6), 33.6 (C-7), 42.4 (C-8), 79.5 (C-9), 129.1 (C-10), 101.2 (C-11), 130.3 (C-12), 150.2 (C-13), 144.2 (C-14), 119.2 (C-15), 59.7 (C-16), 17.9 (C-17), 11.1 (C-18), 102.1 (C-19), 80.3 (C-20), 60.1 (3-OCH₃), 58.6 (2-OCH₃), 167.6 (C-1'), 126.7 (C-2'), 139.1 (C-3'), 15.8 (C-4'), 21.1 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[16], 鉴定化合物 **9** 为异形南五味子素 J。

化合物 **10**: 无色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 429 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.57 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.50 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.48 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6'), 6.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 5.77 (1H, s, -OH), 5.70 (1H, s, -OH), 4.38 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-7), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.88 (6H, s, 3, 4-OCH₃), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.84 (1H, dd, J = 13.0, 4.0 Hz, H-7'b), 2.36 (1H, m, H-8'), 2.12 (1H, dd, J = 13.0, 10.5 Hz, H-7'a), 1.83 (1H, m, H-8), 0.89 (3H, d, J = 7.5 Hz, H-9'), 0.64 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-9); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 140.8 (C-1), 102.3 (C-2), 152.4 (C-3), 134.8 (C-4), 149.0 (C-5), 106.6 (C-6), 77.3 (C-7), 44.9 (C-8), 11.4 (C-9), 138.6 (C-1'), 104.9 (C-2'), 152.1 (C-3'), 133.4 (C-4'), 148.9 (C-5'), 108.6 (C-6'), 37.6 (C-7'), 34.8 (C-8'), 17.9 (C-9'), 55.9 (3-OCH₃), 61.0 (4-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃), 61.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 鉴定化合物 **10** 为菲律宾南五味子素 J。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 581 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 6.42 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-24), 5.79 (1H, dd, J = 11.0, 3.0 Hz, H-12 α), 4.40 (1H, m, H-22), 4.28 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-1 β), 3.36 (1H, brs, H-15 α), 3.00 (1H, dd, J = 16.5, 4.5 Hz, H-2 β), 2.75 (1H, d, J = 16.5 Hz, H-2 α), 2.53 (1H, dd, J = 13.5, 3.5 Hz, H-5 α), 2.22 (1H, dd, J = 11.0, 1.5 Hz, H-8 β), 2.17 (1H, dd, J = 13.5, 4.5 Hz, H-11 α), 2.14 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-19 α), 2.07 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-19 β), 2.02~2.05 (2H, overlapped,

H-6 α , 23), 2.00~2.03 (1H, overlapped, H-16 α), 2.03 (3H, s, CH₃COO-, H-2'), 1.98 (1H, m, H-20), 1.88~1.96 (2H, overlapped, H-7 α , 11 β), 1.79 (1H, m, H-23), 1.64 (1H, m, H-17), 1.53 (1H, m, H-16 β), 1.42 (1H, m, H-7 β), 1.31 (1H, m, H-6 β), 1.92 (3H, s, H-27), 1.26 (3H, s, H-30), 1.13 (3H, s, H-18), 1.11 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-21); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 82.0 (C-1), 36.6 (C-2), 175.3 (C-3), 84.9 (C-4), 59.1 (C-5), 27.0 (C-6), 23.7 (C-7), 44.4 (C-8), 74.6 (C-9), 99.1 (C-10), 44.5 (C-11), 75.1 (C-12), 46.2 (C-13), 73.4 (C-14), 53.9 (C-15), 31.4 (C-16), 45.9 (C-17), 11.3 (C-18), 46.1 (C-19), 36.8 (C-20), 15.1 (C-21), 80.0 (C-22), 24.1 (C-23), 140.0 (C-24), 127.9 (C-25), 166.0 (C-26), 17.1 (C-27), 23.1 (C-29), 29.5 (C-30), 169.9 (C-1'), 21.5 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[18], 鉴定化合物 **11** 为合蕊五味子二内酯 J。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 539 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 6.42 (1H, d, J = 5.5 Hz, H-24), 4.47 (1H, dt, J = 13.0, 3.5 Hz, H-22), 4.31 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-1), 3.88 (2H, m, H-28), 3.00 (1H, dd, J = 18.0, 5.0 Hz, H-2 β), 2.93 (1H, dt, J = 13.0, 4.5 Hz, H-12 α), 2.76 (1H, d, J = 18.0 Hz, H-2 α), 2.57 (1H, dd, J = 13.5, 4.0 Hz, H-5), 2.13 (2H, overlapped, H-19), 2.06~2.11 (3H, overlapped, H-7 α , 20, 23 α), 1.93 (3H, s, H-27), 1.90~1.96 (2H, overlapped, H-17, 23 β), 1.86~1.89 (1H, overlapped, H-11 β), 1.83~1.84 (1H, overlapped, H-16 α), 1.78~1.80 (1H, overlapped, H-8), 1.67 (1H, m, H-6 α), 1.59 (1H, m, H-7 β), 1.49 (1H, dd, J = 12.5, 3.5 Hz, H-15 α), 1.34~1.38 (2H, overlapped, H-6 β , 15 β), 1.30 (3H, s, H-30), 1.26~1.30 (1H, overlapped, H-16 β), 1.11~1.17 (1H, overlapped, H-12 β), 1.15 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.88 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 82.0 (C-1), 36.7 (C-2), 175.5 (C-3), 84.9 (C-4), 59.5 (C-5), 28.9 (C-6), 26.0 (C-7), 53.3 (C-8), 73.2 (C-9), 99.8 (C-10), 39.3 (C-11), 30.0 (C-12), 47.1 (C-13), 53.5 (C-14), 30.8 (C-15), 28.2 (C-16), 46.3 (C-17), 17.1 (C-18), 47.7 (C-19), 39.4 (C-20), 13.6 (C-21), 80.4 (C-22), 23.6 (C-23), 140.1 (C-24), 128.0 (C-25), 166.3 (C-26), 17.2 (C-27), 64.1 (C-28), 23.2 (C-29), 29.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[19], 鉴定化合物 **12** 为黑老虎内酯 C。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 521 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 6.52 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-24), 6.20 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-2), 6.14 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-1), 4.51 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-6 α), 4.44 (1H, dd, $J = 13.0, 3.5$ Hz, H-22), 2.53 (1H, dd, $J = 13.5, 4.5$ Hz, H-8), 2.38~2.41 (2H, overlapped, H-5), 2.29 ~ 2.32 (1H, overlapped, H-23 α), 2.28 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-19 β), 2.21~2.24 (2H, overlapped, H-16 α , 17), 2.18 ~ 2.20 (1H, overlapped, H-11 α), 1.92 (3H, s, H-27), 1.85 (3H, s, H-29), 1.86 (1H, m, H-12 α), 1.75 (1H, m, H-16 β), 1.67 (3H, s, H-30), 1.60 (1H, m, H-12 β), 1.47 (3H, s, H-28), 1.43 (3H, s, H-21), 1.41 ~ 1.43 (1H, overlapped, H-11 β), 1.37 ~ 1.40 (1H, overlapped, H-7 β), 1.32~1.36 (2H, overlapped, H-15), 1.30 (1H, overlapped, H-7 α), 1.19 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-19 α), 0.97 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 152.1 (C-1), 119.9 (C-2), 167.1 (C-3), 84.7 (C-4), 49.3 (C-5), 65.8 (C-6), 35.5 (C-7), 39.6 (C-8), 28.3 (C-9), 32.6 (C-10), 29.0 (C-11), 33.6 (C-12), 48.6 (C-13), 46.5 (C-14), 33.5 (C-15), 22.2 (C-16), 51.3 (C-17), 20.0 (C-18), 37.5 (C-19), 75.0 (C-20), 21.0 (C-21), 84.1 (C-22), 26.0 (C-23), 140.0 (C-24), 127.9 (C-25), 166.1 (C-26), 17.0 (C-27), 20.7 (C-28), 28.4 (C-29), 24.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[20], 鉴定化合物 **13** 为菲律宾南五味子内酯 B。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 539 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 7.28 (1H, t, $J = 1.5$ Hz, H-24), 5.06 (1H, t, $J = 1.5$ Hz, H-23), 4.23 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-1), 4.07 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-15), 3.84 (1H, dd, $J = 10.0, 3.5$ Hz, H-22), 2.88 (1H, overlapped, H-2 β), 2.86 (1H, overlapped, H-17), 2.70 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-2 α), 2.61 (1H, dd, $J = 13.5, 3.5$ Hz, H-5), 2.53 (2H, overlapped, H-12 α , 20), 2.03 (2H, overlapped, H-7), 1.95 (1H, overlapped, H-19 α), 1.92 (2H, overlapped, H-12 β , 19 β), 1.92 (3H, brs, H-27), 1.87 (1H, m, H-16 α), 1.80 (1H, m, H-11 α), 1.75 (1H, m, H-16 β), 1.67 (1H, m, H-6 α), 1.50 (1H, dt, $J = 13.5, 3.0$ Hz, H-11 β), 1.46 (1H, dd, $J = 11.0, 2.0$ Hz, H-8), 1.28 (3H, s, H-30), 1.18 (1H, m, H-6 β), 1.14 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 82.2 (C-1), 37.0 (C-2), 175.8 (C-3), 85.0 (C-4), 58.7 (C-5),

29.0 (C-6), 25.4 (C-7), 57.5 (C-8), 70.1 (C-9), 99.7 (C-10), 38.2 (C-11), 35.8 (C-12), 93.4 (C-13), 55.1 (C-14), 78.8 (C-15), 33.0 (C-16), 53.5 (C-17), 24.0 (C-18), 47.7 (C-19), 36.0 (C-20), 12.5 (C-21), 87.8 (C-22), 81.8 (C-23), 147.1 (C-24), 130.5 (C-25), 174.5 (C-26), 10.8 (C-27), 23.6 (C-29), 30.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[21], 鉴定化合物 **14** 为五味子二内酯 D。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 555 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 7.01 (1H, brs, H-24), 5.93 (1H, brs, -OH), 5.73 (1H, brs, -OH), 5.25 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, 12-OH), 4.85 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-12 β), 4.41 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-7 β), 4.17 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-1), 3.72 (1H, brs, H-15), 3.16 (1H, dd, $J = 13.5, 4.5$ Hz, H-5), 3.01 (1H, dd, $J = 18.0, 5.0$ Hz, H-2 β), 2.89 (1H, m, H-17), 2.73 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-2 α), 2.74 (1H, brs, H-8), 2.33 (1H, m, H-20), 2.27 (1H, brd, $J = 14.5$ Hz, H-11 β), 2.18 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-19 β), 2.04~2.11 (2H, overlapped, H-6 α , 19 α), 2.01 (1H, brd, $J = 15.0$ Hz, H-11 α), 1.89 (1H, dd, $J = 13.5, 7.5$ Hz, H-16 α), 1.77 (3H, s, H-27), 1.65 (1H, overlapped, H-22 β), 1.64 (1H, overlapped, H-16 β), 1.54 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-6 β), 1.38 (1H, dd, $J = 14.0, 4.0$ Hz, H-22 α), 1.21 (3H, s, H-30), 1.00 (3H, s, H-29), 0.77 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 82.0 (C-1), 35.7 (C-2), 175.0 (C-3), 84.3 (C-4), 52.8 (C-5), 33.5 (C-6), 68.8 (C-7), 45.7 (C-8), 78.6 (C-9), 98.5 (C-10), 41.8 (C-11), 68.8 (C-12), 84.2 (C-13), 70.5 (C-14), 54.1 (C-15), 24.9 (C-16), 33.9 (C-17), 46.6 (C-19), 22.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.4 (C-22), 105.8 (C-23), 148.7 (C-24), 131.8 (C-25), 171.7 (C-26), 10.4 (C-27), 22.1 (C-29), 28.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[22], 鉴定化合物 **15** 为五味子二内酯 H。

4 讨论

本研究是在前期研究的基础上, 从南五味子根部抗炎活性部位中分离和鉴定了 15 个化合物, 包括 10 个木脂素类化合物 (**1**~**10**): 其中化合物 **1**~**3** 为 1,7-裂环-2,7'-环木脂素; 化合物 **4**~**9** 为螺苯骈呋喃型联苯环辛烯木脂素; 化合物 **10** 为简单木脂素; 5 个三萜内酯类化合物 (**11**~**15**), 其中 28 位降碳三萜内酯有 3 个, 分别是化合物 **11**、**14**、**15**。以上分离得到的化合物中, 化合物 **1** 和 **2** 为新的天然产

物,而1,7-裂环-2,7'-环木脂素类结构在自然界中较为少见,文献报道仅在南五味子属中发现2个该类结构的化合物^[11],采用二维核磁谱准确归属了化合物**1**的核磁数据;首次报道了2个螺苯骈呋喃型联苯环辛烯木脂素(**4**和**5**)的碳谱数据。

本课题研究的南五味子根部组分(Fr. 13)对巴豆油致小鼠耳肿胀有较好的抑制作用,显示其具有抗炎活性,对从中分离得到的15个化合物(**1**~**15**)采用脂多糖(LPS)诱导原代小鼠腹腔巨噬细胞炎症因子一氧化氮(NO)生成模型进行了抗炎活性的筛选,结果显示以上化合物并没有明显的抑制NO生成活性,可能这些化合物是通过其他作用机制发挥的抗炎活性,或需要在动物体内才能显示较好的抗炎活性,也可能是多个化合物的协同作用才能发挥其抗炎活性,对其抗炎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] 谢宗万. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [3] Li H R, Wang L Y, Yang Z G, et al. Kadsuralignans H-K from *Kadsura coccinea* and their nitric oxide production inhibitory effects [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(12): 1999-2002.
- [4] Kuo Y H, Li S Y, Huang R L, et al. Schizanrins [corrected] B, C, D, and E, four new lignans from *Kadsura matsudai* and their antihepatitis activities [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(4): 487-490.
- [5] Shen Y C, Liaw C C, Cheng Y B, et al. C18 dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura philippinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(6): 963-966.
- [6] Shen Y C, Lin Y C, Cheng Y B, et al. Taiwankadsurins A, B, and C, three new C19 homolignans from *Kadsura philippinensis* [J]. *Org Lett*, 2005, 23(7): 5297-5300.
- [7] Sun Q Z, Chen D F, Ding P L, et al. Three new lignans, longipedunins A-C, from *Kadsura longipedunculata* and their inhibitory activity against HIV-1 protease [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(1): 129-132.
- [8] 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.
- [9] 陈佳宝, 刘佳宝, 崔保松, 等. 南五味子根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(2): 178-184.
- [10] Yamauchi S, Tomiyama C, Wukirsari T, et al. Syntheses of all the stereoisomers of butanol type 1,7-seco-2,7'-cycloolignane [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2014, 78(1): 19-28.
- [11] Gao X M, Pu J X, Huang S X, et al. Lignans from *Kadsura angustifolia* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(4): 558-563.
- [12] Li L N, Xue H. Dibenzocyclooctadiene lignans possessing a spirobenzofuranoid skeleton from *Kadsura coccinea* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(8): 2730-2732.
- [13] Lu Y, Chen D. Kadsutherins A-C: Three new dibenzocyclooctane lignans from the stems of *Kadsura species* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(5): 895-901.
- [14] Chen D F, Xu G J, Yang X W, et al. Dibenzocyclo-octadiene lignans from *Kadsura heteroclita* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(2): 629-632.
- [15] Kuo Y H, Kuo L M Y, Chen C F. Four new C19 homolignans, schiarisanrins A, B, and D and cytotoxic schiarisanrin C, from *Schizandra arisanensis* [J]. *J Org Chem*, 1997, 62(10): 3242-3245.
- [16] Pu J X, Yang L M, Xiao W L, et al. Compounds from *Kadsura heteroclita* and related anti-HIV activity [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(5): 1266-1272.
- [17] Shen Y C, Lin Y C, Cheng Y B, et al. New oxygenated lignans from *Kadsura philippinensis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(3): 483-494.
- [18] Lei C, Huang S X, Chen J J, et al. Propindilactones E-J, schiartane nortriterpenoids from *Schisandra propinqua* var. *propinqua* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(7): 1228-1232.
- [19] Gao X M, Pu J X, Huang S X, et al. Kadcocclactones A-J, triterpenoids from *Kadsura coccinea* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(7): 1182-1188.
- [20] Gao X M, Pu J X, Xiao W L, et al. Kadcocclactones K-R, triterpenoids from *Kadsura coccinea* [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(51): 11673-11679.
- [21] Huang S X, Yang L B, Xiao W L, et al. Wuweizidilactones A-F: Novel highly oxygenated nortriterpenoids with unusual skeletons isolated from *Schisandra chinensis* [J]. *Chem Eur J*, 2007, 13(17): 4816-4822.
- [22] Huang S X, Han Q B, Lei C, et al. Isolation and characterization of miscellaneous terpenoids of *Schisandra chinensis* [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(19): 4260-4267.