·化学与分析·

五味子果梗化学成分的分离鉴定

杨炳友，常远航，刘艳，匡海学*
（黑龙江中医药大学 北药基础与应用研究省部共建教育部重点实验室，哈尔滨 150040）

［摘要］ **目的**：研究五味子 *Schisandra chinensis* 果梗的化学成分，从药效物质基础的角度探寻其作为五味子补充药物来源的可能性，为充分开发利用五味子植物资源，扩大其药用部位提供实验基础和科学依据。**方法**：取室温干燥的五味子果梗（6 kg），采用 70% 乙醇回流提取 3 次，每次 2 h，提取液减压浓缩至无醇味后以蒸馏水混悬，依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取。其中乙酸乙酯萃取物采用正相硅胶柱色谱，反相 ODS 柱色谱，LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶（Sephadex LH-20）过滤柱色谱及制备型 HPLC 等色谱分离方法进行分离纯化。利用 ^{1}H-NMR，^{13}C-NMR，HR-ESI-MS 等现代波谱学表征方法对所分离得到的化合物进行化学结构鉴定。**结果**：从五味子果梗的 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯层中共分离得到 10 个单体化合物，分别鉴定为 1β,4α,11α-trihydroxyeudesmane（**1**），bullatantriol（**2**），alismoxide（**3**），sonnerstigmane D（**4**），zataroside-A（**5**），magnoliaterpenoid C（**6**），（*Z*）-furanosyl-linalooloxide-7-*O*-［β-*D*-apiofura-nosyl-（1-6）-1-β-*D*-glucopyranoside］（**7**），thymoquinol 2-*O*-β-*D*-apiofuranosyl-（1-6）-β-*D*-glucopyranoside（**8**），8-hydroxy-neo-menthol（**9**），9-hydroxy-megastigma-4，7-dien-3-one-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside（**10**）。**结论**：化合物 **1**～**7**，**9**，**10** 为首次从五味子属中分离得到，以上化合物的发现进一步丰富了五味子果梗的化学成分组成，为综合开发利用五味子果梗植物资源提供前期实验基础。

［关键词］ 五味子；果梗；木兰科；化学成分；倍半萜；单萜；结构鉴定
［中图分类号］ R284.2；R289；R2-031；R282.6 ［文献标识码］ A ［文章编号］ 1005-9903（2018）10-0049-06
［doi］ 10.13422/j.cnki.syfjx.20181012
［网络出版地址］ http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180309.1320.054.html
［网络出版时间］ 2018-03-09 14:41

Isolation and Identification of Chemical Constituents from Carpopodium of *Schisandra chinensis*

YANG Bing-you, CHANG Yuan-hang, LIU Yan, KUANG Hai-xue*
(*Key Laboratory of Chinese Materia Medica*, *Ministry of Education*, *Heilongjiang University of Chinese Medicine*, *Harbin* 150040, *China*)

［**Abstract**］ **Objective**: To investigate the chemical constituents from the carpopodium of *Schisandra chinensis* for further research of its potential medicinal value, and provide certain chemical basis and foundation for the comprehensive development and the search for pharmacological activity. **Method**: The air-dried carpopodium of *S. chinensis* (6.0 kg) was extracted with 70% ethanol under reflux for 3 times, 2 hours each time. After removal of solvent, the crude extract was suspended in H_2O and further extracted with petroleum ether, ethyl acetate and *n*-butyl alcohol. The EtOAc fraction was further isolated and purified by using positive phase silica gel column chromatography, reversed phase ODS column chromatography, Sephadex LH-20 and preparative HPLC. The structures of the isolated compounds were determined by spectroscopic methods including ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR as well as HR-ESI-MS data. **Result**: Ten monomeric compounds were isolated from the ethyl acetate fraction of the

［收稿日期］ 20171222（021）
［基金项目］ 国家自然科学基金面上项目（81473325）
［第一作者］ 杨炳友，博士，教授，从事中药及复方药效物质基础研究，Tel：0451-87267038，E-mail：ybywater@163.com
［通信作者］ *匡海学，博士，教授，从事中药及复方药效物质基础研究，Tel：0451-87267188，E-mail：hxkuang@hotmail.com

70% ethanol extract from the carpopodium of *S. chinensis*, and were identified as 1β, 4α, 11α-trihydroxyeudesmane (**1**), bullatantriol (**2**), alismoxide (**3**), sonnerstigmane D (**4**), zataroside-A (**5**), magnoliaterpenoid C (**6**), (*Z*) -furanosyl-linalooloxide-7-*O*- [β-*D*-apiofura-nosyl- (1-6) -1-β-*D*-glucopyranoside] (**7**), thymoquinol 2-*O*-β-*D*-apiofuranosyl- (1-6) -β-*D*-gluco-pyranoside (**8**), 8-hydroxy-neo-menthol (**9**), and 9-hydroxy-megastigma-4, 7-dien-3-one-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**10**). **Conclusion**: Compounds **1-7**, **9**, **10** were isolated from the plants of *Schisandra* genus for the first time. The discovery of these compounds further enriched the chemical constituents of *S. chinensis*, providing experimental and scientific basis for the comprehensive development and utilization of *S. chinensis*.

[**Key words**] *Schisandra chinensis*; carpopodium; Magnoliaceae; chemical constituents; sesquiterpenoids; monoterpene; structure identification

五味子为木兰科五味子属植物五味子的干燥成熟果实。2015 年版《中国药典》记载其味酸、甘、温，归肺、心、肾经，具有益气生津、收敛固涩、宁心补肾的功效。常用于盗汗自汗，伤津口渴，遗尿、尿频，久泻不止，内热消渴，心悸失眠等证[1]。现代药理研究表明五味子具有肝保护、抑菌、增强记忆、抗衰老、增强免疫等多方面药理作用[2-5]。近年来市场对于五味子药材的需求量逐年增大，价格不断上涨。因此五味子药材的非药用部位藤皮、茎叶、果梗吸引了大批研究者的关注。本课题组前期对五味子藤茎进行了深入的化学成分和药理活性研究，发现了五味子藤茎重要的药理活性和一系列新颖的活性成分[6-9]。然而，现有报道对于五味子果梗的研究甚少[10-12]。为了深度开发利用五味子药材资源、挖掘五味子非药用部位的药理活性，本实验开展了五味子果梗的化学成分分离研究工作，以期发现并阐明其药效物质基础，促进五味子非药用部位的合理开发利用。对五味子果梗的 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯萃取物进行了系统的化学成分研究，从中分离得到了 10 个萜类化合物，并分别鉴定为 1β, 4α, 11α-trihydroxyeudesmane (**1**), bullatantriol (**2**), alismoxide (**3**), sonnerstigmane D (**4**), zataroside-A (**5**), magnoliaterpenoid C (**6**), (*Z*)-furanosyl-linalooloxide-7-*O*-[β-*D*-apiofura-nosyl-(1-6)-1-β-*D*-glucopyra-noside] (**7**), thymoquinol 2-*O*-β-*D*-apiofuranosyl-(1-6)-β-*D*-glucopy-ranoside (**8**), 8-hydroxy-neo-menthol (**9**), 9-hydroxy-megastigma-4, 7-dien-3-one-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**10**)。其中，化合物 **1** ~ **7**, **9**, **10** 为首次从五味子属中分离得到。

1 材料

Avance Ⅲ HD 型核磁共振波谱仪（瑞士 Bruker 公司，400 MHz，以四甲基硅烷为内标）；600 半制备型 HPLC，2414 示差折光检测器，sunfire-C_{18} 制备型色谱柱（19 mm × 250 mm，10 μm），ESI-Xevo Q-TOF 型液质联用质谱仪（美国 Waters 公司）；柱色谱用硅胶（青岛海洋化工有限公司，200 ~ 300，80 ~ 100 目）；高效硅胶薄层板（Silicagel60 F_{254}，德国 Merk 公司）；LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶（Sephadex LH-20，瑞典 Pharmacia 公司）；反相柱色谱 ODS-A 填料（日本 YMC 公司，50 μm）；色谱甲醇（美国 Fisher 公司）；石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇均为分析纯（天津富宇化工有限公司）；显色剂（10% H_2SO_4 乙醇溶液，喷洒后适当加热）。

五味子果梗于 2015 年 8 月份采集于黑龙江省饶河县，经黑龙江中医药大学药用植物学教研室樊锐锋教授鉴定为木兰科五味子 *Schisandra chinensis* 的果梗，标本保存于黑龙江中医药大学中药化学教研室（标本保存号 20150898）。

2 提取分离

取阴干的五味子果梗 6 kg，加 1.5 倍量 70% 乙醇回流提取 3 次，每次 2 h。合并提取液，减压回收干燥后将提取物分散于蒸馏水中，分别以石油醚、乙酸乙酯各萃取 3 次，得乙酸乙酯萃取部位 290 g。乙酸乙酯层萃取物 290 g 用硅胶 500 g（80 ~ 100 目）拌样，硅胶 3 kg（200 ~ 300 目）进行硅胶二氯甲烷-甲醇（1∶0 ~ 0∶1）柱色谱梯度洗脱，TLC 检测合并相同部分，得到 10 个组分 Fr. Ⅰ ~ Fr. Ⅹ。Fr. Ⅷ经 ODS 甲醇-水（0∶1 ~ 1∶0）柱色谱分为 10 个组分，组分 3 经 Sephadex LH-20 柱色谱甲醇洗脱为 A，B 2 个部分，B 部分经 HPLC（甲醇-水，30∶60，6 mL·min^{-1}）得到化合物 **5**（8 mg），**6**（5 mg），**4**（7 mg）。组分 6 经 HPLC（甲醇-水，45∶55，6 mL·min^{-1}）制备得到化合物 **1**（6 mg），**2**（7 mg）。Fr. Ⅹ经 ODS 甲醇-水（10∶90 ~ 80∶20）柱色谱分为 12 个组分，组分 9 经 HPLC（甲醇-水，45∶55，6 mL·min^{-1}）制备得到化合物 **7**（5 mg），**8**（11 mg）。组分 10 经 HPLC（甲醇-水，

60∶40,6 mL·min^{-1})制备得到化合物 **9**(3 mg)。组分 7 经 HPLC(甲醇-水,50∶50,6 mL·min^{-1})制备得到化合物 **10**(14 mg)。Fr. Ⅸ经硅胶二氯甲烷-甲醇(1∶0 ~ 0∶1)柱色谱梯度洗脱,TLC 检识合并相同部分,得到 5 部分,部分 4 经 HPLC(甲醇-水,60∶40,6 mL·min^{-1})制备得到化合物 **3**(5 mg)。见图 1。

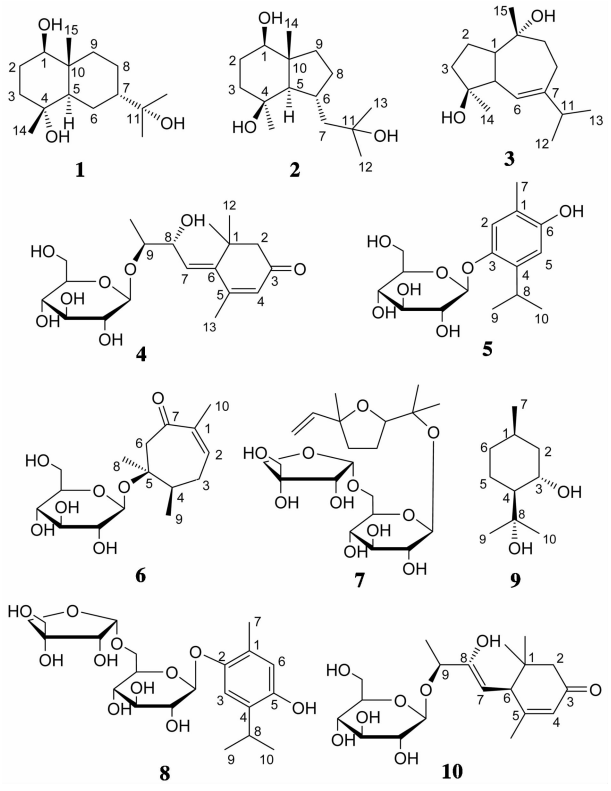

图 1　化合物 1 ~ 10 化学结构

Fig. 1　Structures of compounds 1-10

3　结构鉴定

化合物 **1**　白色粉末(甲醇)。分子式为 $C_{15}H_{28}O_3$,HR-ESI-MS *m/z* 257.212 2[M + H]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz,CD_3OD)δ:3.21(1H,t,*J* = 7.7 Hz,H-1),1.94(1H,m,H-9β),1.91(1H,m,H-8α),1.64(1H,overlapped,H-3β),1.53(1H,m,H-6β),1.52(1H,m,H-3α),1.52(1H,m,H-2),1.21(1H,m,H-7α),1.18(3H,s,H-13),1.17(3H,s,H-12),1.16(1H,m,H-6α),1.13(1H,m,H-5),1.08(3H,s,H-14),1.05(1H,m,H-8β),1.02(1H,m,H-9α),0.85(1H,s,H-15);^{13}C-NMR(100 MHz,CD_3OD)δ:80.4(C-1),73.5(C-11),72.5(C-4),54.1(C-5),50.8(C-7),42.1(C-9),41.9(C-3),40.2(C-10),29.4(C-2),27.4(C-13),26.8(C-12),23.2(C-6),22.6(C-8),22.5(C-14),13.8(C-15)。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定化合物 **1** 为 1β,4α,11α-trihydroxyeudesmane。

化合物 **2**　白色粉末(甲醇)。分子式为 $C_{15}H_{28}O_3$,HR-ESI-MS *m/z* 257.213 1[M + H]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz,CD_3OD)δ:3.28(1H,overlapped,H-1),2.25(1H,m,H-6),2.10(1H,br d,*J* = 14.0 Hz,H-7),2.09(1H,m,H-8),1.84(1H,m,H-2),1.63(1H,m,H-3),1.58(1H,br d,*J* = 11.4 Hz,H-9),1.56(1H,m,H-2),1.44(1H,m,H-3),1.39(1H,m,H-8),1.37(1H,overlapped,H-7),1.27(3H,s,H-15),1.23(3H,s,H-13),1.22(3H,s,H-12),1.20(1H,m,H-9),1.00(3H,s,H-14),0.92(1H,d,*J* = 10.8 Hz,H-5);^{13}C-NMR(100 MHz,CD_3OD)δ:80.7(C-1),72.6(C-11),72.4(C-4),60.3(C-5),52.2(C-7),48.1(C-10),42.0(C-3),40.2(C-9),33.4(C-8),33.0(C-6),31.0(C-15),30.3(C-13),30.0(C-12),28.6(C-2),15.1(C-14)。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定化合物 **2** 为 bullatantriol。

化合物 **3**　白色粉末(甲醇)。分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$,HR-ESI-MS *m/z* 239.202 0[M + H]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz,CD_3OD)δ:5.55(1H,d,*J* = 3.0 Hz,H-6),2.25(1H,m,H-11),2.19(1H,overlapped,H-5),2.18(1H,overlapped,H-8),1.92(1H,m,H-1),1.87(1H,m,H-9α),1.79(1H,m,H-3α),1.73(1H,m,H-2α),1.63(1H,m,H-3β),1.60(1H,m,H-2β),1.51(1H,m,H-9β),1.23(3H,s,H-14),1.15(3H,s,H-15),0.99(3H,d,*J* = 6.9 Hz,H-12),0.97(3H,d,*J* = 6.9 Hz,H-13);^{13}C-NMR(100 MHz,CD_3OD)δ:150.3(C-7),123.2(C-6),80.7(C-4),75.8(C-10),51.4(C-1),43.6(C-9),41.1(C-3),38.6(C-11),26.0(C-8),22.5(C-15),22.3(C-2),21.9(C-12),21.6(C-13),21.3(C-14)。以上数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定化合物 **3** 为 alismoxide。

化合物 **4**　白色胶状物(甲醇)。分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$,HR-ESI-MS *m/z* 409.184 4[M + Na]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz,CD_3OD)δ:6.07(1H,d,*J* = 9.4 Hz,H-7),5.97(1H,s,H-4),4.73(1H,dd,*J* = 5.1,9.4 Hz,H-8),4.42(1H,d,*J* = 7.7 Hz,H-Glc1′),3.86(1H,m,H-9),3.85(1H,dd,*J* = 2.0,11.8 Hz,H-Glc6′),3.66(1H,dd,*J* = 5.3,11.8 Hz,H-Glc6′),3.36(1H,m,H-Glc3′),3.34(1H,m,H-Glc4′),3.26(1H,m,H-Glc5′),3.25(1H,m,H-Glc2′),2.38(1H,d,*J* = 15.8 Hz,H-2β),2.34(1H,d,*J* = 15.8 Hz,H-2α),2.14(3H,s,H-13),1.38(3H,s,H-

12), 1.33 (3H, s, H-11), 1.28 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10); ^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 201.7 (C-3), 158.7 (C-5), 145.1 (C-6), 134.9 (C-7), 127.4 (C-4), 105.9 (C-Glc1′), 81.9 (C-9), 78.1 (C-Glc3′), 77.9 (C-Glc5′), 75.5 (C-Glc2′), 72.3 (C-8), 71.6 (C-Glc4′), 62.7 (C-Glc6′), 54.4 (C-2), 30.8 (C-1), 29.9 (C-11), 29.8 (C-12), 22.9 (C-13), 19.3 (C-10)。以上数据与文献[16]报道基本一致,故鉴定化合物 **4** 为 sonnerstigmane D。

化合物 **5** 白色胶状物(甲醇)。分子式为 $C_{16}H_{24}O_7$, HR-ESI-MS m/z 329.158 6 [M + H]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.91 (1H, s, H-2), 6.60 (1H, s, H-5), 4.69 (1H, d, J = 5.0 Hz, H-Glc1′), 3.88 (1H, dd, J = 2.1, 12.0 Hz, H-Glc6′), 3.69 (1H, dd, J = 5.2, 12.0 Hz, H-Glc6′), 3.37 ~ 3.48 (4H, m, H-Glc2′ ~ 5′), 3.35 (1H, m, H-8), 2.12 (3H, s, H-7), 1.15 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-9), 1.15 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-10); ^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 151.2 (C-6), 149.2 (C-3), 138.2 (C-4), 123.2 (C-1), 120.3 (C-2), 113.0 (C-5), 104.4 (C-Glc1′), 78.3 (C-Glc3′), 78.0 (C-Glc5′), 75.2 (C-Glc2′), 71.6 (C-Glc4′), 62.7 (C-Glc6′), 27.0 (C-8), 23.8 (C-9), 23.6 (C-10), 16.1 (C-7)。以上数据与文献[17]报道基本一致,故鉴定化合物 **5** 为 zataroside-A。

化合物 **6** 无色胶状物(甲醇)。分子式为 $C_{16}H_{26}O_7$, HR-ESI-MS m/z 331.177 8 [M + H]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.87 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-2), 4.45 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-Glc1′), 3.78 (1H, dd, J = 2.4, 11.9 Hz, H-Glc6′), 3.62 (1H, dd, J = 5.5, 11.9 Hz, H-Glc6′), 3.35 (1H, m, H-Glc5′), 3.26 (1H, m, H-Glc4′), 3.20 (1H, m, H-Glc3′), 3.13 (1H, m, H-Glc2′), 2.66 (1H, m, H-6), 2.49 (1H, m, H-3), 2.28 (1H, m, H-3), 2.28 (1H, m, H-6), 2.17 (1H, m, H-4), 1.73 (1H, br s, H-10), 1.28 (1H, s, H-8), 1.24 (3H, s, H-9); ^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 203.5 (C-7), 148.2 (C-2), 135.8 (C-1), 98.5 (C-Glc1′), 79.3 (C-5), 78.3 (C-Glc5′), 77.6 (C-Glc3′), 75.2 (C-Glc2′), 71.7 (C-Glc4′), 62.8 (C-Glc6′), 46.8 (C-4), 40.4 (C-6), 28.6 (C-3), 24.9 (C-8), 23.5 (C-9), 15.6 (C-10)。以上数据与文献[18]报道基本一致,故鉴定化合物 **6** 为 magnoliaterpenoid C。

化合物 **7** 无色胶状物(甲醇)。分子式为 $C_{21}H_{36}O_{11}$, HR-ESI-MS m/z 463.255 5 [M + H]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.01 (1H, dd, J = 10.8, 17.5 Hz, H-2), 5.24 (1H, dd, J = 1.4, 17.5 Hz, H-1), 4.98 (1H, dd, J = 1.4, 10.8 Hz, H-1), 4.96 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-Api1″), 4.47 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-Glc1′), 4.07 (1H, dd, J = 6.6, 7.2 Hz, H-6), 3.96 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-Api4″), 3.93 (1H, dd, J = 1.9, 11.0 Hz, H-Glc6′), 3.85 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-Api2″), 3.76 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-Api4″), 3.56 (2H, s, H-Api5″), 3.52 (1H, dd, J = 6.4, 11.0 Hz, H-Glc6′), 3.38 (1H, m, H-Glc5′), 3.37 (1H, m, H-Glc3′), 3.25 (1H, m, H-Glc4′), 3.14 (1H, m, H-Glc2′), 2.00 (1H, m, H-5), 1.90 (1H, m, H-4), 1.87 (H, m, H-6), 1.85 (1H, m, H-5), 1.81 (1H, m, H-4), 1.33 (3H, s, H-10), 1.24 (3H, s, H-8), 1.21 (3H, s, H-9); ^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 145.3 (C-2), 112.2 (C-2), 111.0 (C-Api1″), 98.7 (C-Glc1′), 87.0 (C-6), 84.6 (C-3), 80.7 (C-7), 80.6 (C-Api3″), 78.1 (C-Glc3′), 78.0 (C-Api2″), 76.6 (C-Glc5′), 75.1 (C-Glc2′), 74.9 (C-Api4″), 71.9 (C-Glc4′), 68.9 (C-Glc6′), 65.7 (C-Api4″), 38.6 (C-4), 28.4 (C-5), 26.1 (C-10), 24.1 (C-8), 20.9 (C-9)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物 **7** 为 (*Z*)-furanosyl-linalooloxide-7-*O*-[β-*D*-apiofuranosyl-(1-6)-1-β-*D*-glucopyranoside]。

化合物 **8** 无色胶状物(甲醇)。分子式为 $C_{22}H_{34}O_{11}$, HR-ESI-MS m/z 483.466 9 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.98 (1H, s, H-3), 6.57 (1H, s, H-6), 4.94 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-Api1″), 4.65 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-Glc1′), 3.97 (1H, dd, J = 1.3, 10.9 Hz, H-Glc6′), 3.90 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-Api4″), 3.89 (1H, m, H-Api2″), 3.73 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-Api4″), 3.60 (1H, dd, J = 5.3, 10.9 Hz, H-Glc6′), 3.56 (2H, s, H-Api5″), 3.43 (1H, m, H-Glc5′), 3.41 (1H, m, H-Glc2′), 3.40 (1H, m, H-Glc3′), 3.38 (1H, m, H-Glc4′), 3.20 (1H, m, H-8), 2.18 (3H, s, H-7), 1.19 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-10), 1.17 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-9); ^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 151.2 (C-2), 150.7 (C-5), 136.3 (C-4), 127.6 (C-1), 117.4 (C-6), 116.7 (C-3), 110.9 (C-Api1″), 104.7 (C-Glc1′), 80.6 (C-Api3″), 78.1 (C-Glc3′), 78.1 (C-Api2″), 76.7 (C-Glc5′), 75.1 (C-Glc2′), 75.1 (C-Api4″), 71.5 (C-Glc4′), 68.5 (C-Glc6′), 65.9 (C-Api5″), 27.9 (C-8), 23.4 (C-10), 23.3 (C-9), 16.5 (C-7)。以上数据与文献[6]报道

基本一致，故鉴定化合物 **8** 为 thymoquinol-2-*O*-*β*-*D*-apiofuranosyl-(1-6)-*β*-*D*-gluco-pyranoside。

化合物 **9**　白色粉末(甲醇)。分子式为 $C_{10}H_{20}O_2$，HR-ESI-MS *m/z* 173.156 6 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 4.33 (1H, m, H-3), 1.75 ~ 1.79 (3H, m, H-1, 6), 1.64 ~ 1.67 (2H, m, H-5), 1.29 (3H, s, H-10), 1.28 (1H, overlapped, H-2), 1.21 (1H, overlapped, H-2), 1.20 (3H, s, H-9), 1.06 (1H, m, H-4), 0.89 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-7); ^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 74.0 (C-8), 68.9 (C-3), 48.5 (C-4), 43.7 (C-2), 36.1 (C-6), 28.9 (C-10), 28.4 (C-9), 26.9 (C-1), 22.7 (C-7), 21.7 (C-5)。以上数据与文献[20]报道基本一致，故鉴定化合物 **9** 为 8-hydroxy-neo-menthol。

化合物 **10**　无色胶状物(甲醇)。分子式为 $C_{19}H_{30}O_7$，HR-ESI-MS *m/z* 393.187 8 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 5.88 (1H, s, H-4), 5.75 (1H, dd, *J* = 9.3, 15.4 Hz, H-7), 5.58 (1H, dd, *J* = 7.4, 15.4 Hz, H-8), 4.47 (1H, m, H-9), 4.28 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-Glc1′), 3.84 (1H, dd, *J* = 2.2, 11.9 Hz, H-Glc6′), 3.62 (1H, dd, *J* = 6.1, 11.9 Hz, H-Glc6′), 3.26 (1H, m, H-Glc3′), 3.25 (1H, m, H-Glc2′), 3.23 (1H, m, H-Glc4′), 3.18 (1H, m, H-Glc5′), 2.69 (1H, d, *J* = 9.3 Hz, H-6), 2.46 (1H, d, *J* = 16.7 Hz, H-2), 2.05 (1H, d, *J* = 16.7 Hz, H-2), 1.28 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-12), 0.98 (3H, s, H-11); ^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 202.0 (C-3), 165.6 (C-5), 137.0 (C-8), 131.2 (C-7), 126.2 (C-4), 101.2 (C-Glc1′), 78.4 (C-Glc3′), 78.2 (C-Glc5′), 74.9 (C-Glc2′), 74.8 (C-9), 71.7 (C-Glc4′), 62.9 (C-Glc6′), 56.9 (C-6), 37.2 (C-1), 28.0 (C-12), 27.4 (C-11), 23.9 (C-13), 22.2 (C-10)。以上数据与文献[21]报道基本一致，故鉴定化合物 **10** 为 9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-*O*-*β*-*D*-glucopyranoside。

4　讨论

萜类化合物在自然界中广泛存在，多具有抗氧化、抗炎、抗病毒、神经保护、免疫抑制等药理活性。文献报道多种五味子属植物，可用于治疗类风湿性关节炎、疼痛、肿瘤等疾病[22-23]。这些植物中含有多种类型的单萜及倍半萜类化合物，其可能为治疗疼痛、类风湿性关节炎等疾病的药效物质基础[24-27]。本实验从五味子果梗中分离得到了 10 个单萜及倍半萜类化合物，初步探索了果梗的化学成分，其中部分化合物被报道有抗炎活性[16]，推测其可能为五味子果梗发挥药理活性的药效物质基础。本研究结果丰富了五味子果梗的化学成分，为继续研究其药理活性和进一步开发利用植物资源提供物质基础和科学依据。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京：中国医药科技出版社，2015：66.
[2] 刘宇灵，付赛，樊丽姣，等. 南北五味子化学成分、药理作用等方面差异的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志，2017，23(12)：228-234.
[3] 杨擎，曲晓波，李辉，等. 五味子化学成分与药理作用研究进展[J]. 吉林中医药，2015，35(6)：626-628.
[4] 周卫东，项磊，陈泽伟，等. 五味子多糖对化疗性肠道黏膜炎小鼠的保护作用[J]. 中国实验方剂学杂志，2016，22(22)：124-128.
[5] 闫绍悦，林树乾，傅剑，等. 五味子提取液抑菌活性研究[J]. 中国实验方剂学杂志，2014，20(10)：142-146.
[6] 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): 1118-1140.
[7] 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.
[8] 胡彦武，刘凯，闫梦彤，等. 五味子藤茎提取物抗大鼠肝纤维化作用及机制探讨[J]. 中国实验方剂学杂志，2016，22(17)：122-125.
[9] 柯华香，李化，苏建春，等. 南北五味子中木脂素类成分含量的比较[J]. 中国实验方剂学杂志，2015，21(17)：40-43.
[10] 王志明，刘久石，郭耀杰，等. 五味子果实不同部位中木脂素成分的分布规律[J]. 中国实验方剂学杂志，2015，21(18)：35-39.
[11] 慕芳英，金美花，刘仁俊. 五味子果实、藤茎及果柄的成分分析[J]. 延边大学医学学报，2005，28(1)：28-30.
[12] 史琳，何晓霞，潘英，等. 五味子果柄化学成分研究[J]. 中药材，2009，32(7)：1054-1056.
[13] LIU X H, ZHAO D B, YANG C R, et al. New sesquiterpenoids from *Hedychium yunnanense* Gagnep [J]. Chin Chem Lett, 2000, 11(11): 1009-1012.
[14] Sung T V, Steffan B, Steglich W, et al. Sesquiterpenoids from the roots of *Homalomena aromatica* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(10): 3515-3520.
[15] Yoshikawa M, Yamaguchi S, Matsuda H, et al. Crude drugs from aquatic plants. Ⅳ. On the constituents of *Alismatis* rhizome (2). Stereostructures of bioactive

sesquiterpenes, alismol, alismoxide, orientalols A, B, and C, from Chinese *Alismatis* rhizome [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(9): 1813-1816.

[16] Nguyen T H T, Nguyen K T P, Pudhom K, et al. Structure elucidation of four new megastigmanes from *Sonneratia ovata* Backe [J]. Magn Reson Chem, 2014, 52(12): 795-802.

[17] Ali M S, Saleem M, Akhtar F, et al. Three p-cymene derivatives from *Zataria multiflora* [J]. Phytochemistry, 1999, 52(4): 685-688.

[18] 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): 728-734.

[19] Schievano E, D′ Ambrosio M, Mazzaretto I, et al. Identification of wine aroma precursors in *Moscato giallo* grape juice: A nuclear magnetic resonance and liquid chromatography-mass pectrometry tandem study [J]. Talanta, 2013, 116: 841-851.

[20] Asakawa Y, Matsuda R, Tori M, et al. Preparation of biologically active substances and animal and microbial metabolites from menthols, cineoles and kauranes [J]. Phytochemistry, 1988, 27(12): 3861-3869.

[21] Ito A, Yasumoto K, Kasai R, et al. A sterol with an unusual side chain from *Anoectochilus koshunensis* [J]. Phytochemistry, 1994, 36(6): 1465-1467.

[22] 赵利琴. 南五味子属萜类成分及其生物活性[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(3): 756-758.

[23] 赵利琴. 五味子属萜类成分及其生物活性[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 228-230.

[24] 周杰文, 杜金龙, 侯宪峰, 等. 翼梗五味子藤茎倍半萜类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(16): 3049-3054.

[25] 李洪梅. 两种五味子属药用植物的化学成分和生物活性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.

[26] 江雪清, 干正洋, 晏晨, 等. 黔产五香血藤化学成分的研究(Ⅱ)[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(16): 67-70.

[27] 姜醒, 孙琦, 朱景鑫, 等. 异型南五味子根茎中倍半萜类化学成分及其细胞毒活性[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(9): 46-50.

[责任编辑　顾雪竹]