

## 五味子根的化学成分研究

刘 艳, 刘 爽, 彭紫琪, 王思艺, 姜轶锐, 潘 娟, 管 伟, 郝智超, 匡海学, 杨炳友\*

黑龙江中医药大学 教育部北药基础与应用研究重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040

**摘 要:** 目的 研究木兰科植物北五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 干燥根的化学成分及其苯丙素类化学成分的神经保护作用。方法 综合运用硅胶、MCI、ODS、Sephadex LH-20 及 HPLC 等色谱方法对五味子根中化学成分进行了系统的分离纯化, 利用 MS、NMR 等手段对分离得到的化学成分进行结构鉴定。采用 CCK8 法评价分离得到化合物对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 诱导 PC12 细胞的神经保护作用。结果 从五味子根 70%乙醇提取物中分离并鉴定了 37 个化合物, 包括 22 个苯丙素类: C-藜芦酰乙二醇 (1)、baihuaqianhuaside (2)、methyl-4-*O*-comaroylquinic acid (3)、7*R*,8*S*-threo-4,7,9,9'-tetra-hydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan (4)、二氢去氢双松柏醇 (5)、开环异落叶松树脂酚 (6)、(-)-secoisolaricresinol-9-*O*-β-*D*-xylopyranoside (7)、(+)-异落叶松树脂酚 (8)、ent-isolaricresinol-9'-*O*-β-*D*-xylopyranoside (9)、schizandriside (10)、左旋马尾松树脂醇 (11)、罗汉松脂素 (12)、2-hydroxy-2-(3',4'-dihydroxy-phenyl)methyl-3-(3'',4''-dimethoxy-phenyl)methyl-γ-butyrolactone (13)、去甲络石苷 (14)、络石苷 (15)、牛蒡子苷 (16)、(+)-neo-olivil (17)、matairesinol 4'-*O*-β-*D*-glucopyranoside (18)、3,7-dihydroxy-1,2,13,14-tetramethoxydibenzo cyclooctadiene 12-*O*-β-*D*-glucopyranoside (19)、五味子酯 D (20)、leptolepisol D (21)、xanthiumnolic C (22); 7 个单萜类: 反式-索布瑞醇 (23)、magnoliaterpenoid C (24)、(1*S*,2*S*,4*R*)-2-hydroxy-1,8-cineole-β-*D*-glucopyranoside (25)、(1*S*,4*R*,6*R*)-6-hydroxy-bornan-2-one 6-*O*-β-*D*-glucopyranoside (26)、(1*R*,4*R*,5*S*)-5-endo-hydroxycamphor-5-*O*-β-*D*-glucopyranoside (27)、鸡矢藤苷 (28)、paediatric acid methyl ester (29); 5 个芳香族类: 3-ethoxy-4-hydroxy-benzoic acid (30)、没食子酸乙酯 (31)、benzyl β-*D*-glucopyranoside (32)、3,4-dimethoxyphenyl-β-*D*-glucopyranoside (33)、草夹竹桃苷 (34); 2 个黄酮类: 表儿茶素 (35)、taxifolin-3-*O*-β-*D*-xylopyranoside (36), 以及 1 个二芳基庚烷类化合物: rhoiptelol C (37)。结论 化合物 1~3、6~7、13~17、21、25~31、37 为首次从木兰科中分离出来, 化合物 4~5、9~12、22~23、32、34、36 为首次从五味子属植物中分离得到, 化合物 8、18、33、35 为首次从五味子中分离得到。体外神经保护活性研究表明, 在 6.25 μmol/L 时苯丙素类化合物 3、10、17 细胞存活率较高。

**关键词:** 木兰科; 五味子; 苯丙素; 神经细胞保护; C-藜芦酰乙二醇; 二氢去氢双松柏醇

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2022)19-5959-13

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.19.003

## Chemical constituents from roots of *Schisandra chinensis*

LIU Yan, LIU Shuang, PENG Zi-qi, WANG Si-yi, JIANG Yi-kai, PAN Juan, GUAN Wei, HAO Zhi-chao, KUANG Hai-xue, YANG Bing-you

Key Laboratory of Basic and Application Research of Beiyao, Ministry of Education, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Schisandra chinensis*, and the neuroprotective effect of phenylpropanoid chemical constituents. **Methods** The chemical constituents from the roots of *S. chinensis* were isolated with silica gel, MCI, ODS, Sephadex LH-20 column chromatographies together with HPLC, and their structures were determined by entirely analyzing MS and NMR spectrums. The neuroprotective effect of the isolated compounds on PC12 cells induced by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was evaluated by the CCK8 method. **Results** A total of 37 compounds were isolated and identified from the roots of *S. chinensis*, including 22 phenylpropanoids: c-veratroylglycol (1), baihuaqianhuaside (2), methyl-4-*O*-comaroylquinic acid (3), 7*R*,8*S*-threo-

收稿日期: 2022-05-23

基金项目: 黑龙江省重点研发项目 (GA21D008); 青年人才托举工程 (2021-QNRC2-B10); 黑龙江省“头雁”团队; 黑龙江中医药大学校基金 (2018pt01, 2018bs03)

作者简介: 刘 艳 (1987—), 博士, 副教授, 主要研究方向为中药药效物质基础研究。E-mail: lifeliuyan@163.com

\*通信作者: 杨炳友 (1970—), 博士, 教授, 主要研究方向为中药药效物质基础研究。Tel: (0451)82193007 E-mail: ybywater@163.com

4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan (4), dihydrodehydro-diconiferyl alcohol (5), (-)-secoisolariciresinol (6), (-)-secoisolariciresinol-9-*O*- $\beta$ -D-xylopyranoside (7), (+)-isolariciresinol (8), *ent*-isolariciresinol-9'-*O*- $\beta$ -D-xylopyranoside (9), schizandriside (10), (-)-massoniresinol (11), (-)-matairesinol (12), 2-hydroxy-2-(3',4'-dihydroxyphenyl)methyl-3-(3'',4''-dimethoxyphenyl)methyl- $\gamma$ -butyrolactone (13), nortra-cheloside (14), tracheloside (15), arctiin (16), (+)-neo-olivil (17), matairesinol 4'-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (18), 3,7-dihydroxy-1,2,13,14-tetramethoxydibenzo-cyclooctadiene 12-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (19), schisantherin D (20), leptolepisol D (21), xanthiumnolic C (22), seven monoterpenoids: *trans*-sobrerol (23), magnoliatenoid C (24), (1*S*,2*S*,4*R*)-2-hydroxy-1,8-cineole- $\beta$ -D-glucopyranoside (25), (1*S*,4*R*,6*R*)-6-hydroxy-bornan-2-one-6-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (26), (1*R*,4*R*,5*S*)-5-endo-hydroxycamphor-5-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (27), paederol (28), paediatrics acid methyl ester (29), five aromatics: 3-ethoxy-4-hydroxy-benzoic acid (30), ethyl gallate (31), benzyl  $\beta$ -D-glucopyranoside (32), 3,4-dimethoxyphenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (33), androsin (34), two flavonoids: epicatechin (35), taxifolin-3-*O*- $\beta$ -D-xylopyranoside (36), and one diarylheptane-type compound: rhoiptelol C (37). **Conclusion** Compounds 1—3, 6—7, 13—17, 21, 25—31 and 37 are isolated from Magnoliaceae for the first time. Compounds 4—5, 9—12, 22—23, 32, 34 and 36 are isolated from *Schisandra* for the first time, and compounds 8, 18, 33 and 35 are isolated from *S. chinensis* for the first time. *In vitro* cellular neuroprotective activity studies showed that the phenylpropanoids 3, 10 and 17 exhibited significant *in vitro* cytoprotective activity at 6.25  $\mu$ mol/L.

**Key words:** Magnoliaceae; *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.; phenylpropanoids; neuroprotection; c-veratroylglycol; dihydrodehydro-diconiferyl alcohol

五味子根为木兰科植物北五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的干燥根。《中国药典》2020 年版记载五味子具有收敛固涩、益气生津、补肾宁心的功效<sup>[1]</sup>。五味子的主要化学成分为木脂素类、三萜类、挥发油类、多糖类。近年来,通过对五味子的药理活性研究发现,五味子对中枢神经系统<sup>[2]</sup>、肾脏<sup>[3]</sup>、心血管系统<sup>[4]</sup>具有保护作用,还具有促进生殖<sup>[5]</sup>、保护肝脏<sup>[6]</sup>、抗肿瘤<sup>[7-8]</sup>、抗衰老<sup>[9]</sup>和抗炎<sup>[10]</sup>等作用。研究表明,木脂素类化合物为五味子中的主要活性成分且木脂素类化合物具有较好的神经保护作用<sup>[11-12]</sup>,而五味子根中木脂素含量较多<sup>[13]</sup>。迄今为止,对五味子的植物化学研究主要集中在果实<sup>[14]</sup>、果梗<sup>[15]</sup>、藤茎<sup>[16-18]</sup>和叶<sup>[19]</sup>的研究上,对根的研究较少。为进一步丰富五味子根的化学成分和生物活性,本研究对五味子根的成分进行研究,从五味子根 70%乙醇提取物中分离并鉴定了 37 个化合物,包括 22 个苯丙素类: C-藜芦酰乙二醇 (c-veratroylglycol, 1)、bailuqianhuaside (2)、methyl-4-*O*-comaroylquinic acid (3)、7*R*,8*S*-threo-4,7,9,9'-tetra-hydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan (4)、二氢去氢双松柏醇 (dihydrodehydrodiconiferyl alcohol, 5)、开环异落叶松树脂酚 [(-)-secoisolariciresinol 6]、(-)-secoisolariciresinol-9-*O*- $\beta$ -D-xylopyranoside (7)、(+)-异落叶松树脂醇 [(+)-isolariciresinol, 8]、*ent*-isolariciresinol-9'-*O*- $\beta$ -D-xylopyranoside (9)、schizandriside (10)、左旋马尾松树脂醇 [(-)-massoniresinol 11]、罗汉松脂素

[(-)-matairesinol 12]、2-hydroxy-2-(3',4'-dihydroxyphenyl)methyl-3-(3'',4''-dimethoxyphenyl)methyl- $\gamma$ -butyrolactone (13)、去甲络石苷 (nortracheloside, 14)、络石苷 (tracheloside, 15)、牛蒡子苷 (arctiin, 16)、(+)-neo-olivil (17)、matairesinol 4'-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (18)、3,7-dihydroxy-1,2,13,14-tetramethoxy-dibenzo cyclooctadiene 12-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (19)、五味子酯 D (schisantherin D, 20)、leptolepisol D (21)、xanthiumnolic C (22); 7 个单萜类: 反式-索布瑞醇 (*trans*-sobrerol, 23)、magnoliatenoid C (24)、(1*S*,2*S*,4*R*)-2-hydroxy-1,8-cineole- $\beta$ -D-glucopyranoside (25)、(1*S*,4*R*,6*R*)-6-hydroxy-bornan-2-one 6-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (26)、(1*R*,4*R*,5*S*)-5-endo-hydroxycamphor-5-*O*- $\beta$ -glucopyranoside (27)、鸡矢藤苷 (paederol, 28)、paediatrics acid methyl ester (29); 5 个芳香族类: 3-ethoxy-4-hydroxy-benzoic acid (30)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, 31)、benzyl  $\beta$ -D-glucopyranoside (32)、3,4-dimethoxy-phenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (33)、草夹竹桃苷 (androsin, 34); 2 个黄酮类: 表儿茶素 (epicatechin, 35)、taxifolin-3-*O*- $\beta$ -D-xylopyranoside (36) 和 1 个二芳基庚烷类化合物: rhoiptelol C (37)。其中化合物 1~3、6~7、13~17、21、25~31、37 为首次从木兰科中分离出来,化合物 4~5、9~12、22~23、32、34、36 为首次从五味子属中分离出来,化合物 8、18、33、35 为首次从五味子中分离出来。苯丙素类化合物 4、14

表现出显著的神经保护活性。该研究对五味子根中化学成分进行了系统的化学成分研究,为阐明五味子根的药效成分奠定了实验基础,为充分开发和利用五味子根的资源提供了理论依据。

## 1 仪器与材料

Bruker-600 超导核磁共振光谱仪(瑞士 Bruker 公司); LC-20AR 制备型 HPLC(日本岛津公司); 2424-2998 型分析 HPLC(美国 Waters 公司); Q-TOF(ESI) 高分辨质谱仪(美国 Waters 公司); Epoch 2 型酶标仪(美国 BioTek 公司); 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); 恒温 CO<sub>2</sub> 培养箱(美国 Thermo 公司); GI54DS 型高压灭菌器(厦门致微仪器有限公司); 倒置相差显微镜(德国 Carl Zeiss 公司); 低温冷冻离心机(日本日立公司); WT-1ND 超净工作台(北京王堂蓝翼科技有限公司)。

Shim-pack(250 mm×20 mm, 5 μm) 制备型(日本岛津公司); SunFire C18(150 mm×4.6 mm, 5 μm) 分析型(美国 Waters 公司); 柱色谱用硅胶(80~100、200~300 目, 中国青岛海洋化工厂); 柱色谱用 ODS(50 μm, ODS-A-HG, 日本 YMC 股份有限公司); MCI GEL CHP20P(37~75 μm, 日本三菱化学株式会社); 正相硅胶薄层板(中国青岛海洋化工厂); 色谱甲醇(美国 Fisher 公司); 色谱乙腈(美国 Fisher 公司); 分析纯试剂(中国天津富宇化工有限公司); PC12 细胞系(武汉大学细胞保藏中心); 胎牛血清(北京赛贝生物技术有限公司); RPMI 1640(美国 Thermo 公司); 胰蛋白酶细胞消化液(上海碧云天生物技术有限公司); 青霉素-链霉素(双抗)(上海碧云天生物技术有限公司); 细胞培养瓶(美国 Corning 公司); 细胞冻存液[DMEM:FBS:DMSO(7:2:1), 北京索莱宝科技有限公司]; 96 孔板(美国 Corning 公司); CCK-8(上海恒斐生物科技有限公司)。

实验用五味子根于 2020 年 6 月采收于黑龙江省哈尔滨市清河县林区, 经黑龙江中医药大学药用植物教研室樊锐峰副教授鉴定为木兰科植物五味子 *S. chinensis* (Turcz.) Baill. 的干燥根。植物标本(20200615)保存于黑龙江中医药大学中药化学实验室。

## 2 提取与分离

干燥的五味子根 49 kg, 以 70%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 趁热滤过, 减压浓缩, 得粗膏 6.5 kg。取 2 kg 粗膏水溶液上 AB-8 大孔吸附树脂, 分别用 10%乙醇[2 BV(树脂床体积)]、50%乙醇

(2 BV)、95%乙醇(4 BV)以 1 BV/h 体积流量进行柱色谱洗脱, 收集洗脱液, 得到 10%、50%、95%乙醇洗脱组分。减压浓缩后分别获得 10%乙醇洗脱组分浸膏 521.0 g、50%乙醇洗脱组分浸膏 470 g、95%乙醇洗脱组分浸膏 606.9 g。取 50%乙醇洗脱组分 405.6 g 通过硅胶柱色谱划段, 流动相采用二氯-甲醇(1:0→0:1)系统进行梯度洗脱, 将所得到的洗脱液经 TLC 反复鉴别合并, 最终划分为 10 段 Fr. A~J。

Fr. C 经 ODS 柱色谱分离, 得组分 Fr. C1~C24, 继续进行高效液相分离, 流动相体积流量均为 5 mL/min。其中 Fr. C2 经制备型高效液相分离得化合物 **1**[10.9 mg,  $t_R$ =25.0 min, 甲醇-水(35:65)], Fr. C7 经制备型高效液相分离得化合物 **4**[20.1 mg,  $t_R$ =36.5 min, 甲醇-水(44:56)]、**8**[39.7 mg,  $t_R$ =39.0 min, 甲醇-水(44:56)]、**11**[12.4 mg,  $t_R$ =30.5 min, 甲醇-水(44:56)], Fr. C8 经制备型高效分离液相分离得化合物 **23**[7.2 mg,  $t_R$ =69.0 min, 甲醇-水(44:56)]、**30**[18.3 mg,  $t_R$ =78.5 min, 甲醇-水(44:56)], Fr. C11 经制备型高效液相分离得化合物 **6**[33.0 mg,  $t_R$ =39.0 min, 甲醇-水(50:50)], Fr. C22 经制备型高效液相分离得化合物 **17**[2.2 mg,  $t_R$ =20.0 min, 甲醇-水(49:51)]。

Fr. D 经 ODS 柱色谱分离, 得组分 Fr. D1~D21, 其中 Fr. D4 经制备型高效液相分离得到化合物 **37**[14.1 mg,  $t_R$ =42.0 min, 甲醇-水(45:55)], Fr. D8 经制备型高效液相分离得化合物 **5**[10.2 mg,  $t_R$ =66.5 min, 甲醇-水(45:55)]。

Fr. E 经 ODS 柱色谱分离, 得组分 Fr. E1~E25, 其中 Fr. E2 经制备型高效液相分离得化合物 **33**[28.4 mg,  $t_R$ =24.5 min, 甲醇-水(32:68)], Fr. E3 经制备型高效液相分离得化合物 **32**[2.8 mg,  $t_R$ =43.5 min, 甲醇-水(32:68)]、**34**[6.1 mg,  $t_R$ =27.5 min, 甲醇-水(32:68)], Fr. E5 经制备型高效液相分离得化合物 **31**[41.6 mg,  $t_R$ =57.0 min, 甲醇-水(40:60)]、**35**[14.4 mg,  $t_R$ =32.0 min, 甲醇-水(40:60)], Fr. E6 经制备型高效液相分离得化合物 **2**[13.6 mg,  $t_R$ =48.0 min, 甲醇-水(41:59)]、**3**[3.0 mg,  $t_R$ =27.0 min, 甲醇-水(41:59)]、**21**[7.7 mg,  $t_R$ =22.5 min, 甲醇-水(41:59)], Fr. E7 经制备型高效液相分离得化合物 **24**[11.2 mg,  $t_R$ =35.0 min, 甲醇-水(45:55)], Fr. E8 经制备型高效液相分离得化合物 **26**[48.4 mg,  $t_R$ =33.0 min, 甲醇-水(47:

53)], **28** [46.3 mg,  $t_R$  = 26.0 min, 甲醇-水 47 : 53)], Fr. E9 经制备型高效液相分离得化合物 **14** [12.8 mg,  $t_R$  = 25.5 min, 甲醇-水 (47 : 53)], **25** [6.4 mg,  $t_R$  = 51.0 min, 甲醇-水 (47 : 53)], Fr. E11 经制备型高效液相分离得化合物 **15** [18.3 mg,  $t_R$  = 32.5 min, 甲醇-水 (50 : 50)], **18** [81.0 mg,  $t_R$  = 30.0 min, 甲醇-水 (50 : 50)], Fr. E12 经制备型高效液相分离得化合物 **29** [5.3 mg,  $t_R$  = 51.0 min, 甲醇-水 (50 : 50)], Fr. E14 经制备型高效液相分离得化合物 **16** [7.3 mg,  $t_R$  = 37.0 min, 甲醇-水 (50 : 50)], **22** [5.1 mg,  $t_R$  = 33.0 min, 甲醇-水 (50 : 50)]。

Fr. F 经 MCI 柱色谱分离, 得组分 Fr. F1~F15, 其中 Fr. F3 经制备型高效液相分离得化合物 **27** [2.2 mg,  $t_R$  = 29.5 min, 甲醇-水 (50 : 50)], Fr. F7 经制备型高效液相分离得化合物 **36** [3.3 mg,  $t_R$  = 39.0 min, 甲醇-水 (49 : 51)], Fr. F9 经制备型高效液相分离得化合物 **9** [27.0 mg,  $t_R$  = 41.5 min, 甲醇-水 (46 : 54)], **10** [21.6 mg,  $t_R$  = 32.0 min, 甲醇-水 (46 : 54)], **19** [5.5 mg,  $t_R$  = 51.0 min, 甲醇-水 (46 : 54)], Fr. F11 经制备型高效液相分离得化合物 **7** [19.3 mg,  $t_R$  = 51.0 min, 甲醇-水 (46 : 54)], Fr. F12 经制备型高效液相分离得化合物 **12** [50.3 mg,  $t_R$  = 42.0 min, 甲醇-水 (49 : 51)], **13** [9.7 mg,  $t_R$  = 46.5 min, 甲醇-水 (49 : 51)], **20** [15.0 mg,  $t_R$  = 51.0 min, 甲醇-水 (49 : 51)]。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{10}H_{12}O_5$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  213.075 4  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.58 (1H, m, H-6), 7.56 (1H, m, H-2), 6.87 (1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-5), 5.10 (1H, m, H-8), 3.90 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (1H, dd,  $J$  = 11.8, 3.7 Hz, H-9), 3.73 (1H, dd,  $J$  = 11.8, 5.2 Hz, H-9);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 199.6 (C-7), 153.8 (C-4), 149.2 (C-3), 128.1 (C-1), 125.0 (C-6), 115.9 (C-2), 112.4 (C-5), 75.5 (C-8), 66.2 (C-9), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 C-藜芦酰乙二醇。

化合物 **2**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{16}H_{22}O_8$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  343.138 8  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.63 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 1.6 Hz, H-6), 7.57 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-2), 7.21 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5), 5.03 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, H-1'), 3.89 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.87 (1H, overlapped, H-6'),

3.69 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 5.6 Hz, H-6'), 3.53 (1H, m, H-5'), 3.48 (1H, m, H-4'), 3.46 (1H, m, H-3'), 3.40 (1H, m, H-2'), 1.16 (3H, t,  $J$  = 7.3 Hz, H-9);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 202.0 (C-7), 152.2 (C-4), 150.6 (C-3), 132.7 (C-1), 123.8 (C-6), 116.2 (C-5), 112.3 (C-2), 101.8 (C-1'), 78.3 (C-5'), 77.8 (C-3'), 74.7 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.4 (C-6'), 56.6 (3-OCH<sub>3</sub>), 32.3 (C-8), 8.8 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 baihuaqianhuaside。

化合物 **3**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{17}H_{20}O_8$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  353.123 6  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.69 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7'), 7.47 (2H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-8'), 4.81 (1H, dd,  $J$  = 8.6, 2.4 Hz, H-4), 4.25 (2H, m, H-3, 5), 3.74 (3H, s, H-8), 2.19 (1H, dd,  $J$  = 14.1, 2.6 Hz, H-6), 2.15 (1H, m, H-2), 2.05 (1H, m, H-2), 2.00 (1H, m, H-6);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 175.7 (C-7), 168.9 (C-9'), 161.3 (C-4'), 146.7 (C-7'), 131.2 (C-2', 6'), 127.3 (C-1'), 116.8 (C-3', 5'), 116.3 (C-4'), 115.4 (C-8'), 78.6 (C-4), 76.4 (C-1), 69.0 (C-3), 65.7 (C-5), 52.9 (C-8), 42.1 (C-6), 38.4 (C-2)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 methyl-4-O-comaroylquininate。

化合物 **4**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{20}H_{26}O_7$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  379.175 5  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.99 (1H, d,  $J$  = 1.7 Hz, H-2), 6.81 (1H, overlapped, H-6), 6.80 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'), 6.78 (1H, d,  $J$  = 1.7 Hz, H-2'), 6.72 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5), 6.65 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.7 Hz, H-6'), 4.81 (1H, d,  $J$  = 5.7 Hz, H-7), 4.27 (1H, m, H-8), 3.83 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 5.7 Hz, H-9), 3.78 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (1H, m, H-9), 3.54 (2H, t,  $J$  = 6.5 Hz, H-9'), 2.59 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-7'), 1.78 (2H, m, H-8');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 151.8 (C-3'), 148.7 (C-3), 147.2 (C-4'), 146.9 (C-4), 138.1 (C-1'), 134.1 (C-1), 121.8 (C-6'), 121.0 (C-6), 119.6 (C-5'), 115.6 (C-5), 114.0 (C-2'), 111.8 (C-2), 74.1 (C-7), 86.6 (C-8), 62.2 (C-9, 9'), 56.5 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (3'-OCH<sub>3</sub>), 35.5 (C-8'), 32.7 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 7R,8S-threo-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan。

化合物 **5**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{20}H_{24}O_6$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  361.164 5  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.94 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.81 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, H-6), 6.75 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.71 (2H, s, H-2', 5'), 5.48 (1H, d,  $J = 6.3$  Hz, H-7), 3.85 (1H, m, H-9), 3.83 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (1H, m, H-9), 3.56 (2H, m, H-9'), 3.46 (1H, m, H-8), 2.61 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-7'), 1.80 (2H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 149.0 (C-3), 147.5 (C-4), 147.4 (C-4'), 145.2 (C-3'), 136.9 (C-5'), 134.8 (C-1), 129.8 (C-1'), 119.7 (C-6), 117.9 (C-6'), 116.1 (C-5), 114.0 (C-2'), 110.5 (C-2), 89.0 (C-7), 65.0 (C-9), 62.2 (C-9'), 56.7 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.4 (C-8), 35.8 (C-7'), 32.9 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[24]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为二氢去氢双松柏醇。

化合物 **6**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{20}H_{26}O_6$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  363.180 5  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.65 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5, 5'), 6.58 (2H, brs, H-2, 2'), 6.54 (2H, brd,  $J = 8.0$  Hz, H-6, 6'), 3.72 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.58 (4H, m, H-9, 9'), 2.65 (2H, dd,  $J = 13.7, 6.8$  Hz, H-7, 7'), 2.55 (2H, dd,  $J = 13.7, 7.8$  Hz, H-7, 7'), 1.89 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 148.8 (C-3, 3'), 145.4 (C-4, 4'), 133.9 (C-1, 1'), 122.7 (C-6, 6'), 115.8 (C-5, 5'), 113.4 (C-2, 2'), 62.1 (C-9, 9'), 56.2 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 44.1 (C-8, 8'), 36.0 (C-7, 7')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[25]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为开环异落叶松树脂酚。

化合物 **7**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{25}H_{34}O_{10}$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  495.222 6  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.65 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5), 6.64 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5'), 6.61 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2'), 6.59 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2), 6.54 (1H, overlapped, H-6), 6.53 (1H, overlapped, H-6'), 4.15 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1'), 3.93 (1H, dd,  $J = 9.8, 6.2$  Hz, H-9), 3.84 (1H, dd,  $J = 11.4, 5.3$  Hz, H-5''), 3.73 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.63 (1H, dd,  $J = 11.0, 5.3$  Hz, H-9'), 3.54 (1H, dd,  $J = 11.0, 2.3$  Hz, H-9'), 3.48 (1H, m, H-9), 3.45 (1H, m, H-4'), 3.28 (1H, m, H-3''), 3.19 (1H, dd,  $J = 13.2, 7.6$  Hz, H-2''), 3.16 (1H, m, H-5''), 2.62 (1H, m, H-7'), 2.58 (2H, m, H-7), 2.55 (1H, m, H-7'), 2.08 (1H, m, H-8'), 1.96 (1H, m, H-8);

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 148.8 (C-3'), 148.7 (C-3), 145.4 (C-4, 4'), 134.0 (C-1'), 133.8 (C-1), 122.8 (C-6), 122.7 (C-6'), 115.7 (C-5, 5'), 113.4 (C-2, 2'), 105.3 (C-1''), 78.0 (C-3''), 75.1 (C-2''), 71.3 (C-4''), 70.8 (C-9), 67.0 (C-5''), 62.6 (C-9'), 56.2 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (3'-OCH<sub>3</sub>), 44.0 (C-8'), 41.4 (C-8), 35.6 (C-7'), 35.3 (C-7)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[26]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 (-)-secoisolariciresinol-9-O- $\beta$ -D-xylopyranoside。

化合物 **8**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{20}H_{24}O_6$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  361.164 9  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.73 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.67 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2), 6.63 (1H, s, H-2'), 6.60 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz, H-6), 6.18 (1H, s, H-5'), 3.79 (1H, m, H-7), 3.78 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.75 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (1H, dd,  $J = 11.0, 4.8$  Hz, H-9), 3.66 (2H, m, H-9'), 3.39 (1H, dd,  $J = 11.0, 4.0$  Hz, H-9), 2.76 (2H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-7'), 1.99 (1H, m, H-8'), 1.76 (1H, dt,  $J = 10.1, 3.5$  Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 149.0 (C-3), 147.2 (C-3'), 145.8 (C-4), 145.2 (C-4'), 138.6 (C-1), 134.1 (C-6'), 129.0 (C-1'), 123.2 (C-6), 117.3 (C-5'), 116.0 (C-5), 113.8 (C-2), 112.4 (C-2'), 65.9 (C-9'), 62.2 (C-9), 56.4 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 48.0 (C-7), 47.9 (C-8), 39.9 (C-8'), 33.5 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[27]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 (+)-异落叶松树脂醇。

化合物 **9**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{25}H_{32}O_{10}$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  493.206 6  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.72 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.70 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2'), 6.63 (1H, s, H-2), 6.57 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, H-6'), 6.17 (1H, s, H-5), 3.98 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (1H, m, H-5''), 3.75 (1H, m, H-7'), 3.72 (2H, m, H-9), 3.69 (1H, m, H-9'), 3.59 (1H, dd,  $J = 10.3, 2.3$  Hz, H-9'), 3.45 (1H, m, H-4''), 3.23 (1H, t,  $J = 9.0$  Hz, H-10''), 3.15 (1H, dd,  $J = 8.7, 7.6$  Hz, H-2''), 3.01 (1H, t,  $J = 11.2$  Hz, H-5''), 2.86 (1H, dd,  $J = 15.7, 11.3$  Hz, H-7), 2.73 (1H, dd,  $J = 15.7, 4.3$  Hz, H-7), 1.97 (1H, m, H-8), 1.90 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 148.8 (C-3), 147.2 (C-3'), 145.9 (C-4), 145.2 (C-4'), 138.7 (C-6), 133.7 (C-1'), 129.2 (C-1), 123.2 (C-6'), 117.4 (C-5), 116.0 (C-5'), 114.2 (C-2'), 112.3 (C-2), 104.7

(C-1''), 77.9 (C-3''), 74.8 (C-2''), 71.2 (C-4''), 70.3 (C-9'), 67.0 (C-5''), 65.4 (C-9), 56.4 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 48.5 (C-7'), 45.5 (C-8'), 40.7 (C-8), 33.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[28]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 *ent-isolariciresinol-9'-O-β-D-xylopyranoside*。

化合物 **10**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为 C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>10</sub>; HR-ESI-MS  $m/z$  493.207 0 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.77 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-2), 6.73 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-6), 6.64 (1H, s, H-2'), 6.62 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.8 Hz, H-5), 6.16 (1H, s, H-5'), 4.05 (1H, m, H-9), 4.03 (1H, m, H-1''), 3.96 (1H, dd,  $J$  = 9.8, 2.5 Hz, H-9'), 3.80 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (1H, m, H-5''), 3.74 (1H, m, H-9), 3.70 (1H, m, H-9'), 3.45 (1H, m, H-4''), 3.27 (1H, m, H-7), 3.22 (1H, dd,  $J$  = 9.5, 3.3 Hz, H-3''), 3.19 (1H, m, H-5''), 3.10 (1H, t,  $J$  = 11.3 Hz, H-2''), 2.81 (2H, m, H-7'), 2.06 (1H, m, H-8), 1.85 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 148.9 (C-3'), 147.2 (C-3), 145.9 (C-4'), 145.2 (C-4), 138.6 (C-6'), 134.3 (C-1), 129.1 (C-1'), 123.1 (C-6), 117.4 (C-5'), 116.1 (C-5), 114.3 (C-2), 112.4 (C-2'), 105.8 (C-1''), 77.9 (C-2''), 75.0 (C-3''), 71.3 (C-4''), 69.4 (C-9), 66.9 (C-9'), 65.1 (C-5''), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>, 3'-OCH<sub>3</sub>), 47.9 (C-7), 45.9 (C-8), 39.6 (C-8'), 33.8 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[29]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 *schizandriside*。

化合物 **11**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>; HR-ESI-MS  $m/z$  393.154 8 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.02 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-2'), 6.93 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-2), 6.78 (1H, dd,  $J$  = 8.1, 1.6 Hz, H-5), 6.74 (1H, overlapped, H-6'), 6.73 (1H, overlapped, H-6), 6.72 (1H, overlapped, H-5'), 5.00 (1H, s, H-7), 3.86 (1H, d,  $J$  = 8.9 Hz, H-9), 3.84 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (1H, d,  $J$  = 11.4 Hz, H-9'), 3.68 (1H, d,  $J$  = 11.4 Hz, H-9'), 3.67 (1H, d,  $J$  = 8.9 Hz, H-9), 2.95 (1H, d,  $J$  = 13.8 Hz, H-7'), 2.89 (1H, d,  $J$  = 13.8 Hz, H-7'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 148.6 (C-3, 3'), 147.1 (C-4), 146.2 (C-4'), 131.2 (C-1), 130.2 (C-1'), 124.1 (C-6'), 121.7 (C-6), 115.7 (C-5), 115.4 (C-2', 5'), 112.9 (C-2), 86.2 (C-7), 82.4 (C-8'), 82.1 (C-8), 74.8 (C-9'), 64.4 (C-9), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>, 3'-OCH<sub>3</sub>), 40.1 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[30]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为左旋马尾松树脂。

脂醇。

化合物 **12**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>; HR-ESI-MS  $m/z$  359.149 2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.69 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5''), 6.67 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'), 6.66 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-2''), 6.57 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz, H-6''), 6.54 (1H, d,  $J$  = 1.4 Hz, H-2'), 6.49 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, H-6'), 4.14 (1H, m, H-4), 3.90 (1H, m, H-4), 3.78 (3H, s, 3''-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 2.87 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 5.4 Hz, H-6), 2.80 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 7.0 Hz, H-6), 2.62 (1H, m, H-2), 2.51 (2H, m, H-5), 2.47 (1H, m, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 181.6 (C-1), 149.0 (C-3', 3''), 146.4 (C-4''), 146.2 (C-4'), 131.4 (C-1'), 130.8 (C-1''), 123.0 (C-6''), 122.2 (C-6'), 116.1 (C-5', 5''), 113.9 (C-2''), 113.2 (C-2'), 72.9 (C-4), 56.3 (3', 3''-OCH<sub>3</sub>), 47.7 (C-2), 42.5 (C-3), 38.9 (C-5), 35.3 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[31]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为罗汉松脂素。

化合物 **13**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>; HR-ESI-MS  $m/z$  375.143 6 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.85 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-5''), 6.70 (2H, overlapped, H-2', 5'), 6.69 (1H, overlapped, H-2''), 6.68 (1H, overlapped, H-6''), 6.56 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.7 Hz, H-6'), 3.97 (2H, dd,  $J$  = 8.8, 3.1 Hz, H-4), 3.78 (3H, s, 4''-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (3H, s, 3''-OCH<sub>3</sub>), 3.11 (1H, d,  $J$  = 13.6 Hz, H-5), 2.85 (1H, d,  $J$  = 13.6 Hz, H-5), 2.79 (1H, dd,  $J$  = 13.6, 5.0 Hz, H-6), 2.50 (1H, dd,  $J$  = 13.6, 9.5 Hz, H-6), 2.43 (1H, m, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 180.6 (C-1), 150.5 (C-4''), 149.1 (C-3''), 148.8 (C-4'), 146.7 (C-3'), 133.4 (C-1''), 128.2 (C-1'), 124.1 (C-6'), 122.2 (C-6''), 116.1 (C-5'), 114.9 (C-2'), 113.8 (C-5''), 113.2 (C-2''), 77.4 (C-2), 71.8 (C-4), 56.5 (4''-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3''-OCH<sub>3</sub>), 44.5 (C-3), 41.9 (C-5), 32.2 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[32]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 2-hydroxy-2-(3',4'-dihydroxyphenyl)methyl-3-(3'',4''-dimethoxyphenyl)methyl-γ-butyrolactone。

化合物 **14**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>12</sub>; HR-ESI-MS  $m/z$  537.196 6 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.06 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-5'), 6.75 (1H, brs, H-2), 6.71 (1H, overlapped, H-2'), 6.69 (1H, overlapped, H-5), 6.68 (1H,

overlapped, H-6), 6.59 (1H, brd,  $J = 8.2$  Hz, H-6'), 4.84 (1H, overlapped, H-1''), 3.98 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-9'), 3.84 (1H, m, H-6''), 3.81 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.67 (1H, m, H-6''), 3.45 (2H, m, H-2'', 5''), 3.38 (2H, m, H-3'', 4''), 3.14 (1H, d,  $J = 13.6$  Hz, H-7), 2.88 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-7), 2.77 (1H, dd,  $J = 13.7, 5.1$  Hz, H-7'), 2.48 (1H, m, H-7'), 2.41 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 180.4 (C-9), 150.6 (C-3), 149.0 (C-4'), 147.1 (C-4), 146.1 (C-3'), 131.9 (C-1'), 131.7 (C-1), 124.1 (C-6), 122.4 (C-6'), 117.8 (C-5), 116.3 (C-5'), 115.9 (C-2), 113.6 (C-2'), 102.8 (C-1''), 78.2 (C-5''), 77.8 (C-3''), 77.3 (C-8), 74.9 (C-2''), 71.8 (C-9'), 71.3 (C-4''), 62.4 (C-6''), 56.8 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>), 44.6 (C-8'), 41.8 (C-7), 32.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[33]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为去甲络石苷。

化合物 **15**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub>; HR-ESI-MS  $m/z$  551.212 6 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.07 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 6.86 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.78 (1H, brs, H-2), 6.71 (1H, overlapped, H-6), 6.69 (1H, overlapped, H-2'), 6.68 (1H, overlapped, H-6'), 4.84 (1H, overlapped, H-1''), 3.98 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-9), 3.84 (1H, m, H-6''), 3.79 (9H, s, 3, 4, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.67 (1H, m, H-6''), 3.46 (1H, m, H-5''), 3.44 (1H, m, H-2''), 3.37 (2H, m, H-3'', 4''), 3.14 (1H, d,  $J = 13.6$  Hz, H-7), 2.89 (1H, d,  $J = 13.6$  Hz, H-7'), 2.79 (1H, dd,  $J = 13.8, 5.1$  Hz, H-7), 2.51 (1H, dd,  $J = 13.8, 9.7$  Hz, H-7), 2.43 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 180.4 (C-9'), 150.6 (C-4, 4'), 149.2 (C-3), 147.2 (C-3'), 133.3 (C-1), 131.7 (C-1'), 124.1 (C-6'), 122.2 (C-6), 117.8 (C-5'), 115.9 (C-2'), 113.9 (C-2), 113.2 (C-5), 102.8 (C-1''), 78.2 (C-5''), 77.8 (C-3''), 77.3 (C-8'), 74.9 (C-2''), 71.8 (C-9), 71.3 (C-4''), 62.5 (C-6''), 56.8 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.6 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (4-OCH<sub>3</sub>), 44.6 (C-8), 41.8 (C-7'), 32.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[34]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为络石苷。

化合物 **16**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>11</sub>; HR-ESI-MS  $m/z$  535.217 6 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.05 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 6.81 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-5'), 6.74 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2), 6.64 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.7$  Hz, H-6),

6.58 (1H, overlapped, H-2', 6'), 4.85 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-1''), 4.17 (1H, dd,  $J = 8.8, 7.7$  Hz, H-9'), 3.92 (1H, dd,  $J = 8.8, 8.0$  Hz, H-9'), 3.85 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-6''), 3.78 (6H, s, 3', 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.68 (1H, m, H-6''), 3.48 (1H, m, H-5''), 3.45 (1H, m, H-2''), 3.40 (2H, m, H-3'', 4''), 2.90 (1H, dd,  $J = 14.0, 5.3$  Hz, H-7'), 2.81 (1H, dd,  $J = 14.0, 7.4$  Hz, H-7'), 2.67 (1H, m, H-8'), 2.56 (1H, m, H-7), 2.54 (1H, brs, H-7), 2.49 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 181.3 (C-9), 150.6 (C-3), 150.4 (C-3'), 149.1 (C-4'), 146.8 (C-4), 134.2 (C-1), 132.7 (C-1'), 123.0 (C-6), 122.1 (C-6'), 117.8 (C-5), 114.8 (C-2), 113.6 (C-2'), 113.0 (C-5'), 102.9 (C-1''), 78.1 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.9 (C-2''), 72.9 (C-9'), 71.3 (C-4''), 62.5 (C-6''), 56.7 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (4'-OCH<sub>3</sub>), 47.6 (C-8), 42.5 (C-8'), 38.9 (C-7'), 35.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[35]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为牛蒡子苷。

化合物 **17**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>; HR-ESI-MS  $m/z$  377.159 9 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.02 (2H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2, 2'), 6.86 (2H, dd,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, H-6, 6'), 6.78 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5, 5'), 4.92 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-7, 7'), 3.87 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (2H, dd,  $J = 11.3, 3.4$  Hz, H-9, 9'), 3.60 (2H, dd,  $J = 11.3, 5.2$  Hz, H-9, 9'), 2.31 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 149.1 (C-3, 3'), 147.4 (C-4, 4'), 134.9 (C-1, 1'), 120.5 (C-6, 6'), 116.0 (C-5, 5'), 111.2 (C-2, 2'), 84.4 (C-7, 7'), 61.8 (C-9, 9'), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>, 3'-OCH<sub>3</sub>), 55.4 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[36]</sup>, 故鉴定化合物 **17** 为(+)-neo-olivil。

化合物 **18**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>; HR-ESI-MS  $m/z$  521.201 6 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.05 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 6.74 (1H, brs, H-2'), 6.68 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5), 6.65 (1H, brd,  $J = 8.2$  Hz, H-6'), 6.56 (1H, brs, H-2), 6.49 (1H, brd,  $J = 7.9$  Hz, H-6), 4.85 (1H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-1''), 4.16 (1H, m, H-9), 3.91 (1H, m, H-9), 3.85 (1H, brd,  $J = 12.0$  Hz, H-6''), 3.79 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.68 (1H, m, H-6''), 3.49 (1H, m, H-2''), 3.46 (1H, m, H-3''), 3.39 (2H, m, H-4'', 5''), 2.88 (1H, dd,  $J = 13.9, 5.3$  Hz, H-7'), 2.82 (1H, dd,  $J = 13.9, 7.0$  Hz, H-7'), 2.66 (1H, m, H-8'),

2.52 (2H, m, H-7), 2.46 (1H, m, H-8);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 181.4 (C-9'), 150.6 (C-3'), 149.0 (C-3), 146.8 (C-4'), 146.2 (C-4), 134.2 (C-1'), 131.3 (C-1), 123.0 (C-6'), 122.2 (C-6), 117.8 (C-5'), 116.2 (C-5), 114.8 (C-2'), 113.3 (C-2), 102.8 (C-1''), 78.1 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.9 (C-2''), 72.9 (C-9), 71.3 (C-4''), 62.4 (C-6''), 56.7 (3'- $\text{OCH}_3$ ), 56.4 (3- $\text{OCH}_3$ ), 47.6 (C-8'), 42.6 (C-8), 38.9 (C-7), 35.3 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[37]</sup>, 故鉴定化合物 **18** 为 matairesinol 4'- $\text{O}$ - $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物 **19**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{12}$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  581.243 7  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.91 (1H, s, H-11), 6.54 (1H, s, H-4), 5.09 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-1'), 3.89 (3H, s, 13- $\text{OCH}_3$ ), 3.88 (1H, m, H-6'), 3.83 (3H, s, 2- $\text{OCH}_3$ ), 3.69 (1H, dd,  $J = 12.1, 6.0$  Hz, H-6'), 3.52 (1H, m, H-2'), 3.51 (1H, m, H-3'), 3.49 (1H, m, H-5'), 3.46 (3H, s, 1- $\text{OCH}_3$ ), 3.44 (3H, s, 14- $\text{OCH}_3$ ), 3.39 (1H, m, H-4'), 2.77 (1H, dd,  $J = 14.3, 2.0$  Hz, H-6), 2.58 (1H, d,  $J = 13.6$  Hz, H-9), 2.38 (1H, d,  $J = 13.6$  Hz, H-9), 2.27 (1H, dd,  $J = 14.3, 8.4$  Hz, H-6), 1.19 (3H, s, H-18), 1.78 (1H, m, H-7), 0.80 (3H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-17);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 152.7 (C-14), 152.5 (C-1), 150.8 (C-12), 150.5 (C-3), 142.0 (C-13), 140.2 (C-2), 136.2 (C-10), 135.3 (C-5), 126.7 (C-15), 122.8 (C-16), 116.1 (C-11), 115.5 (C-4), 102.2 (C-1'), 78.1 (C-3', 5'), 75.1 (C-2'), 73.7 (C-8), 71.5 (C-4'), 62.7 (C-6'), 61.9 (13- $\text{OCH}_3$ ), 61.2 (2- $\text{OCH}_3$ ), 61.0 (1- $\text{OCH}_3$ ), 60.8 (14- $\text{OCH}_3$ ), 42.6 (C-9), 42.2 (C-7), 35.9 (C-6), 29.6 (C-18), 16.3 (C-17)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[38]</sup>, 故鉴定化合物 **19** 为 3,7-dihydroxy-1,2,13,14-tetramethoxydibenzo cyclooctadiene 12- $\text{O}$ - $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物 **20**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_9$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  521.181 0  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.50 (2H, m, H-3', 7'), 7.48 (1H, m, H-5'), 7.32 (2H, m, H-4', 6'), 6.76 (1H, s, H-4), 6.54 (1H, s, H-11), 6.00 (1H, d,  $J = 1.3$  Hz, - $\text{OCH}_2\text{O}$ -), 5.98 (1H, d,  $J = 1.3$  Hz, - $\text{OCH}_2\text{O}$ -), 5.74 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, - $\text{OCH}_2\text{O}$ -), 5.70 (1H, s, H-6), 5.58 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, - $\text{OCH}_2\text{O}$ -), 3.80 (3H, s, 14- $\text{OCH}_3$ ), 3.35 (3H, s, 1- $\text{OCH}_3$ ), 2.39 (1H, dd,  $J = 14.0, 10.0$  Hz, H-9), 2.21 (1H, d,  $J = 14.0$  Hz, H-9), 2.09 (1H, m,

H-8), 1.36 (3H, s, H-18), 1.17 (3H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-17);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 164.6 (C-1'), 148.8 (C-12), 148.0 (C-3), 141.5 (C-1), 140.1 (C-14), 136.8 (C-2), 135.3 (C-15), 133.8 (C-13), 132.8 (C-2'), 129.4 (C-3', 5', 7'), 129.1 (C-16), 127.8 (C-4', 6'), 121.4 (C-10), 120.5 (C-5), 105.9 (C-11), 102.4 (C-4), 101.3 (- $\text{OCH}_2\text{O}$ -), 100.3 (- $\text{OCH}_2\text{O}$ -), 84.8 (C-6), 72.2 (C-7), 59.6 (1- $\text{OCH}_3$ ), 58.6 (14- $\text{OCH}_3$ ), 42.6 (C-8), 36.3 (C-9), 28.2 (C-18), 18.8 (C-17)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[39]</sup>, 故鉴定化合物 **20** 为五味子酯 D。

化合物 **21**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  517.206 9  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.02 (1H, s, H-2), 6.82 (1H, overlapped, H-6), 6.80 (1H, s, H-2'), 6.72 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz, H-5), 6.69 (1H, overlapped, H-6'), 6.67 (1H, overlapped, H-2''), 6.64 (1H, overlapped, H-5'), 6.62 (1H, overlapped, H-5''), 6.56 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-6''), 4.94 (1H, d,  $J = 5.3$  Hz, H-7'), 4.80 (1H, d,  $J = 5.5$  Hz, H-7), 4.29 (1H, m, H-8), 3.83 (1H, m, H-9'), 3.82 (1H, m, H-9''), 3.81 (3H, s, 3- $\text{OCH}_3$ ), 3.74 (1H, m, H-9), 3.72 (3H, d,  $J = 3.8$  Hz, 3'- $\text{OCH}_3$ ), 3.68 (1H, m, H-9), 3.63 (3H, s, 3''- $\text{OCH}_3$ ), 2.88 (1H, m, H-8');  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 151.3 (C-3'), 148.7 (C-3), 148.4 (C-3''), 148.0 (C-4'), 146.9 (C-4), 146.2 (C-4''), 139.3 (C-1), 134.2 (C-1), 132.0 (C-1'), 123.2 (C-6''), 120.9 (C-6), 120.2 (C-2'), 118.3 (C-5), 115.7 (C-5'), 115.6 (C-2''), 114.6 (C-5''), 112.4 (C-6'), 111.8 (C-2), 86.2 (C-8), 75.1 (C-7), 74.0 (C-7'), 64.4 (C-9'), 62.1 (C-9), 56.6 (C-8'), 56.4 (3- $\text{OCH}_3$ ), 56.3 (3', 3''- $\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道基本一致<sup>[40]</sup>, 故鉴定化合物 **21** 为 leptolepisol D。

化合物 **22**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  557.238 6  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.01 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2), 6.96 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2'), 6.91 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 6.86 (1H, overlapped, H-6'), 6.83 (1H, overlapped, H-6), 6.74 (2H, overlapped, H-2'', 6''), 6.73 (1H, overlapped, H-5), 5.52 (1H, d,  $J = 5.9$  Hz, H-7'), 4.83 (1H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-7), 4.38 (1H, m, H-8), 3.87 (3H, s, 3- $\text{OMe}$ ), 3.81 (2H, m, H-9''), 3.79 (3H, s, 3''- $\text{MeO}$ ), 3.77 (2H, m, H-9'), 3.76 (3H, s, 3'- $\text{MeO}$ ), 3.58 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-9), 3.45 (1H, m,

H-8'), 2.64 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-7''), 1.83 (2H, q,  $J = 7.8$  Hz, H-8'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 151.9 (C-3'), 148.9 (C-4'), 148.6 (C-3), 147.5 (C-4''), 147.0 (C-4), 145.2 (C-3''), 137.5 (C-1'), 137.0 (C-1''), 134.0 (C-1), 129.7 (C-5''), 121.1 (C-6), 119.3 (C-6'), 118.9 (C-5'), 117.9 (C-6''), 115.6 (C-5), 114.1 (C-2''), 111.8 (C-2), 111.1 (C-2'), 88.6 (C-7'), 86.2 (C-8), 74.1 (C-7), 65.0 (C-9'), 62.2 (C-9, 9''), 56.7 (3-MeO), 56.4 (3'-MeO), 56.3 (3''-MeO), 55.5 (C-8'), 35.8 (C-8''), 32.9 (C-7''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[41]</sup>, 故鉴定化合物 **22** 为 xanthiumnolic C。

化合物 **23**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  171.138 2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.55 (1H, d,  $J = 4.9$  Hz, H-2), 3.95 (1H, brs, H-6), 2.10 (1H, m, H-3), 1.95 (1H, d,  $J = 13.5$  Hz, H-3), 1.77 (2H, overlapped, H-5), 1.75 (3H, s, H-7), 1.36 (1H, m, H-4), 1.15 (6H, s, H-9, 10);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 135.4 (C-1), 126.2 (C-2), 72.8 (C-8), 69.2 (C-6), 39.8 (C-4), 34.2 (C-5), 28.0 (C-3), 27.1 (C-9), 26.9 (C-10), 21.1 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[30]</sup>, 故鉴定化合物 **23** 为反式-索布瑞醇。

化合物 **24**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  331.175 5  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.87 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, H-2), 4.45 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 3.78 (1H, dd,  $J = 11.9, 1.6$  Hz, H-6'), 3.62 (1H, dd,  $J = 11.9, 5.6$  Hz, H-6'), 3.34 (1H, m, H-5'), 3.26 (1H, m, H-4'), 3.20 (1H, m, H-3'), 3.13 (1H, m, H-2'), 2.67 (1H, m, H-6), 2.47 (1H, m, H-3), 2.32 (1H, m, H-3, 6), 2.19 (1H, m, H-4), 1.72 (3H, s, H-10), 1.28 (3H, s, H-8), 1.24 (3H, s, H-9);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 203.5 (C-7), 148.2 (C-2), 135.8 (C-1), 98.5 (C-1'), 79.3 (C-5), 78.3 (C-5'), 77.6 (C-3'), 75.2 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6'), 46.7 (C-4), 40.4 (C-6), 28.6 (C-3), 24.8 (C-8), 23.5 (C-9), 15.6 (C-10)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[42]</sup>, 故鉴定化合物 **24** 为 magnoliaten-penoid C。

化合物 **25**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_7$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  333.190 5  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 4.26 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 3.62 (1H, dd,  $J = 10.0, 2.4$  Hz, H-2), 3.85 (1H, brd,  $J = 11.6$  Hz, H-6'), 3.66 (1H, dd,  $J = 11.6, 5.7$  Hz, H-6'), 3.33 (1H, m, H-5'), 3.28 (1H, m, H-4'),

3.24 (1H, m, H-3'), 3.22 (1H, m, H-2'), 2.18 (1H, m, H-3, 6), 2.04 (1H, m), 1.98 (1H, m, H-5), 1.72 (2H, m, H-3, 6), 1.50 (1H, m, H-5), 1.47 (1H, m, H-4), 1.40 (1H, m), 1.30 (3H, s, H-10), 1.24 (3H, s, H-9), 1.13 (3H, s, H-7);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 106.1 (C-1'), 79.5 (C-2), 77.9 (C-5'), 77.7 (C-3'), 75.9 (C-2), 75.6 (C-8), 74.2 (C-1), 71.8 (C-4'), 62.9 (C-6'), 34.8 (C-4), 34.7 (C-3), 30.6 (C-10), 29.3 (C-9), 28.3 (C-6), 23.1 (C-7), 22.8 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[43]</sup>, 故鉴定化合物 **25** 为 (1*S*,2*S*,4*R*)-2-hydroxy-1,8-cineole- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **26**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  347.169 8  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 4.80 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 4.57 (1H, brd,  $J = 8.4$  Hz, H-6), 4.52 (1H, brd,  $J = 11.7$  Hz, H-6'), 4.36 (1H, dd,  $J = 11.7, 5.2$  Hz, H-6'), 4.14~4.19 (2H, m, H-3', 4'), 3.91 (1H, m, H-5'), 3.83 (1H, m, H-2'), 2.43 (1H, m, H-5), 2.30 (1H, dd,  $J = 17.9, 3.2$  Hz, H-3), 2.06 (1H, brd,  $J = 17.9$  Hz, H-3), 1.96 (1H, m, H-4), 1.80 (1H, brd,  $J = 13.3$  Hz, H-5), 1.12 (3H, s, H-10), 0.79 (3H, s, H-9), 0.69 (3H, s, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 215.0 (C-2), 103.8 (C-1'), 82.5 (C-6), 78.9 (C-3'), 78.8 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.8 (C-4'), 63.2 (C-6'), 62.9 (C-1), 48.7 (C-7), 43.5 (C-3), 42.2 (C-4), 36.1 (C-5), 20.5 (C-8), 20.3 (C-9), 8.4 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[44]</sup>, 故鉴定化合物 **26** 为 (1*S*,4*R*,6*R*)-6-hydroxybornan-2-one 6-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **27**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  347.169 8  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 4.70 (1H, m, H-5), 4.25 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 3.86 (1H, brd,  $J = 11.3$  Hz, H-6'), 3.64 (1H, dd,  $J = 11.3, 5.3$  Hz, H-6'), 3.32 (1H, m, H-2'), 3.25 (1H, m, H-4'), 3.24 (1H, m, H-3'), 3.13 (1H, dd,  $J = 9.1, 8.0$  Hz, H-5'), 2.77 (1H, d,  $J = 18.7$  Hz, H-3), 2.40 (1H, t,  $J = 4.4$  Hz, H-4), 2.21 (1H, dd,  $J = 14.6, 9.8$  Hz, H-6), 2.15 (1H, dd,  $J = 18.7, 4.0$  Hz, H-3), 1.37 (1H, dd,  $J = 14.6, 3.7$  Hz, H-6), 1.03 (3H, s, H-8), 0.85 (3H, s, H-10), 0.83 (3H, s, H-9);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 221.4 (C-2), 102.8 (C-1'), 78.1 (C-5'), 78.0 (C-3'), 76.8 (C-2'), 75.1 (C-5), 71.6 (C-4'), 62.8 (C-6'), 59.7 (C-1), 48.1 (C-4), 47.2 (C-7), 40.1 (C-6), 36.1 (C-3), 20.5 (C-9), 19.5 (C-8),

9.5 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[45]</sup>, 故鉴定化合物 **27** 为 (1*R*,4*R*,5*S*)-5-endo-hydroxycamphor 5-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **28**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{18}H_{22}O_{11}S$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  447.095 5  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.29 (1H, brs, H-3), 5.93 (1H, brs, H-1), 5.73 (1H, brs, H-7), 5.56 (1H, brd,  $J = 6.4$  Hz, H-6), 4.90 (1H, overlapped, H-10), 4.81 (1H, overlapped, H-10), 4.67 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1'), 3.91 (1H, brd,  $J = 11.6$  Hz, H-6'), 3.68 (1H, overlapped, H-6'), 3.66 (1H, m, H-5), 3.38 (1H, m, H-3'), 3.35 (1H, m, H-5'), 3.31 (1H, overlapped, H-9), 3.27 (1H, m, H-4'), 3.18 (1H, m, H-2'), 2.34 (3H, s, H-13); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 172.7 (C-11), 172.5 (C-12), 150.3 (C-3), 143.8 (C-8), 129.5 (C-7), 106.1 (C-4), 100.0 (C-1'), 93.2 (C-1), 86.2 (C-6), 78.3 (C-5'), 77.9 (C-3'), 74.6 (C-2'), 71.5 (C-4'), 64.3 (C-10), 62.7 (C-6'), 45.2 (C-9), 37.5 (C-5), 13.6 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[46]</sup>, 故鉴定化合物 **28** 为鸡矢藤苷。

化合物 **29**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{19}H_{26}O_{12}S$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  479.121 5  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.65 (1H, d,  $J = 1.1$  Hz, H-3), 6.02 (1H, d,  $J = 1.4$  Hz, H-7), 5.09 (1H, d,  $J = 14.7$  Hz, H-10), 5.05 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-1), 4.94 (1H, d,  $J = 14.7$  Hz, H-10), 4.80 (1H, dd,  $J = 5.8, 1.9$  Hz, H-6), 4.71 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1'), 3.85 (1H, m, H-6'), 3.73 (3H, s, H-14), 3.63 (1H, dd,  $J = 11.9, 5.8$  Hz, H-6'), 3.38 (1H, m, H-3'), 3.36 (1H, m, H-5'), 3.26 (1H, m, H-4'), 3.25 (1H, m, H-2'), 3.03 (1H, ddd,  $J = 7.4, 7.4, 1.3$  Hz, H-5), 2.62 (1H, t,  $J = 8.3$  Hz, H-9), 2.34 (3H, s, H-13); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 172.9 (C-11), 169.3 (C-12), 155.4 (C-3), 145.5 (C-8), 132.4 (C-7), 108.1 (C-4), 101.3 (C-1), 100.7 (C-1'), 78.6 (C-5'), 77.9 (C-3'), 75.3 (C-6), 74.9 (C-2'), 71.6 (C-4'), 66.2 (C-10), 63.0 (C-6'), 51.8 (C-14), 46.2 (C-9), 42.4 (C-5), 13.5 (C-13)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[47]</sup>, 故鉴定化合物 **29** 为 paediatrics acid methyl ester。

化合物 **30**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_9H_{10}O_4$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  183.065 3  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ ), 有 1 组苯环信号  $\delta$ : 7.41 (1H, overlapped, H-6), 7.39 (1H, overlapped,

H-2), 6.79 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 4.28 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz, H-8), 1.34 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz, H-9); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 168.4 (C-7), 151.6 (C-3), 146.1 (C-4), 123.5 (C-6), 122.9 (C-1), 117.4 (C-5), 115.8 (C-2), 61.6 (C-8), 14.6 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[48]</sup>, 故鉴定化合物 **30** 为 3-ethoxy-4-hydroxybenzoic acid。

化合物 **31**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_9H_{10}O_5$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  199.060 2  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.04 (2H, s, H-2, 6), 4.25 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz, H-8), 1.32 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz, H-9); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 168.6 (C-7), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 121.7 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 61.7 (C-8), 14.6 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[49]</sup>, 故鉴定化合物 **31** 为没食子酸乙酯。

化合物 **32**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{13}H_{18}O_6$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  271.117 3  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.41 (2H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-2, 6), 7.31 (2H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-3, 5), 7.26 (1H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-4), 4.92 (1H, d,  $J = 11.8$  Hz, H-7), 4.66 (1H, d,  $J = 11.8$  Hz, H-7), 4.34 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd,  $J = 11.9, 2.1$  Hz, H-6'), 3.67 (1H, dd,  $J = 11.9, 5.7$  Hz, H-6'), 3.33 (1H, m, H-5'), 3.28 (1H, m, H-4'), 3.26 (1H, m, H-3'), 3.23 (1H, m, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 139.1 (C-1), 129.3 (C-3, 5), 129.2 (C-2, 6), 128.7 (C-4), 103.3 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-7, 4), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[50]</sup>, 故鉴定化合物 **32** 为 benzyl  $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **33**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{14}H_{20}O_8$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  317.123 3  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.85 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3), 6.81 (1H, brs, H-6), 6.66 (1H, brd,  $J = 8.7$  Hz, H-2), 4.77 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'), 3.80 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 154.0 (C-1), 151.1 (C-5), 146.0 (C-4), 113.9 (C-3), 109.3 (C-2), 104.1 (C-6), 103.5 (C-1'), 78.2 (C-5'), 78.0 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.6 (C-6'), 57.1 (4-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[51]</sup>, 故鉴定化合物 **33** 为 3,4-dimethoxyphenyl- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **34**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $C_{15}H_{20}O_8$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  329.123 3  $[M+H]^+$ 。

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.64 (1H, dd,  $J = 8.5$ , 2.0 Hz, H-6), 7.57 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 7.22 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 5.03 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1'), 3.90 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (1H, dd,  $J = 12.2$ , 2.3 Hz, H-6'), 3.69 (1H, dd,  $J = 12.2$ , 5.7 Hz, H-6'), 3.53 (1H, m, H-5'), 3.48 (1H, m, H-4'), 3.46 (1H, m, H-3'), 3.40 (1H, m, H-2'), 2.56 (3H, s, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 199.4 (C-7), 152.5 (C-4), 150.6 (C-3), 132.9 (C-1), 124.4 (C-6), 116.2 (C-5), 112.4 (C-2), 101.8 (C-1'), 78.4 (C-3'), 77.9 (C-5'), 74.7 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.4 (C-6'), 56.6 (3-OCH<sub>3</sub>), 26.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[52]</sup>, 故鉴定化合物 **34** 为草夹竹桃苷。

化合物 **35**: 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  291.086 6  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.97 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2'), 6.78 (1H, dd,  $J = 8.2$ , 1.7 Hz, H-6'), 6.75 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 5.93 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 5.91 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 4.80 (1H, s, H-2), 4.17 (1H, brs, H-3), 2.85 (1H, dd,  $J = 16.7$ , 4.6 Hz, H-4), 2.73 (1H, dd,  $J = 16.7$ , 2.8 Hz, H-4);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 158.0 (C-7), 157.6 (C-5), 157.4 (C-9), 145.9 (C-4'), 145.8 (C-3'), 132.3 (C-1'), 119.4 (C-6'), 115.9 (C-2'), 115.3 (C-5'), 100.1 (C-10), 96.4 (C-6), 95.9 (C-8), 79.9 (C-2), 67.5 (C-3), 29.2 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[53]</sup>, 故鉴定化合物 **35** 为表儿茶素。

化合物 **36** 黄色无定形固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  437.107 5  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.98 (1H, brs, H-2'), 6.82 (1H, dd,  $J = 8.2$ , 1.4 Hz, H-6'), 6.72 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 5.92 (1H, brs, H-8), 5.89 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-6), 5.42 (1H, d,  $J = 2.7$  Hz, H-2), 4.54 (1H, d,  $J = 2.7$  Hz, H-3), 4.53 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'), 3.66 (1H, dd,  $J = 11.6$ , 5.0 Hz, H-5'), 3.41 (1H, m, H-4'), 3.28 (1H, m, H-3'), 3.18 (1H, dd,  $J = 8.6$ , 7.0 Hz, H-2'), 3.10 (1H, dd,  $J = 11.6$ , 9.2 Hz, H-5');  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 194.4 (C-4), 168.8 (C-7), 165.9 (C-5), 164.2 (C-9), 146.5 (C-4'), 145.9 (C-3'), 128.4 (C-1'), 120.4 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.8 (C-2'), 103.4 (C-1'), 102.2 (C-10), 97.2 (C-6), 96.4 (C-8), 82.0 (C-2), 77.0 (C-3'), 76.5 (C-3), 74.4 (C-2'), 71.1 (C-4'), 66.6 (C-5')。以上数据与文献报道基本

一致<sup>[54]</sup>, 故鉴定化合物 **36** 为 taxifolin-3-*O*- $\beta$ -D-xylopyranoside。

化合物 **37**: 白色固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$ ; HR-ESI-MS  $m/z$  363.180 5  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.06 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-2', 6'), 6.74 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2''), 6.69 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-3', 5'), 6.67 (1H, overlapped, H-5''), 6.60 (1H, dd,  $J = 8.0$ , 1.8 Hz, H-6''), 3.89 (1H, m, H-5), 3.80 (3H, s, 3''-OCH<sub>3</sub>), 3.65 (1H, m, H-3), 3.58 (1H, m, H-2), 2.78 (1H, dd,  $J = 13.8$ , 5.3 Hz, H-1), 2.65 (1H, m, H-7), 2.61 (1H, m, H-1), 2.54 (1H, ddd,  $J = 13.9$ , 9.8, 6.5 Hz, H-7), 1.74 (1H, m, H-4), 1.70 (2H, m, H-6), 1.66 (1H, m, H-4);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 156.6 (C-4'), 148.8 (C-3''), 145.4 (C-4''), 135.2 (C-1''), 131.4 (C-1', 2', 6'), 121.8 (C-6''), 116.1 (C-3', 5'), 116.0 (C-5''), 113.1 (C-2''), 76.4 (C-2), 72.9 (C-3), 70.7 (C-5), 56.3 (3''-OCH<sub>3</sub>), 40.9 (C-4), 40.8 (C-6), 39.6 (C-1), 32.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[55]</sup>, 故鉴定化合物 **37** 为 rhoiptelol C。

#### 4 体外神经保护活性

细胞培养于含 10%胎牛血清、1%青霉素-链霉素的 RPMI 1640 培养基中 (37 °C、5% CO<sub>2</sub>)。本实验称取已分离得到的单体化合物各 0.5~1.0 mg, RPMI 1640 培养基充分溶解后, 配制成浓度为 1 mmol/L 的母液, -20 °C 下冰箱保存备用。对数生长期的 PC12 细胞 (大鼠肾上腺嗜铬细胞瘤细胞系; 购自于武汉大学细胞保藏中心) 以  $1 \times 10^4$  个/孔接种 96 孔细胞培养板, 过夜培养。次日, 每孔细胞用终浓度为 100  $\mu\text{mol/L}$  的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 刺激 24 h 后, 加入浓度为 6.25  $\mu\text{mol/L}$  的待筛选化合物和阳性对照药维生素 E (V<sub>E</sub>), 37 °C、5%CO<sub>2</sub> 条件继续培养 24 h。培养结束后, 用酶标仪在 450 nm 下检测各孔吸光度 (*A*) 值。CCK8 法检测各化合物处理组的细胞生存率。实验数据以  $\bar{x} \pm s$  表示。使用 SPSS 18.0 软件, 采用单因素方差分析 (One-Way ANOVA) 对数据进行统计学处理。

$$\text{相对生存率} = A_{\text{各处理组}} / A_{\text{未处理组}}$$

结果 (表 1) 显示, 在 6.25  $\mu\text{mol/L}$  时, 苯丙素类化合物 **3**、**10**、**17** 细胞存活率较高; 同时, 推测可能与化合物中羰基的存在有关。

#### 5 讨论

本研究对五味子根进行了系统的化学成分分离, 采用  $^1\text{D-NMR}$  及  $^2\text{D-NMR}$  波谱学手段并结合

表 1 化合物 1~22 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 诱导 PC12 细胞的神经保护作用 ( $\bar{x} \pm s, n=3$ )

Table 1 Neuroprotective effect of compounds 1—22 on PC12 cells-induced by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\bar{x} \pm s, n=3$ )

| 组别   | 细胞生存率/%     | 组别 | 细胞生存率/%    |
|------|-------------|----|------------|
| 对照   | 100.00±1.09 | 11 | 53.92±3.55 |
| 模型   | 42.53±4.16  | 12 | 34.85±3.36 |
| 阳性对照 | 70.04±4.71  | 13 | 41.11±3.22 |
| 1    | 26.93±2.59  | 14 | 22.83±2.49 |
| 2    | 23.50±1.64  | 15 | 34.52±3.64 |
| 3    | 64.39±5.32  | 16 | 28.10±2.59 |
| 4    | 34.66±3.75  | 17 | 64.39±5.46 |
| 5    | 11.29±1.35  | 18 | 34.66±2.48 |
| 6    | 22.73±2.56  | 19 | 50.53±5.34 |
| 7    | 34.52±2.77  | 20 | 50.99±5.12 |
| 8    | 28.10±2.44  | 21 | 19.01±3.25 |
| 9    | 47.70±2.69  | 22 | 19.48±1.69 |
| 10   | 63.63±5.29  |    |            |

HR-ESI-MS 质谱数据,共鉴定出 37 个化合物。其中 19 个化合物在该科植物中首次发现,11 个化合物在该属植物中首次发现。苯丙素类化合物为五味子植物中最主要的有效成分之一,含量较大,且结合文献报道在神经保护方面具有较好活性。故本实验采用 CCK8 法,测定苯丙素类化合物对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 诱导的 PC12 细胞的体外神经保护作用,发现在不同浓度下,苯丙素类化合物均表现出不同程度的体外神经保护作用,其中化合物 3、10、17 在 6.25 μmol/L 浓度下表现出显著的神经保护活性。本研究评价了五味子根中分离得到的苯丙素类化合物对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 诱导的 PC12 细胞的体外神经保护作用,为今后五味子的利用和开发提供了初步的实验基础。同时推测化合物中羰基的存在可能有助于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 诱导的 PC12 细胞的体外神经保护作用。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 68.
- [2] 茹意,樊慧杰,柴智,等. 五味子醇甲对中枢神经系统药理作用研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2022, 40(7): 182-185.
- [3] 熊刚,邹华,胡承莲,等. 基于 HMGB1/TLR4 信号通路评价五味子乙素对 2 型糖尿病肾病大鼠肾脏功能的保护作用 [J]. 医学研究杂志, 2019, 48(3): 140-143.
- [4] 刘威,张茜,张成义. 五味子对心血管系统作用的研究 [J]. 北华大学学报: 自然科学版, 2011, 12(1): 47-49.
- [5] 吕秀平. 探讨五味子对心血管保护作用的机理 [J]. 人人健康, 2016(8): 202.
- [6] 宋昌梅,杲春阳,付燕来,等. 淫羊藿-五味子药对治疗非酒精性脂肪肝机制的网络药理学研究 [J]. 世界中医药, 2021, 16(14): 2067-2072.
- [7] 赖思帧,赵轩竹,王俊英,等. 五味子甲素抑制肿瘤生长和转移的机制研究进展 [J]. 中国中西医结合外科杂志, 2021, 27(6): 928-931.
- [8] 谭晖,王吉昌,董丹凤,等. 五味子酯甲通过抑制 CCAT1 和 PI3K-AKT 信号通路抑制肺癌细胞的迁移和侵袭 [J]. 世界中医药, 2021, 16(13): 1966-1971.
- [9] 刘静,胡迪,赵梦丹,等. 五味子多糖抗衰老作用研究进展 [J]. 吉林医药学院学报, 2022, 43(4): 279-282.
- [10] 谢晓莉,王萍. 五味子的生物活性成分、生物学功能及其在动物生产中的应用 [J]. 饲料研究, 2022, 45(13): 156-159.
- [11] 刘媛媛,黄仕其,李玉泽,等. 五味子属植物木脂素类化学成分及其药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2022, 53(6): 1903-1918.
- [12] 林河炜,刘泽润,林虹敏,等. 五味子木脂素的药理作用及其代谢途径和代谢产物研究进展 [J]. 特产研究, 2021, 43(5): 100-105.
- [13] 丁璞,王冰,宋新,等. HPLC 测定五味子根茎叶中 6 种木脂素含量 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(13): 2078-2081.
- [14] 张兰杰,张维华,赵珊红. 北五味子果实中多糖的提取与纯化研究 [J]. 鞍山师范学院学报, 2002, 4(1): 58-60.
- [15] 杨炳友,常远航,刘艳,等. 五味子果梗化学成分的分离子鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(10): 49-54.
- [16] 刘艳,陈张林,吴丹丹,等. 五味子藤茎中萜类和木脂素类成分的研究 [J]. 中成药, 2021, 43(6): 1484-1493.
- [17] 杨炳友,陈张林,刘艳,等. 五味子藤茎化学组分的拆分与分析 [J]. 中成药, 2017, 39(11): 2334-2340.
- [18] Liu Y, Liu G Z, Li X M, et al. Anti-proliferative properties of schinensilactone A, A schinortriterpenoid with 7,8-seco-1, 8-cyclo scaffold against caco-2 by inducing cell apoptosis from the leaves of *Schisandra chinensis* [J]. *Chin J Chem*, 2022, 40(11): 1331-1336.
- [19] Bai J T, Liu Y, Sun Y P, et al. Two new quinic acid derivatives from the leaves of *Schisandra chinensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2022, 24(7): 657-662.
- [20] 黄鹰,常睿洁,金慧子,等. 观光木酚性成分研究(英文) [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(2): 176-178.
- [21] 赵亚,原忠. 北沙参中一个新香豆素苷 [J]. 药学学报, 2007, 42(10): 1070-1073.
- [22] Wu P L, Hsu Y L, Zao C W, et al. Constituents of *Vittaria anguste-elongata* and their biological activities [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(8): 1180-1184.
- [23] 王威,刘小红,高华,等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [24] 王春华,王英,王国才,等. 牛大力的化学成分研究

- [J]. 中草药, 2008, 39(7): 972-975.
- [25] 崔泽旭, 徐嵬, 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.
- [26] 王跃虎, 张仲凯, 何红平, 等. 白粉藤的木脂素和三萜成分(英文) [J]. 云南植物研究, 2006(4): 433-437.
- [27] 蒋芝华, 冯兴阳, 郭微, 等. 定心藤枝叶中化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(2): 282-287.
- [28] Le H T, Ha D T, Minh C T A, *et al.* Constituents from the stem barks of *Canarium bengalense* with cytoprotective activity against hydrogen peroxide-induced hepatotoxicity [J]. *Arch Pharm Res*, 2012, 35(1): 87-92.
- [29] 董礼, 陈敏, 李梅, 等. 柴胡红景天中一个新甾萜类化合物 [J]. 药学学报, 2009, 44(12): 1383-1386.
- [30] 方振峰, 凌志群, 施璐, 等. 大八角枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 1019-1024.
- [31] Youssef D, Frahm A W. Constituents of the Egyptian *Centaurea scoparia*. III. Phenolic constituents of the aerial parts [J]. *Planta Med*, 1995, 61(6): 570-573.
- [32] Rastrelli L, de Simone F, Mora G, *et al.* Phenolic constituents of *Phenax angustifolius* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(1): 79-81.
- [33] 李廷钊, 张卫东, 顾正兵, 等. 糙叶败酱中木脂素成分研究 [J]. 药学学报, 2003, 38(7): 520-522.
- [34] Bhatarrai G, Seong S H, Jung H A, *et al.* Isolation and quantitative analysis of BACE1 inhibitory compounds from *Cirsium maackii* flower [J]. *Nat Prod Sci*, 2019, 25(4): 326.
- [35] 刘欣, 叶文才, 车镇涛, 等. 瑞香狼毒的木脂素类成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(2): 116-118.
- [36] Schöttner M, Reiner J, Tayman F S K. (+)-neo-olivil from roots of *Urtica dioica* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(6): 1107-1109.
- [37] Ban N K, Thoa N T K, Linh T M, *et al.* Chemical constituents of *Vitex trifolia* leaves [J]. *Nat Prod Commun*, 2018, 13(2): 1934578X1801300.
- [38] Yang B Y, Guo J T, Li Z Y, *et al.* New thymoquinol glycosides and neuroprotective dibenzocyclooctane lignans from the rattan stems of *Schisandra chinensis* [J]. *Chem Biodivers*, 2016, 13(9): 1118-1125.
- [39] 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.
- [40] 杨炳友, 杨春丽, 刘艳, 等. 洋金花根中苯丙素类化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(14): 2820-2826.
- [41] Jiang H, Yang L, Ma G X, *et al.* New phenylpropanoid derivatives from the fruits of *Xanthium sibiricum* and their anti-inflammatory activity [J]. *Fitoterapia*, 2017, 117: 11-15.
- [42] Feng W S, He Y H, Zheng X K, *et al.* Four new monoterpenoid glycosides from the flower buds of *Magnolia biondii* [J]. *Molecules*, 2016, 21(6): 728.
- [43] 曲扬. 多叶姜黄的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2009.
- [44] Orihara Y, Noguchi T, Furuya T. Biotransformation of (+)-camphor by cultured cells of *Eucalyptus perriniana* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(4): 941-945.
- [45] Kim K H, Choi J W, Choi S U, *et al.* Terpene glycosides and cytotoxic constituents from the seeds of *Amomum xanthioides* [J]. *Planta Med*, 2010, 76(5): 461-464.
- [46] Calis I, Heilmann J, Tasdemir D, *et al.* Flavonoid, iridoid, and lignan glycosides from *Putoria calabrica* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(7): 961-964.
- [47] 邹旭, 梁健, 丁立生, 等. 鸡屎藤化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(17): 1436-1441.
- [48] 荣光庆, 耿长安, 马云保, 等. 合欢花乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(10): 1845-1851.
- [49] 田童, 王峥涛, 杨颖博. 块根糙苏化学成分及降糖活性研究 [J]. 中草药, 2020, 51(12): 3131-3138.
- [50] 刘燕, 王志尧, 贺文军, 等. 小芸木茎和叶中化学成分研究(英文) [J]. 药学学报, 2015, 50(4): 475-479.
- [51] 柳航, 郭培, 张东明. 黄皮茎化学成分的研究 [J]. 中成药, 2017, 39(6): 1203-1206.
- [52] 杨炳友, 卢震坤, 刘艳, 等. 洋金花茎化学成分的分鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(17): 34-40.
- [53] 张云封, 咎妮利, 朱枝祥, 等. 苗药血人参中黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(12): 3485-3492.
- [54] 成焕波, 刘新桥, 陈科力. 杠板归乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(7): 1088-1090.
- [55] Jiang Z H, Tanaka T, Hirata H, *et al.* Three diarylheptanoids from *Rhoiptelea chilantha* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(5): 1049-1054.

[责任编辑 王文倩]