

刺五加化学成分的分离与鉴定

粟杰¹, 冯艳¹, 林炳锋¹, 李艳¹, 黄文平², 王琦^{1,2*}

1. 江西中医药大学 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006

2. 创新药物与高效节能降耗制药装备国家企业重点实验室, 江西 南昌 330006

摘要: 目的 对刺五加 *Acanthopanax senticosus* 的化学成分进行研究。方法 采用 Sephadex LH-20、硅胶、半制备高效液相和其他色谱技术分离和纯化化学成分, 通过其理化性质和 NMR 数据鉴定化合物的结构。结果 从 60%乙醇提取物中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为异落叶松脂醇 (1)、dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (2)、苦楝新醇 (3)、vanillil (4)、2,3-二氯喹啉 (5)、1,5-二咖啡酰奎宁酸 (6)、原儿茶醛 (7)、3-carboxy-6,7-dihydroxy-1-(3',4'-dihydroxyphenyl)-naphthalene (8)、咖啡酸乙酯 (9)、5,6,7-三甲氧基香豆素 (10)、大黄素-1-O-β-D-葡萄糖苷 (11)、对香豆酸 (12)、秦皮乙素 (13)、methyl 3,5-dihydroxy-4-methoxybenzoate (14)、异嗪皮啶 (15)、(-)-丁香树脂酚 (16)、(+)-丁香脂素 (17)、反式咖啡酸 (18)、大黄素 (19)、香草酸 (20)、咖啡酸甲酯 (21)。结论 化合物 1、3~5、7~11、13、14 为首次从刺五加属植物中分离得到。

关键词: 刺五加; 苦楝新醇; 原儿茶醛; 异嗪皮啶; 大黄素; 香草酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)16-4783-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.16.003

Isolation and identification of chemical constituents from *Acanthopanax senticosus*

SU Jie¹, FENG Yan¹, LIN Bing-feng¹, LI Yan¹, HUANG Wen-ping², WANG Qi^{1,2}

1. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

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

Abstract: Objective To study the chemical constituents from Ciwujia (*Acanthopanax senticosus*). **Methods** The chemical constituents were separated and purified by Sephadex LH-20, silica gel, semi-prepared HPLC, and other chromatography techniques. Their structures were elucidated by their physicochemical properties and NMR data. **Results** Twenty-one compounds were isolated from the 60% ethanol extract and identified as (+)-isolariciresinol (1), dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (2), melianonin (3), vanillil (4), 2,3-dichloroquinoxaline (5), 1,5-di-O-caffeoylquinic acid (6), protocathechylaldehyde (7), 3-carboxy-6,7-dihydroxy-1-(3',4'-dihydroxyphenyl)-naphthalene (8), ethylcaffeate (9), 5,6,7-trimethoxycoumarin (10), emodin-1-O-β-D-glucopyranoside (11), *p*-coumaric acid (12), aesculetin (13), methyl 3,5-dihydroxy-4-methoxybenzoate (14), isofraxidin (15), (-)-syringaresinol (16), (+)-syringaresinol (17), *trans*-caffeic acid (18), emodin (19), vanillic acid (20) and methyl caffeate (21). **Conclusion** Compounds 1, 3—5, 7—11, 13, 14 are isolated from the genus of *Acanthopanax* for the first time.

Key words: *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms; melianonin; protocathechylaldehyde; isofraxidin; emodin; vanillic acid

刺五加 *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms 为五加科五加属植物刺五加的根、根茎或茎叶, 主要分布于中国黑龙江、吉林、辽宁地区, 其性温、微苦、味辛。具有益气健脾、补肾安神的功

效^[1-3]。刺五加含有多种活性成分, 主要有黄酮类、木脂素类、香豆素类、多糖类和微量元素等^[4]。现代药理学研究表明, 刺五加具有抗氧化、抗肿瘤、抗炎、保护心血管系统和增强免疫系统的作用^[5-6]。

收稿日期: 2021-04-10

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1712302); 江西省自然科学基金面上项目重点项目 (20171ACB20039); 南昌市创新人才团队 ([2018]274); 南昌市中药活性成分与天然药物重点实验室 (2019-NCZDSY-011)

作者简介: 粟杰, 男, 硕士研究生, 从事中药活性成分研究。Tel: (0791)87119632 E-mail: 1556126544@qq.com

*通信作者: 王琦, 主任药师, 主要从事中药药效物质与新药研究。Tel: (0791)7119623 E-mail: wangqilizhifeng@126.com

本实验对刺五加乙醇提取物经 HP-20 树脂的 60% 乙醇洗脱部位进行研究, 采用凝胶柱色谱、中低压液相色谱以及高效液相色谱技术进行分离, 采用波谱学方法与理化性质相结合鉴定了 21 个化合物, 分别为异落叶松脂醇 [(+)-isolariciresinol, 1]、dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (2)、苦楝新醇 (melianoninol, 3)、vanillil (4)、2,3-二氯喹啉 (2,3-dichloroquinoxaline, 5)、1,5-di-O-caffeoylquinic acid (6)、原儿茶醛 (protocatechuylaldehyde, 7)、3-carboxy-6,7-dihydroxy-1-(3',4'-dihydroxyphenyl)-naphthalene (8)、咖啡酸乙酯 (ethylcaffeate, 9)、5,6,7-三甲氧基香豆素 (5,6,7-trimethoxycoumarin, 10)、大黄素-1-O- β -D-葡萄糖苷 (emodin-1-O- β -D-glucopyranoside, 11)、对香豆酸 (*p*-coumaric acid, 12)、秦皮乙素 (aesculetin, 13)、methyl 3,5-dihydroxy-4-methoxybenzoate (14)、异嗪皮啶 (isofraxidin, 15)、(-)-丁香树脂酚 [(-)-syringaresinol, 16]、(+)-丁香脂素 [(+)-syringaresinol, 17]、反式咖啡酸 (*trans*-caffeic acid, 18)、大黄素 (emodin, 19)、香草酸 (vanillic acid, 20)、咖啡酸甲酯 (methyl caffeate, 21)。化合物 1、3~5、7~11、13、14 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 TOF5600 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 型电子天平 [梅特勒托利多仪器 (上海) 有限公司]; LC-XR20UPLC/HPLC (日本岛津公司); Agilent 1100Series 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。

刺五加药材于 2019 年 9 月采自吉林省通化县, 由江西中医药大学钟国跃教授鉴定为五加科植物刺五加 *A. senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms 的干燥茎, 标本 (WSZ201916) 保存在江西中医药大学。

2 提取与分离

10 kg 刺五加药材, 10 倍量 70% 工业乙醇回流提取 3 次, 时间分别为 3.0、1.5、1.5 h, 减压浓缩得提取物。加入 20% 乙醇溶液溶解, 之后经 HP-20 大孔树脂分离, 洗脱剂分别为 30%、60%、95% 乙

醇。浓缩, 干燥后得 30% 乙醇洗脱部位 258 g、60% 乙醇洗脱部位 94 g 和 95% 乙醇洗脱部位 38 g。取 60% 乙醇洗脱部位总浸膏经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (90:10 $\rightarrow$ 20:80) 梯度洗脱, 得到 8 个馏份 Fr. A~H。其中 Fr. B 经过中压 ODS 中压柱分离, 甲醇-水 (10:90 $\rightarrow$ 70:30) 梯度洗脱, 得到 Fr. B1~B5。Fr. B2 再经半制备液相 (甲醇-水 40:60) 分离纯化, 得到化合物 2 (t_R =22.5 min, 3.4 mg)、4 (t_R =26.5 min, 8.1 mg)。Fr. D 半制备液相 (甲醇-水 36:64) 分离纯化得到化合物 3 (t_R =26.0 min, 7.2 mg)、1 (t_R =29.0 min, 21.26 mg)、5 (t_R =15.5 min, 13.1 mg)。Fr. F 经过硅胶中压柱色谱, 甲醇-水 (10:90 $\rightarrow$ 50:50) 梯度洗脱, 得到 4 个洗脱部位 Fr. F1~F4。Fr. F3 经过半制备液相 (甲醇-水 40:60) 分离纯化得到化合物 19 (t_R =32.0 min, 3.2 mg)、14 (t_R =15.0 min, 7.3 mg)。Fr. F4 经过半制备液相 (甲醇-水 30:70) 分离纯化得到化合物 8 (t_R =14.0 min, 4.6 mg)。30% 乙醇洗脱部位经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (95:5 $\rightarrow$ 50:50) 梯度洗脱, 得到 5 个洗脱部位, 分别为 Fr. a~e。Fr. B 经硅胶柱色谱二次分离, 用石油醚-醋酸乙酯 (90:10 $\rightarrow$ 20:80) 梯度洗脱得到 Fr. b1~b8。Fr. b2 经过半制备液相色谱 (甲醇-水 49:51) 分离得到化合物 6 (t_R =16.0 min, 19.4 mg)、13 (t_R =24.0 min, 45.3 mg)、21 (t_R =32.5 min, 3.6 mg)。Fr. b4 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 得到化合物 Fr. b4a~b4e。Fr. b4c 经过半制备液相色谱 (甲醇-水 42:58) 分离纯化, 得到化合物 16 (t_R =20.5 min, 3.1 mg)、7 (t_R =28.0 min, 2.1 mg)、11 (t_R =32.0 min, 3.8 mg)。Fr. b4e 经过半制备液相色谱 (甲醇-水 50:50) 分离纯化得到化合物 18 (t_R =12.5 min, 4.2 mg)、20 (t_R =22.0 min, 2.1 mg)。Fr. c 用半制备液相色谱 (甲醇-水 35:65) 分离纯化得到化合物 9 (t_R =18.0 min, 37.3 mg)、12 (t_R =26.0 min, 7.6 mg)。Fr. d 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 得到化合物 Fr. d1~d6。Fr. d2 用半制备液相色谱 (甲醇-水 30:70) 分离纯化得到化合物 17 (t_R =22.5 min, 3.2 mg)、15 (t_R =27.0 min, 8.9 mg)。Fr. d4 经过半制备液相色谱 (甲醇-水 26:74) 分离纯化得到化合物 10 (t_R =16.0 min, 4.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 361 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.28

(1H, s, 4'-OH), 8.23 (1H, s, 4-OH), 6.70 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.61 (1H, s, H-2), 6.50 (1H, dd, $J = 7.9, 2.0$ Hz, H-6'), 6.10 (1H, s, H-5), 3.71 (3H, s, 3-OH), 3.70 (3H, s, 3'-OH), 3.58 (1H, dd, $J = 10.2, 4.4$ Hz, H-9), 3.45 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-9'), 3.18 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-9'), 2.69 (2H, m, H-7), 1.86 (2H, m, H-8), 1.63 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.7 (C-3'), 145.9 (C-3), 145.0 (C-4'), 144.5 (C-4), 137.5 (C-1'), 133.1 (C-6), 127.6 (C-1), 121.9 (C-6'), 116.7 (C-5), 115.7 (C-5'), 113.6 (C-2'), 112.2 (C-2), 64.0 (C-9), 60.2 (C-9'), 56.1 (9-OCH₃), 55.9 (9'-OCH₃), 46.3 (C-7', 8'), 38.5 (C-8), 32.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为异落叶松脂醇。

化合物 **2**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 361 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.87 (1H, s, H-2), 6.77 (2H, m, H-5, 6), 6.70 (1H, m, H-2', 6'), 5.41 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 3.77 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.75 (3H, s, 3-OCH₃), 3.70~3.80 (2H, m, H-9), 3.60 (1H, m, H-9'), 3.42 (1H, m, H-8), 2.53 (2H, m, H-7'), 1.69 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.9 (C-3), 146.7 (C-4), 145.9 (C-4'), 143.7 (C-3'), 135.4 (C-5'), 132.9 (C-1), 129.4 (C-1'), 118.9 (C-6), 116.8 (C-6'), 115.7 (C-5), 112.8 (C-2'), 110.7 (C-2), 87.2 (C-7), 63.4 (C-9), 60.6 (C-9'), 56.0 (2 $\times$ -OCH₃), 53.7 (C-8), 35.6 (C-7'), 31.9 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 dihydrodehydro-diconiferyl alcohol。

化合物 **3**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 357 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.62 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-12'), 7.32 (1H, s, H-6'), 6.93 (1H, s, H-3'), 6.80 (1H, dd, $J = 7.8, 2.4$ Hz, H-6), 5.57 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 3.85 (1H, s, H-7), 3.75 (3H, s, H-13'), 3.68 (2H, m, H-9'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 194.5 (C-12'), 154.5 (C-10'), 151.1 (C-5'), 148.0 (C-4), 147.1 (C-1), 144.5 (C-2'), 132.1 (C-1'), 130.6 (C-4'), 128.1 (C-3), 126.5 (C-11'), 119.4 (C-3'), 119.1 (C-6'), 115.8 (C-2), 113.0 (C-6), 110.9 (C-5), 88.6 (C-7'), 63.1 (C-9'), 56.3 (C-7), 56.1 (C-13'), 52.9 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为苦楝新醇。

化合物 **4**: 针状晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 303 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.60

(1H, s, 4-OH) 7.34 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-2), 7.18 (1H, dd, $J = 3.0, 9.0$ Hz, H-6), 6.86 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 194.4 (C-7), 154.5 (C-4), 148.5 (C-3), 126.0 (C-1), 124.5 (C-6), 116.1 (C-5), 111.9 (C-2), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 vanillil。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 200 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.55 (2H, m, H-5, 8), 8.03 (2H, m, H-6, 7); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.1 (C-2), 146.1 (C-3), 142.4 (C-4a), 142.4 (C-8a), 130.0 (C-5), 130.0 (C-6), 127.6 (C-7), 127.6 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 2,3-二氯喹啉。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 517 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.49 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 7.43 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7''), 7.00 (1H, dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.24 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 6.19 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8''), 5.25 (1H, m, H-5), 2.23~2.36 (2H, m, H-2a, 6a), 1.88 (1H, dd, $J = 13.4, 9.8$ Hz, H-6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.6 (C-7), 166.5 (C-9'), 165.6 (C-9''), 149.0 (C-4''), 148.8 (C-4'), 146.1 (C-3'), 146.1 (C-3''), 145.5 (C-7'), 145.2 (C-7''), 126.0 (C-1'), 125.9 (C-1''), 121.7 (C-6'), 121.5 (C-6''), 116.3 (C-5'), 116.3 (C-5''), 115.3 (C-2''), 115.2 (C-2'), 114.7 (C-8''), 114.7 (C-8'), 80.6 (C-1), 71.8 (C-4), 70.5 (C-5), 68.3 (C-3), 36.8 (C-6), 34.8 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 1,5-二咖啡酰奎宁酸。

化合物 **7**: 淡黄色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 139 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.70 (1H, s, -CHO), 7.27 (1H, dd, $J = 1.8, 8.2$ Hz, H-6), 6.93 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 191.5 (C-7), 152.6 (C-4), 146.3 (C-3), 130.1 (C-6), 124.8 (C-1), 116.0 (C-5), 114.8 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为原儿茶醛。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 313 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.19 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-4), 7.53 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 7.29 (1H, s, H-8), 7.24 (1H, s, H-5), 6.88 (2H, m, H-2', 5'), 6.70 (1H, dd, $J = 1.9, 8.0$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 191.5 (C-7), 152.6 (C-4), 146.3 (C-3), 130.1 (C-6), 124.8 (C-1), 116.0 (C-5), 114.8 (C-2)。

^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 169.3 (C-9), 149.3 (C-7), 147.6 (C-6), 145.5 (C-4'), 145.2 (C-3'), 138.1 (C-1), 132.1 (C-1'), 130.1 (C-8a), 129.4 (C-4a), 128.9 (C-4), 127.5 (C-3), 123.7 (C-2), 120.8 (C-6'), 117.4 (C-2'), 116.2 (C-5'), 111.8 (C-5), 108.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 3-carboxy-6,7-dihydroxy-1-(3',4'-dihydroxyphenyl)-naphthalene。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 209 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.48 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 7.05 (1H, brs, H-2'), 6.97 (1H, brd, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 6.24 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2), 4.17 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-4), 1.25 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 167.1 (C-1), 150.1 (C-3), 146.5 (C-3'), 145.7 (C-4'), 125.2 (C-1'), 121.9 (C-6'), 116.2 (C-5'), 114.8 (C-2'), 113.8 (C-2), 60.0 (-OCH₂-), 14.7 (-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **10**: 白色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 237 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.99 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-4), 7.14 (1H, s, H-8), 6.42 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3), 3.91 (3H, s, -OCH₃), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.84 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.2 (C-2), 150.1 (C-7), 145.6 (C-5), 144.8 (C-4), 142.5 (C-9), 140.7 (C-6), 115.1 (C-3), 114.8 (C-10), 105.4 (C-8), 61.9 (-OCH₃), 61.5 (-OCH₃), 56.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 5,6,7-三甲氧基香豆素。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 433 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.69 (1H, s, H-4), 7.53 (1H, s, H-2), 6.97 (1H, s, H-5), 6.41 (1H, s, H-7), 5.05 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 2.45 (3H, s, CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 185.3 (C-9), 183.1 (C-10), 174.7 (C-6), 165.5 (C-8), 158.6 (C-1), 146.4 (C-3), 134.8 (C-10a), 134.3 (C-4a), 124.2 (C-4), 122.1 (C-2), 119.4 (C-9a), 109.9 (C-8a), 109.0 (C-5), 108.7 (C-7), 101.8 (Glu-C-1'), 77.8 (Glu-C-5'), 76.8 (Glu-C-3'), 73.8 (Glu-C-2'), 70.1 (Glu-C-4'), 61.1 (Glu-C-6'), 22.0 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为大黄素-1-O-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 165 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.48

(1H, d, $J = 15.8$ Hz, H- β), 6.78 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3), 6.27 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H- α); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.4 (-COOH), 159.7 (C-4), 140.1 (C- β), 130.2 (C-3, 5), 124.8 (C-1), 116.1 (C-2, 6), 115.1 (C- α)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为对香豆酸。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 179 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.83 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 6.93 (1H, s, H-5), 6.66 (1H, s, H-8), 6.10 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 161.4 (C-2), 152.6 (C-7), 149.4 (C-9), 144.9 (C-4), 143.8 (C-6), 111.8 (C-5), 110.7 (C-3), 110.3 (C-10), 102.7 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为秦皮乙素。

化合物 **14**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 199 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.96 (2H, s, H-2, 6), 3.77 (3H, s, 4-OCH₃), 3.74 (3H, s, 8-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.4 (C-7), 151.1 (C-3), 140.1 (C-4), 151.1 (C-5), 108.9 (C-6), 126.0 (C-1), 108.9 (C-2), 60.1 (4-OCH₃), 52.3 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为 methyl 3,5-dihydroxy-4-methoxybenzoate。

化合物 **15**: 淡黄色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 223 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.86 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-4), 6.95 (1H, s, H-5), 6.12 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 3.78 (3H, s, 8-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.8 (C-2), 146.6 (C-6), 145.3 (C-4), 145.3 (C-9), 143.8 (C-7), 135.1 (C-8), 111.0 (C-3), 109.4 (C-10), 104.6 (C-5), 60.8 (8-OCH₃), 56.4 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为异嗟皮啉。

化合物 **16**: 黄色结晶 (甲醇)。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.60 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 4.62 (H, d, $J = 4.1$ Hz, H-2, 6), 4.18 (2H, dd, $J = 6.6, 9.0$ Hz, H-4a, 8a), 3.77 (2H, dd, $J = 3.0, 9.0$ Hz, H-4b, 8b), 3.76 (12H, s, 4 $\times$ -OCH₃), 3.06 (2H, m, H-1, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 148.3 (C-3', 5', 3'', 5''), 135.2 (C-4', 4''), 131.8 (C-1', 1''), 104.0 (C-2', 6', 2'', 6''), 85.7 (C-2, 6), 71.5 (C-4, 8), 56.4 (4 $\times$ -OCH₃), 54.1 (C-1, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为 (-)-丁香树脂酚。

化合物 **17**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 419

[M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.55 (1H, s, H-6), 6.29 (2H, s, H-2', 6'), 4.24 (1H, d, *J* = 5.5 Hz, H-7'), 3.79 (3H, s, 5-OCH₃), 3.77 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.49 (1H, dd, *J* = 10.8, 5.2 Hz, H-9a), 3.31 (3H, s, 3-OCH₃), 2.61 (1H, dd, *J* = 14.9, 4.8 Hz, H-7a), 2.51 (1H, dd, *J* = 14.9, 11.4 Hz, H-7b), 1.85 (1H, m, H-8'), 1.45 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.9 (C-3', 5'), 147.3 (C-5), 146.8 (C-3), 138.2 (C-1'), 137.6 (C-4), 133.8 (C-4'), 129.0 (C-1), 125.4 (C-2), 107.1 (C-6), 106.3 (C-2', 6'), 65.0 (C-9), 62.7 (C-9'), 59.3 (3-OCH₃), 56.5 (3', 5'-OCH₃), 56.1 (5-OCH₃), 47.1 (C-8'), 40.5 (C-7'), 40.4 (C-8), 32.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **17** 为 (+)-丁香脂素。

化合物 **18**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 181 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.38 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 6.95 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.19 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 168.6 (C-9), 148.6 (C-7), 146.0 (C-3), 144.7 (C-4), 126.2 (C-1), 121.5 (C-6), 116.2 (C-5), 116.0 (C-2), 115.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **18** 为反式咖啡酸。

化合物 **19**: 黄色针晶 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 271 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.24 (1H, brs, 8-OH), 7.48 (1H, s, H-5), 7.14 (1H, s, H-7), 7.02 (1H, s, H-4), 6.41 (1H, s, H-2), 2.41 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 188.5 (C-9), 182.4 (C-10), 165.2 (C-1), 163.9 (C-3), 161.7 (C-8), 147.9 (C-6), 135.3 (C-4a), 133.3 (C-10a), 124.4 (C-7), 120.6 (C-5), 114.1 (C-9a), 111.3 (C-8a), 108.3 (C-4), 107.8 (C-2), 21.9 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **19** 为大黄素。

化合物 **20**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 169 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.45 (2H, m, H-6), 6.83 (1H, m, H-5), 3.80 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 168.4 (-COOH), 150.9 (C-4), 147.4 (C-3), 123.6 (C-6), 115.2 (C-2), 113.2 (C-5), 55.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **20** 为香草酸。

化合物 **21**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 195 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.44 (1H, s, 3-OH), 7.47 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 6.98 (1H, dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, H-6) 6.76 (1H, d, *J* = 7.8 Hz,

H-5), 6.25 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 3.69 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.5 (C-9), 149.3 (C-4), 146.2 (C-7), 145.7 (C-3), 125.6 (C-1), 121.8 (C-6), 116.2 (C-5), 115.2 (C-2), 113.8 (C-8), 51.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **21** 为咖啡酸甲酯。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 龚婧如, 王书芳. 刺五加的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2337-2341.
- [2] 杨晓丹, 井月娥, 卢芳. 刺五加的化学成分研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2015, 33(2): 316-318.
- [3] 中国药典 [S]. 一部, 2020: 215.
- [4] 高彦宇, 李文慧, 寇楠, 等. 刺五加化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中医药信息, 2019, 36(2): 113-116.
- [5] 白雪, 胡文忠, 姜爱丽, 等. 刺五加主要活性物质及其药理作用的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2016, 37(6): 396-399.
- [6] 胡文良, 孙学威, 郑艳秋. 刺五加调控 p38MAPK 信号通路对顺铂所致小鼠耳毒性的防护作用 [J]. 世界中医药, 2019, 14(11): 2902-2905.
- [7] 成飞, 邹振兴, 姚采平, 等. 黑顶卷柏木脂素类化学成分研究 [J]. 中南药学, 2017, 15(2): 146-149.
- [8] 李志峰, 王琦, 冯育林, 等. 黄连的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1273-1275.
- [9] 种小桃, 时岩鹏, 程战立, 等. 苦楝子的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2011, 42(2): 244-246.
- [10] 许文成, 蒋建勤. 荷梗的化学成分研究 [J]. 药学与临床研究, 2011, 19(3): 235-237.
- [11] Romer D R. Synthesis of 2,3-dichloroquinoxalines via Vilsmeier reagent chlorination [J]. *J Heterocycl Chem*, 2009, 46(2): 317-319.
- [12] 赵平, 张文治, 王凯. 旋覆花化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2012, 28(2): 12-14.
- [13] 冀紫阳, 杨彦霞, 庄方方, 等. 香蜂花叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(3): 510-513.
- [14] 谢春峰, 李子静, 曲建博, 等. 毛地钱和多形带叶苔化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(22): 1706-1708.
- [15] 陈惠琴, 张荣荣, 梅文莉, 等. 海南栽培肾茶中 1 个新的桉烷型倍半萜 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(1): 95-99.
- [16] 胡疆, 张卫东, 柳润辉, 等. 两面针的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(20): 1689-1691.
- [17] Ko S K. A new stilbene diglycoside from *Rheum undulatum* [J]. *Arch Pharm Res*, 2000, 23(2): 159-162.
- [18] 熊燕, 杜彩霞, 段玉书, 等. 黔产景天三七的化学成分

- 及药理活性研究 [J]. 中草药, 2019, 50(22): 5404-5410.
- [19] 张东博, 王征, 梁艳妮, 等. 青花椒根皮中 1 个新的香豆素类化合物 [J]. 中草药, 2019, 50(12): 2798-2801.
- [20] 李帅, 陈若芸, 于德泉. 三春水柏枝化学成分的研究 I [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(5): 403-406.
- [21] 杜晓英, 王璐丰, 李有志, 等. 狭叶金粟兰地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(1): 42-46.
- [22] Ito A, Kasai R, Yamasaki K, *et al.* Lignan glycosides from bark of *Albizzia myriophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(5): 1455-1458.
- [23] 崔泽旭, 徐晔, 杨秀伟, 等. 细叶十大功劳茎水提取物脂溶性部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(1): 80-89.
- [24] 李慧, 杨宝, 黄芬, 等. 半边旗化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(1): 95-99.
- [25] 林婷婷, 李铭刚, 丁章贵, 等. 昆明盐矿真菌次生代谢产物的分离与鉴定 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2017, 39(6): 1065-1072.
- [26] 蒲兰香, 袁小红, 唐天君, 等. 九管血化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2011, 22(1): 119-120.
- [27] 王美娇, 王金兰, 王丹, 等. 柳蒿化学成分研究(II) [J]. 中草药, 2019, 50(22): 5411-5418.

[责任编辑 王文倩]