五味子茎叶的化学成分研究

赵倩倩[1]，张少军[1]，万闰歌[2]，刘　琦[3]，曹云刚[1*]，何　瑞[3*]

1. 陕西科技大学食品与生物工程学院，陕西 西安　710000
2. 陕西国际商贸学院医药学院，陕西 西安　710000
3. 西安阿房宫药业股份有限公司，陕西 西安　710000

摘　要：目的　对五味子 *Schisandra chinensis* 茎叶的化学成分进行研究。**方法**　利用大孔吸附树脂、葡聚糖凝胶、硅胶柱色谱、半制备高效液相色谱等多种色谱方法分离纯化，根据理化性质及波谱数据对化合物进行结构鉴定。**结果**　从五味子茎叶 75%丙酮提取物中分离得到 15 个化合物，分别鉴定为 schisanlatone C（**1**）、henrischinin B（**2**）、henrischinin C（**3**）、schisanlactone B（**4**）、schizandronic acid（**5**）、kadnanolactone C（**6**）、rubrisandrin C（**7**）、异戈米辛 O（**8**）、(−)-gomisin M（**9**）、met A-III（**10**）、五味子醇甲（**11**）、戈米辛 R（**12**）、4-*O*-methylsaurucinol H（**13**）、(3*R*,5*S*,6*R*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one（**14**）、(6*Z*,9*S*)-9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one（**15**）。**结论**　化合物 **5**～**7**、**13**～**15** 为首次从该植物中分离得到，其中化合物 **13**～**15** 为首次从五味子属植物中分离得到。

关键词：五味子；三萜；木脂素；异戈米辛 O；五味子醇甲；戈米辛 R

中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2021)23 - 7111 - 06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.23.005

Study on chemical constituents of stems and leaves of *Schisandra chinensis*

ZHAO Qian-qian[1], ZHANG Shao-jun[1], WAN Min-ge[2], LIU Qi[3], CAO Yun-gang[1], HE Rui[3]

1. College of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710000, China
2. College of Medicne, Shaanxi Institute of International Trade & Commerce, Xi'an 710000, China
3. Xi'an Efanggong Pharmaceutical Co., Ltd., Xi'an 710000, China

Abstract: Objective　To study the chemical constituents of the stems and leaves of *Schisandra chinensis*. **Methods**　The isolation and purification were carried out by macroporous resin, Sephadex LH-20, silica gel column chromatography, semi-preparative HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectroscopic data. **Results**　Fifteen compounds were isolated and elucidated from *S. chinensis*, their structures were identified as: schisanlatone C (**1**), henrischinin B (**2**), henrischinin C (**3**), schisanlactone B (**4**), schizandronic acid (**5**), kadnanolactone C (**6**), rubrisandrin C (**7**), *iso*-gomisin O (**8**), (−)-gomisin M (**9**), met A-III (**10**), gomisin A (**11**), gomisin R (**12**), 4-*O*-methylsaurucinol H (**13**), (3*R*,5*S*,6*R*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one (**14**), and (6*Z*,9*S*)-9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one (**15**). **Conclusion**　Compounds **5-7** and **13**—**15** are isolated from *Schisandra chinensis* for the first time. Compounds **13**—**15** are isolated from the genus *Schisandra* for the first time.

Key words: *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.; triterpenes; lignans; *iso*-gomisin O; gomisin A; gomisin R

五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.为五味子属 *Schisandra* Michx. 植物干燥成熟果实，是我国传统中药，具有收敛固涩、益气生津、补肾宁心之功效[1]。研究结果表明，五味子茎叶中含有与果实类似的化学成分，4 年生以上藤茎中五味子甲素、五味子乙素含量均高于果实[2]。五味子果实研究的相对较多也较为成熟，鉴于五味子茎叶中也含有类似的化学成分，因而越来越受到人们的关注。目前

收稿日期：2021-03-14

基金项目：陕西省科技厅基金资助项目（2019JQ-252）

作者简介：赵倩倩（1989—），女，山东德州人，讲师，博士，研究方向为天然产物化学。E-mail: zhaoqianqian@sust.edu.cn

***通信作者：**何　瑞（1987—），男，陕西乾县人，主管药师，硕士，研究方向为中草药物质基础研究。E-mail: 316199551@qq.com

曹云刚（1985—），男，山西运城人，副教授，博士。E-mail: caoyungang@sust.edu.cn

从五味子茎叶中分离得到的化合物主要为三萜和木脂素类化合物，这些化合物普遍具有抗病毒、抗细胞毒、抗肝炎、抗艾滋病病毒等活性[1-5]。本实验对五味子茎叶的化学成分进行了系统研究，从其 75%丙酮提取物中共分离鉴定了 15 个化合物，schisanlatone C（**1**）、henrischinin B（**2**）、henrischinin C（**3**）、schisanlactone B（**4**）、schizandronic acid（**5**）、kadnanolactone C（**6**）、rubrisandrin C（**7**）、异戈米辛 O（*iso*-gomisin O，**8**）、(−)-gomisin M（**9**）、met A-III（**10**）、五味子醇甲（gomisin A，**11**）、戈米辛 R（gomisin R，**12**）、4-*O*-methylsaurucinol H（**13**）、(3*R*,5*S*,6*R*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one（**14**）、(6*Z*,9*S*)-9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one（**15**）。化合物 **1**～**3**、**6** 为环阿屯烷型三萜，化合物 **4**、**5** 为羊毛脂烷型三萜，化合物 **7**～**12** 为联苯环辛烯型木脂素，化合物 **13** 为四氢呋喃型木脂素。化合物 **5**～**7**、**13**～**15** 为首次从该植物中分离得到，其中化合物 **13**～**15** 为首次从五味子属植物中分离得到。该研究为五味子药材的综合开发利用及药物研发提供理论参考。

1 仪器与材料

GCMS-TQ8030 质谱仪（日本岛津公司）；Bruker ADVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪（美国 Bruker 公司）；Waters 1525 半制备型高效液相色谱仪（美国 Waters 公司）；色谱柱：SunFire（C_{18}，150 mm × 4.6 mm，5 μm，）；葡聚糖凝胶 LH-20（Amersham Biosciences）；薄层色谱硅胶（GF_{254}，10～40 μm）以及正相柱色谱所用的硅胶（200～300 目），青岛海洋化工厂；大孔树脂 HP-20（日本三菱公司）。

五味子茎叶于 2014 年 8 月采自陕西省宝鸡凤县的秦岭山，由兰州大学药学院李建银教授鉴定为五味子属植物五味子 *S. chinensis* (Turcz.) Baill.。植物标本（20140824-01）存放于兰州大学化学化工学院国家重点实验室天然有机研究室。

2 提取与分离

五味子茎叶 9.8 kg 干燥后粉碎，70%丙酮浸泡 3 次，每次 7 d。合并后减压蒸馏得粗浸膏水溶液，用醋酸乙酯萃取，减压蒸馏得粗膏 220.7 g，用少量甲醇溶解后进行大孔树脂柱色谱，甲醇-水（3∶7、5∶5、8∶2、9∶1、10∶0）梯度洗脱。大孔树脂 90%部分洗脱液减压蒸馏得到粗样品 59.2 g。该部分样品进行硅胶柱色谱，石油醚-丙酮（20∶1、10∶1、5∶1、2∶1、1∶1、0∶1）梯度洗脱，得到 6 个组分（Fr. A～F）。

Fr. C（3.1 g）进行反相硅胶柱色谱，甲醇-水（5∶5、6∶4、7∶3、8∶2、9∶1、1∶0）梯度洗脱，共得到 6 个组分 Fr. C_1～C_6。Fr. C_2 和 Fr. C_3 分别经葡聚糖凝胶经甲醇洗脱后得到 5 个组分，后用半制备高效液相色谱[甲醇-水（3∶7），2 mL/min]进行纯化，依次得到化合物 **1**（2.2 mg，t_R＝26 min）、**2**（3.2 mg，t_R＝35 min）、**3**（10.2 mg，t_R＝31 min）、**4**（2.0 mg，t_R＝50 min）、**5**（2.5 mg，t_R＝16 min）、**6**（2.2 mg，t_R＝40 min）。

Fr. D（2.7 g）、Fr. E（3.3 g）经薄层色谱检测所含的化合物相似，合并后进行反相硅胶柱色谱，甲醇-水（6∶4、7∶3、8∶2、9∶1、1∶0）为洗脱剂进行梯度洗脱，得到 5 个组分 Fr. D_1～D_5。Fr. D_2 和 Fr. D_3 有白色固体析出，醋酸乙酯重结晶后得到化合物 **8**（11.2 mg）、**9**（8.7 mg）、**10**（21.7 mg），合并母液后进行硅胶柱色谱，氯仿-醋酸乙酯（1∶0～0∶1）为洗脱剂进行梯度洗脱，后经葡聚糖凝胶以甲醇为洗脱剂洗脱得到 3 个组分，半制备高效液相色谱 [甲醇-水（1∶3），2 mL/min]进行纯化，分别得到化合物 **7**（2.4 mg，t_R＝17.5 min）、**11**（1.2 mg，t_R＝22 min）、**12**（2.1 mg，t_R＝25 min）、**13**（3.9 mg，t_R＝33 min）。半制备高效液相色谱 [甲醇-水（1∶6），2 mL/min]进行纯化，分别得到化合物 **14**（5.2 mg，t_R＝22 min）、**15**（5.1 mg，t_R＝29 min）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色无定形粉末状固体；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.68 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-1), 5.82 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-2), 6.61 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-24), 6.21 (1H, s, H-19), 4.30 (1H, dd, J = 3.6, 12.8 Hz, H-22), 2.49 (1H, m, H-5), 1.92 (3H, s, Me-27), 1.52 (3H, s, Me-29), 1.40 (3H, s, Me-30), 1.30 (3H, s, Me-21), 1.12 (3H, s, Me-28), 0.92 (3H, s, Me-18)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 143.1 (C-1), 117.7 (C-2), 167.2 (C-3), 80.54 (C-4), 49.3 (C-5), 39.7 (C-6), 26.7 (C-7), 150.3 (C-8), 129.0 (C-9), 139.4 (C-10), 28.3 (C-11), 30.5 (C-12), 45.5 (C-13), 52.3 (C-14), 30.6 (C-15), 25.2 (C-16), 48.5 (C-17), 17.6 (C-18), 143.6 (C-19), 75.0 (C-20), 21.5 (C-21), 82.6 (C-22), 21.7 (C-23), 139.2 (C-24), 128.2 (C-25), 165.6 (C-26), 16.6 (C-27), 27.2 (C-28), 26.2 (C-29), 29.2 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致[6]，故鉴定化

合物 **1** 为 schisanlatone C。

化合物 **2**：白色无定形粉末状固体；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.65 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-1), 5.81 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-2), 6.22 (1H, s, H-19), 4.56 (1H, s, H-22), 0.75, 1.06, 1.39, 1.53, 1.72, 2.11 (各 3H, s, 6×Me)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 143.6 (C-1), 118.2 (C-2), 166.6 (C-3), 80.2 (C-4), 49.3 (C-5), 39.5 (C-6), 28.2 (C-7), 150.5 (C-8), 129.2 (C-9), 139.7 (C-10), 26.6 (C-11), 30.2 (C-12), 44.7 (C-13), 51.8 (C-14), 31.2 (C-15), 27.6 (C-16), 48.6 (C-17), 17.5 (C-18), 143.8 (C-19), 48.5 (C-20), 33.2 (C-21), 85.5 (C-22), 34.1 (C-23), 46.0 (C-24), 82.7 (C-25), 170.1 (C-26), 26.2 (C-27), 27.1 (C-28), 26.0 (C-29), 29.1 (C-30), 170.3, 21.3 (OAc)。以上波谱数据与文献报道一致[7]，故鉴定化合物 **2** 为 henrischinin B。

化合物 **3**：白色无定形粉末状固体；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.12 (1H, d, J = 12.4 Hz, H-1), 6.17 (1H, d, J = 12.4 Hz, H-2), 2.32 (1H, dd, J = 12.6, 4.6 Hz, H-5), 0.78 (3H, s, H-18), 0.78～0.86 (1H, d, J = 4.6 Hz, H-19α), 1.02～1.08 (1H, d, J = 4.6 Hz, H-19β), 2.26～2.35 (1H, m, H-20), 4.56 (1H, br s, H-22), 2.52～2.57 (1H, t, J = 4.4 Hz, H-24), 1.73 (3H, s, H-27), 0.76 (3H, s, H-28), 1.30 (3H, s, H-29), 1.32 (3H, s, H-30)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 151.2 (C-1), 120.7 (C-2), 166.9 (C-3), 84.0 (C-4), 46.6 (C-5), 23.7 (C-6), 24.2 (C-7), 44.8 (C-8), 33.5 (C-9), 28.7 (C-10), 32.8 (C-11), 28.6 (C-12), 45.7 (C-13), 48.9 (C-14), 35.2 (C-15), 28.8 (C-16), 50.2 (C-17), 18.3 (C-18), 31.8 (C-19), 49.2 (C-20), 30.1 (C-21), 85.1 (C-22), 33.6 (C-23), 46.9 (C-24), 74.3 (C-25), 177.2 (C-26), 28.8 (C-27), 18.6 (C-28), 22.2 (C-29), 29.2 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致[7]，故鉴定化合物 **3** 为 henrischinin C。

化合物 **4**：白色粉末状无定形固体；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.91 (3H, s, Me-18), 0.56 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-19α), 0.77 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-19β), 0.89 (3H, d, J = 3.6 Hz, Me-21), 6.08 (1H, t, J = 6.8 Hz, H-24), 1.90 (3H, s, Me-27), 1.06 (3H, s, Me-28), 1.09 (3H, s, Me-29), 0.98 (3H, s, Me-30)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 35.7 (C-1), 37.2 (C-2), 216.8 (C-3), 50.2 (C-4), 48.5 (C-5), 21.6 (C-6), 28.5 (C-7), 47.7 (C-8), 21.1 (C-9), 26.2 (C-10), 26.7 (C-11), 35.7 (C-12), 45.3 (C-13), 48.5 (C-14), 33.2 (C-15), 26.7 (C-16), 52.3 (C-17), 18.5 (C-18), 29.6 (C-19), 36.2 (C-20), 18.2 (C-21), 32.5 (C-22), 25.6 (C-23), 147.0 (C-24), 125.8 (C-25), 173.2 (C-26), 20.6 (C-27), 19.5 (C-28), 22.2 (C-29), 20.5 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致[8]，故鉴定化合物 **4** 为 schizandronic acid。

化合物 **5**：白色无定形粉末状固体；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.12 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-1), 5.96 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-2), 2.44 (1H, m, H-5), 1.85 (1H, m, H-6a), 0.81 (1H, m, H-6b), 1.47 (1H, m, H-7a), 1.22 (1H, m, H-7b), 1.80 (1H, m, H-8), 1.56～1.65 (1H, m, H-11a), 2.07 (1H, m, H-11b), 1.67 (1H, m, H-12a), 1.70 (1H, m, H-12b), 1.58-1.62 (1H, m, H-15a), 1.77 (1H, m, H-15b), 1.35-1.45 (2H, m, H-16), 1.58～1.62 (1H, m, H-17), 0.99 (3H, s, Me-18), 1.26 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-19a), 1.03 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-19b), 2.06 (1H, m, H-20), 0.99 (3H, d, J = 6.6 Hz, Me-21), 4.46 (1H, m, H-22), 2.13 (1H, m, H-23a), 2.37 (1H, m, H-23b), 6.60 (1H, m, H-24), 1.92 (3H, s, Me-27), 0.90 (3H, s, Me-28), 1.37 (3H, s, Me-29), 1.35 (3H, s, Me-30)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 150.7 (C-1), 120.6 (C-2), 167.5 (C-3), 84.6 (C-4), 46.5 (C-5), 24.7 (C-6), 29.1 (C-7), 45.1 (C-8), 33.6 (C-9), 28.7 (C-10), 32.1 (C-11), 32.5 (C-12), 48.9 (C-13), 45.2 (C-14), 26.6 (C-15), 35.3 (C-16), 48.0 (C-17), 16.6 (C-18), 24.2 (C-19), 39.2 (C-20), 13.5 (C-21), 80.7 (C-22), 23.9 (C-23), 139.6 (C-24), 128.5 (C-25), 166.6 (C-26), 17.2 (C-27), 19.1 (C-28), 29.2 (C-29), 21.9 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致[9]，故鉴定化合物 **5** 为 schisanlactone B。

化合物 **6**：白色无定型粉末状固体；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.66 (1H, m, H-1β), 1.76 (1H, m, H-1α), 2.62 (1H, m, H-2α), 2.55 (1H, m, H-2β), 1.98 (1H, m, H-5), 1.56 (1H, m, H-6β), 2.09 (1H, m, H-6α), 1.47 (1H, m, H-7β), 1.72 (1H, m, H-7α), 1.71 (1H, m, H-11α), 1.66 (1H, m, H-11β), 2.12 (1H, m, H-12α), 2.00 (1H, m, H-12β), 1.23 (2H, m, H-15), 1.41 (1H, m, H-16α), 2.05 (1H, m, H-16β), 1.52 (1H, m, H-17), 0.76 (3H, s, Me-18), 1.23 (3H, s, Me-19), 2.02 (1H, m, H-20), 0.99 (3H, d, J = 6.8 Hz, Me-21), 4.50 (1H, m, H-22), 2.38 (1H, m, H-23), 6.63 (1H, m, H-24), 1.91 (3H, s, Me-27), 0.88 (3H, s, Me-28), 1.53

(3H, s, Me-29), 1.44 (3H, s, Me-30)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 36.7 (C-1), 32.6 (C-2), 174.5 (C-3), 86.2 (C-4), 49.6 (C-5), 23.7 (C-6), 27.2 (C-7), 134.2 (C-8), 133.5 (C-9), 39.7 (C-10), 31.2 (C-11), 21.3 (C-12), 44.3 (C-13), 49.7 (C-14), 31.2 (C-15), 26.1 (C-16), 46.0 (C-17), 15.8 (C-18), 20.2 (C-19), 39.7 (C-20), 13.6 (C-21), 80.2 (C-22), 23.1 (C-23), 139.2 (C-24), 128.2 (C-25), 166.8 (C-26), 17.6 (C-27), 24.7 (C-28), 30.8 (C-29), 26.2 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致[10]，故鉴定化合物 **6** 为 kadnanolactone C。

化合物 **7**：白色粉末状固体；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.49 (1H, s, H-4), 6.39 (1H, s, H-11), 0.86 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-17), 0.93 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-18), 3.82 (3H, s, OMe), 3.87 (3H, s, OMe), 4.25 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-6α), 5.91 (2H, s, -OCH_2O-), 5.92 (2H, s, -OCH_2O-)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 141.5 (C-1), 136.6 (C-2), 148.0 (C-3), 105.3 (C-4), 136.2 (C-5), 81.1 (C-6), 40.2 (C-7), 37.3 (C-8), 37.8 (C-9), 135.5 (C-10), 102.7 (C-11), 149.2 (C-12), 134.7 (C-13), 141.5 (C-14), 120.2 (C-15), 121.3 (C-16), 16.6 (C-17), 17.6 (C-18), 59.9 (-OMe), 59.8 (-OMe), 100.7 (-OCH_2O-), 101.6 (-OCH_2O-)。以上波谱数据与文献报道一致[11]，故鉴定化合物 **7** 为 rubrisandrin C。

化合物 **8**：无色油状物；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.51 (1H, s, H-4), 6.45 (1H, s, H-11), 5.92 (2H, s, OCH_2O), 4.31 (1H, s, H-6), 1.77 (2H, d, J = 4.1 Hz, H-8), 1.90～2.48 (2H, m, H-9), 0.83 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-17), 0.96 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-18)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 151.6 (C-1), 141.7 (C-2), 152.3 (C-3), 110.1 (C-4), 137.2 (C-5), 81.2 (C-6), 40.1 (C-7), 37.2 (C-8), 38.1 (C-9), 135.5 (C-10), 102.3 (C-11), 149.0 (C-12), 134.6 (C-13), 141.2 (C-14), 120.1 (C-15), 122.1 (C-16), 17.7 (C-17), 16.8 (C-18), 100.6 (-OCH_2O), 60.7 (-OMe), 59.6 (-OMe), 60.1 (-OMe), 56.2 (-OMe)。以上波谱数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **8** 为异戈米辛 O。

化合物 **9**：淡黄色油状物；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.46 (1H, s, H-4), 2.47 (1H, dd, J = 2.2, 13.4 Hz, H-6α), 2.55 (1H, dd, J = 6.6, 13.4 Hz, H-6β), 1.87 (1H, m, H-7), 1.82 (1H, m, H-8), 2.11 (1H, dd, J = 8.4, 13.0 Hz, H-9α), 2.06 (1H, brd, J = 13.0 Hz, H-9β), 6.40 (1H, s, H-11), 0.96 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-17), 0.72 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-18), 3.86 (3H, s, OCH_3), 3.85 (3H, s, OCH_3), 3.65 (3H, s, OCH_3), 5.92 (2H, s, OCH_2O)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 146.2 (C-1), 133.5 (C-2), 151.1 (C-3), 108.5 (C-4), 136.0 (C-5), 38.8 (C-6), 33.5 (C-7), 41.3 (C-8), 35.2 (C-9), 138.1 (C-10), 101.8 (C-11), 148.5 (C-12), 132.1 (C-13), 137.2 (C-14), 116.7 (C-15), 114.2 (C-16), 21.6 (C-17), 12.5 (C-18), 61.2 (OMe), 61.2 (OMe), 56.1 (OMe), 101.2 (OCH_2O)。以上波谱数据与文献报道一致[13]，故鉴定化合物 **9** 为 (−)-gomisin M。

化合物 **10**：白色无定形粉末；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.63 (1H, s, H-14), 6.47 (1H, s, H-11), 2.68 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-6α), 2.33 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-6β), 2.38 (1H, dd, J = 14.2, 7.0 Hz, H-9α), 2.56 (1H, dd, J = 14.2, 2.2 Hz, H-9β), 1.89 (1H, m, H-8), 0.82 (3H, d, J = 7.2 Hz, Me-17), 1.26 (3H, s, Me-18), 3.40 (3H, s, OMe), 3.83 (3H, s, OMe), 3.95 (3H, s, OMe), 5.97 (2H, s, OCH_2O), 5.61 (1H, s, Ar-OH)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 145.1 (C-1), 137.3 (C-2), 146.5 (C-3), 110.3 (C-4), 127.5 (C-5), 40.3 (C-6), 71.6 (C-7), 42.2 (C-8), 33.7 (C-9), 132.6 (C-10), 106.3 (C-11), 148.3 (C-12), 135.2 (C-13), 141.5 (C-14), 121.7 (C-15), 123.2 (C-16), 15.7 (C-17), 30.2 (C-18), 101.2 (OCH_2O), 60.3, 59.8, 56.2 (3× OMe)。以上波谱数据与文献报道一致[14]，故鉴定化合物 **10** 为 met A-III。

化合物 **11**：白色无定形粉末；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.60 (1H, s, H-14), 6.45 (1H, s, H-11), 2.67 (1H, d, J = 13.4 Hz, H-6α), 2.37 (1H, d, J = 13.4 Hz, H-6β), 2.33 (1H, dd, J = 14.0, 6.8 Hz, H-9α), 2.62 (1H, dd, J = 14.0, 2.0 Hz, H-9β), 1.86 (1H, m, H-8), 0.82 (3H, d, J = 7.0 Hz, Me-17), 1.22 (3H, s, Me-18), 3.52 (3H, s, OMe), 3.86 (3H, s, OMe), 3.91 (3H, s, OMe), 3.91 (3H, s, OMe), 5.93 (2H, s, OCH_2O)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 152.1 (C-1), 140.9 (C-2), 152.5 (C-3), 110.3 (C-4), 132.5 (C-5), 40.7 (C-6), 71.7 (C-7), 42.1 (C-8), 33.8 (C-9), 132.7 (C-10), 105.7 (C-11), 147.6 (C-12), 135.2 (C-13), 141.5 (C-14), 121.6 (C-15), 124.3 (C-16), 15.5 (C-17), 30.1 (C-18), 100.6 (OCH_2O), 60.7, 59.5, 61.2, 56.2 (4× OMe)。以上波谱数据与文献报道一致[15]，故鉴定化合物 **11** 为五味子醇甲。

化合物 **12**：为白色无定型粉末；^{1}H-NMR (400

MHz, $CDCl_3$) δ: 0.89 (6H, d, J = 6.4 Hz, Me-17, 18), 1.89-2.58 (1H, m, H-9), 1.71 (2H, m, H-7, 8), 4.28 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-6), 3.78 (3H, s, OMe), 3.92 (3H, s, OMe), 5.91 (2H, s, OCH_2O), 5.96 (2H, s, OCH_2O), 6.39 (1H, s, H-11), 6.49 (1H, s, H-4)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 141.6 (C-1), 136.6 (C-2), 148.0 (C-3), 105.3 (C-4), 136.3 (C-5), 81.3 (C-6), 40.2 (C-7), 37.2 (C-8), 38.0 (C-9), 135.6 (C-10), 102.2 (C-11), 149.3 (C-12), 134.6 (C-13), 141.5 (C-14), 120.6 (C-15), 121.2 (C-16), 16.6 (C-17), 17.5 (C-18), 60.9, 60.2, 55.8 (6×OMe)。以上波谱数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **12** 为戈米辛 R。

化合物 **13**：无色油状物；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.97 (1H, s, H-2), 6.87 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.96 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6), 4.51 (1H, m, H-7, 7′), 2.33 (1H, m, H-8, 8′), 1.07 (3H, d, J = 6.6 Hz, Me-9), 6.66 (1H, s, H-2′, 6′), 1.01 (3H, d, J = 6.6 Hz, Me-9′), 3.82～3.86 (15H, s, 5-OMe)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 134.5 (C-1), 110.0 (C-2), 149.5 (C-3), 148.3 (C-4), 111.1 (C-5), 118.9 (C-5), 87.7 (C-7), 44.7 (C-8), 13.7 (C-9), 138.6 (C-1′), 103.6 (C-2′, 6′), 153.2 (C-3′, 5′), 138.6 (C-4′), 87.2 (C-7′), 44.0 (C-8′), 13.3 (C-9′), 56.0, 56.1, 56.3, 56.3, 61.2 (5×OMe)。以上波谱数据与文献报道一致[16]，故鉴定化合物 **13** 为 4-*O*-methylsaurucinol H。

化合物 **14**：无色油状物；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.30, 1.62 (1H, each, m, H-2), 3.90 (1H, m, H-3), 2.37, 1.67 (1H, each, m, H-4), 7.05 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 6.26 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8), 2.27 (3H, s, Me-10), 1.22 (3H, s, Me-11), 0.98 (3H, s, Me-12), 1.56 (3H, s, Me-13)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 35.7 (C-1), 40.7 (C-2), 64.0 (C-3), 47.2 (C-4), 67.1 (C-5), 69.5 (C-6), 142.6 (C-7), 132.6 (C-8), 197.8 (C-9), 28.3 (C-10), 29.6 (C-11), 25.0 (C-12), 20.2 (C-13)。以上波谱数据与文献报道一致[17]，故鉴定化合物 **14** 为 (3*R*,5*S*,6*R*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one。

化合物 **15**：无色油状物；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.30 (2H, m, H-2), 5.92 (1H, s, H-5), 5.76 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-7), 2.49 (2H, m, H-8), 3.92 (1H, m, H-9), 1.26 (3H, d, J = 6.2 Hz, Me-10), 1.18 (3H, s, Me-11), 1.18 (3H, s, Me-12), 2.25 (3H, s, Me-13)；^{13}C- NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 40.7 (C-1), 53.0 (C-2), 199.1 (C-3), 129.0 (C-4), 144.7 (C-5), 155.9 (C-6), 126.6 (C-7), 39.8 (C-8), 68.2 (C-9), 23.5 (C-10), 28.3 (C-11), 28.2 (C-12), 24.7 (C-13)。以上波谱数据与文献报道一致[17]，故鉴定化合物 **15** 为 (6*Z*,9*S*)-9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one。

4 讨论

五味子是五味子属植物干燥成熟果实，是我国传统中药，具有收敛固涩、益气生津、补肾宁心之功效。研究表明，五味子茎叶中含有与果实类似的化学成分，且存在结构新颖的三萜类化合物，因而越来越受到人们的关注。本实验对五味子茎叶的化学成分进行了系统研究，从其 75%丙酮提取物中共分离鉴定了 15 个化合物，化合物 **1**～**3**、**6** 为环阿屯烷型三萜，**4**、**5** 为羊毛脂烷型三萜，**7**～**12** 为联苯环辛烯型木脂素，**13** 为四氢呋喃型木脂素，**14**～**15** 为 C_{13} 非异戊二烯类化合物。化合物 **5**～**7**、**13**～**15** 为首次从该植物中分离得到，其中化合物 **13**～**15** 为首次从五味子属中分离得到的化合物。该结果对五味子茎叶化学成分的的发现具有重要指导意义，同时该研究为五味子药材的综合开发利用及药物研发提供理论参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 黄妍, 刘秀, 陶薇, 等. 五味子化学成分及抗 2 型糖尿病活性研究进展 [J]. 中草药, 2019, 50(7): 1739-1744.

[2] 金银萍, 艾军, 夏娟, 等. 不同种质资源五味子藤茎中 4 种木脂素的含量及品质评价 [J]. 特产研究, 2018, 40(4): 75-78.

[3] Liu G Z, Liu Y, Sun Y P, *et al*. Lignans and terpenoids from the leaves of *Schisandra chinensis* [J]. *Chem Biodivers*, 2020, 17(4): e2000035.

[4] 任伟光, 张翠英. 五味子的研究进展及质量标志物(Q-marker)的预测分析 [J]. 中草药, 2020, 51(11): 3110-3116.

[5] 王佳然, 吕晓东, 庞立健, 等. 基于《中国方剂数据库》挖掘五味子应用的配伍规律 [J]. 世界中医药, 2019, 14(8): 2186-2194.

[6] Liu J S, Huang M F. On the structures of Schisanlactone C and Schisanlactone D, two new triterpene lactones from *Schisandra SP*. [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1984, 42(5): 464-469.

[7] Xue Y B, Yang J H, Li X N, *et al*. Henrischinins A-C: Three new triterpenoids from *Schisandra henryi* [J]. *Org Lett*, 2011, 13(6): 1564-1567.

[8] Takahashi K, Takani M. Studies on constituents of

medicinal plants. XIV. Constituents of *Schizandra nigra* Max. (I) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1975, 23(3): 538-542.

[9] Liu J S, Huang M F, Ayer W A, *et al*. Schisanlactone B, a new triterpenoid from a *Schisandra* sp [J]. *Tetrahedron Lett*, 1983, 24(23): 2355-2358.

[10] Yang J H, Wen J, Du X, *et al*. Triterpenoids from the stems of *Kadsura* ananosma [J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(46): 8880-8887.

[11] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. XII. Isolation and structure of a new lignan, gomisin R, the absolute structure of wuweizisu C and isolation of schisantherin D [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(9): 3207-3211.

[12] Ikeya Y, Ookawa N, Taguchi H, *et al*. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. XI. The structures of three new lignans, angeloylgomisin O, and angeloyl- and benzoylisogomisin O [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(9): 3202-3206.

[13] Hu D, Yang Z, Yao X, *et al*. Dibenzocyclooctadiene lignans from *Schisandra chinensis* and their inhibitory activity on NO production in lipopolysaccharide-activated microglia cells [J]. *Phytochemistry*, 2014, 104: 72-78.

[14] An R B, Oh S H, Jeong G S, *et al*. Gomisin J with protective effect against t-BHP-induced oxidative damage in HT22 cells from *Schizandra chinensis* [J]. *Nat Prod Sci*, 2006, 12(3): 134-137.

[15] Taguchi H, Ikeya Y. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. The structures of two new lignans, gomisin F and G, and the absolute structures of gomisin A, B, and C [J]. *Chem Pharm Bull*, 1977, 25(2): 364-366.

[16] Sawasdee K, Chaowasku T, Lipipun V, *et al*. New neolignans and a lignan from *Miliusa* fragrans, and their anti-herpetic and cytotoxic activities [J]. *Tetrahedron Lett*, 2013, 54(32): 4259-4263.

[17] D'Abrosca B, DellaGreca M, Fiorentino A, *et al*. Structure elucidation and phytotoxicity of C_{13} nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.

[责任编辑　王文倩]