

2), 110.5 (C-3), 181.3 (C-4), 161.6 (C-5), 99.0 (C-6), 164.5 (C-7), 94.4 (C-8), 157.8 (C-9), 104.9 (C-10)。以上数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定化合物 9 为 5, 7-二羟基色原酮。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 68-69.

[2] (魏) 吴普. 神农本草经[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1963: 18.

[3] 谢明, 杨爽爽, 王亮亮, 等. 中药车前子的研究进展[J]. 黑龙江医药, 2015, 28(3): 474-476.

[4] 万茵. 车前子多糖、黄酮和苯乙醇苷类的纯化、结构解析及其活性功能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007.

[5] Masafumi K, Masao K. Studies on the constituents of *Swertia japonica* Makino II. On the structures of new glycosides[J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(1): 48-51.

[6] Makoto I, Kenjiro R, Jiro Y, et al. Identification of six phenylpropanoids from garlic skin as major antioxidants[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(25): 7313-7317.

[7] Salama M M, Ezzat S M, Sleem A A. A new hepatoprotective flavone glycoside from the flowers of *Onopordum alexandrinum* growing in Egypt[J]. *Z Naturforsch C*, 2011, 66(5-6): 251-259.

[8] Junior G M V, Sousa C M M, Cavalheiro A J, et al. Phenolic derivatives from fruits of *Dipteryx lacunifera* Ducke and evaluation of their antiradical activities[J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(11): 2159-2167.

[9] Tai B H, Cuong N M, Huong T T, et al. Chrysoeriol isolated from the leaves of *Eurya ciliata* stimulates proliferation and differentiation of osteoblastic MC<sub>3</sub>T<sub>3</sub>-E<sub>1</sub> cells[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2009, 11(9): 817-823.

[10] Trujillo M, Gallardo E, Madrona A, et al. Synthesis and antioxidant activity of nitrohydroxytyrosol and its acyl derivatives[J]. *J Agr Food Chem*, 2014, 62(42): 10297-10303.

[11] 厉博文, 张冬, 杨岚, 等. 紫萁贯众化学成分探究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(9): 1214-1216, 1213.

[12] 张妮, 魏孝义, 林立东. 罗汉果叶的化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(1): 96-100.

[13] 王延亮, 短松冷, 张庆英, 等. 岩木瓜茎干的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 45(3): 333-336.

## 北五味子化学成分的研究

胥春霞, 刘嫚, 陈东林, 王建忠\*  
(四川大学华西药学院, 四川成都 610041)

**摘要:** 目的 研究北五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的化学成分。方法 北五味子 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位采用硅胶和重结晶进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为十二烷 (1)、棕榈酸 (2)、花生酸 (3)、β-谷甾醇 (4)、白桦脂酸 (5)、五味子甲素 (6)、五味子乙素 (7)、五味子丙素 (8)、戈米辛 B (9)、五味子酯甲 (10)。结论 化合物 1 和 5 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 北五味子; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1      文献标志码: A      文章编号: 1001-1528(2017)03-0547-04  
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.03.022

## Chemical constituents from *Schisandra chinensis*

XU Chun-xia, LIU Man, CHEN Dong-lin, WANG Jian-zhong\*  
(West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

**ABSTRACT: AIM** To study the chemical constituents from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. . **METHODS** The ethyl acetate fraction of 95% ethanol extract of *S. chinensis* was isolated and purified by silica column and

收稿日期: 2016-04-12

作者简介: 胥春霞 (1989—), 女, 硕士生, 从事天然活性成分研究。Tel: 18382288409, E-mail: 1064184354@qq.com

\* 通信作者: 王建忠 (1969—), 男, 副教授, 从事天然药物及传统中药活性成分研究。E-mail: jzhwang@scu.edu.cn

recrystallization, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Ten compounds were isolated and identified as dodecane (**1**), palmitic acid (**2**), arachidic acid (**3**),  $\beta$ -sitosterol (**4**), betulinic acid (**5**), deoxyschisandrin (**6**),  $\gamma$ -schisandrin (**7**), schisandrin C (**8**), gomisin B (**9**), schisantherin A (**10**). **CONCLUSION** Compounds **1** and **5** are isolated from this plant for the first time.

**KEY WORDS:** *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.; chemical constituents; isolation and identification

北五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 为五味子科五味子属植物, 主要分布在黑龙江、辽宁、河北、山西等地, 在《神农本草经》中被列为上品, 具有收敛固涩、益气生津、补肾宁心等作用, 可用于久咳虚喘、久泻不止、津伤口渴等症。该植物含有多种化学成分, 如木脂素、三萜、有机酸、挥发油等, 具有兴奋呼吸、调节血压、增强视力、改善智力、抗疲劳等功效, 还有较好的肝脏保护及抗癌作用<sup>[1-8]</sup>。

本实验采用硅胶、重结晶等方法, 从北五味子95%乙醇提取物的乙酸乙酯部位中分离得到了10个化合物, 并通过理化性质和波谱数据, 分别鉴定为十二烷(**1**)、十六烷酸(**2**)、二十烷酸(**3**)、 $\beta$ -谷甾醇(**4**)、白桦脂酸(**5**)、五味子甲素(**6**)、五味子乙素(**7**)、五味子丙素(**8**)、戈米辛B(**9**)、五味子酯甲(**10**)。其中, 化合物**1**和**5**为首次从该植物中分得。

## 1 仪器和药材

Varian Unity Inova 核磁共振仪(400、600 MHz, 德国 Bruker 公司); Q-TOF Premier 质谱仪(美国 Waters 公司); 柱层析硅胶(青岛鼎康硅胶有限公司); 薄层层析硅胶(300~400目, 青岛海浪硅胶干燥厂)。所用试剂均为分析纯(成都恒信化学试剂有限公司); 薄层板(自制)。北五味子购自河北保定, 经四川大学华西药学院王建忠副教授鉴定为五味子科五味子属植物北五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill., 标本(编号2014-07-20)保存于天然药物研究室。

## 2 提取分离

取北五味子粗粉50 kg, 95%乙醇回流提取3次, 每次1 h, 浓缩, 得浸膏5 kg, 加水悬浮, 环己烷、乙酸乙酯、乙酸乙酯-甲醇(8:2)依次萃取, 得到环己烷部分1 kg、乙酸乙酯部分3 kg、乙酸乙酯-甲醇部分700 g。乙酸乙酯部分(1.4 kg)用100~200目硅胶拌样上柱, 石油醚-乙酸乙酯(10:0~0:10)梯度洗脱, 减压浓缩, TLC检测合并, 得到7个流份(Fr.1~Fr.7)。Fr.1和Fr.4

经硅胶柱(200~300目)反复分离, 重结晶纯化, 得到化合物**1**(1.5 g)、**2**(1 g)、**3**(17 mg)、**4**(5 g)、**5**(15 mg)、**6**(237 mg)、**7**(3 g)、**8**(700 mg)、**9**(500 mg)、**10**(140 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物**1**: 白色膏状物(甲醇), 分子式 $C_{12}H_{26}$ , ESI-MS  $m/z$ : 171  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 0.85 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz,  $-CH_3$ ), 0.88 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz,  $-CH_3$ ), 1.25~1.70 (20H, m, H-2~11)。以上数据与文献[9]报道基本一致, 结合质谱数据, 鉴定为十二烷。

化合物**2**: 白色蜡状固体, 分子式 $C_{16}H_{32}O_2$ , ESI-MS  $m/z$ : 279  $[M + Na]^+$ , 295  $[M + K]^+$ , 255  $[M - H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz)  $\delta$ : 0.88 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-16), 1.26~1.34 (24H, m, H-4~15), 1.63 (2H, quintet,  $J = 7.2$  Hz, H-3), 2.35 (2H, t,  $J = 7.8$  Hz, H-2)。以上数据与文献[10]报道基本一致, 结合质谱数据, 鉴定为棕榈酸。

化合物**3**: 白色颗粒状固体, 分子式 $C_{20}H_{40}O_2$ , ESI-MS  $m/z$ : 335  $[M + Na]^+$ , 311  $[M - H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 0.88 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-20), 1.25~1.30 (32H, m, H-4~19), 1.63 (2H, quintet,  $J = 7.2$  Hz, H-3), 2.35 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-2)。以上数据与文献[11]报道基本一致, 结合质谱数据, 鉴定为花生酸。

化合物**4**: 白色针晶(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 0.68 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-26), 0.83 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-27), 0.85 (3H, overlap, H-29), 0.93 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-21), 1.01 (3H, s, H-19), 3.53 (1H, m, H-3), 5.36 (1H, d, H-6)。以上数据与文献[12]报道基本一致。以不同溶剂系统进行TLC展开, 硫酸-乙醇(10%) 105℃下加热处理, 其 $R_f$ 值和显色(紫

红)情况均与 $\beta$ -谷甾醇对照品一致,故鉴定为 $\beta$ -谷甾醇。

化合物**5**:白色果冻状结晶(甲醇),分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ ,ESI-MS  $m/z$ : 455  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3 + CD_3OD$ , 400 MHz)  $\delta$ : 4.72 (1H, s, H-29a), 4.59 (1H, s, H-29b), 3.16 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-3), 3.01 (1H, m, H-19), 1.69 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-26), 0.83 (3H, s, H-24), 0.75 (3H, s, H-25)。<sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3 + CD_3OD$ , 150 MHz)  $\delta$ : 38.5 (C-1), 26.6 (C-2), 78.4 (C-3), 38.5 (C-4), 55.1 (C-5), 17.9 (C-6), 34.0 (C-7), 40.3 (C-8), 50.2 (C-9), 36.8 (C-10), 20.6 (C-11), 25.2 (C-12), 37.9 (C-13), 42.1 (C-14), 30.2 (C-15), 31.9 (C-16), 55.9 (C-17), 46.7 (C-18), 48.9 (C-19), 150.4 (C-20), 29.3 (C-21), 36.8 (C-22), 27.5 (C-23), 14.9 (C-24), 15.7 (C-25), 15.5 (C-26), 14.3 (C-27), 178.8 (C-28), 109.1 (C-29), 18.8 (C-30)。以上数据与文献[13-14]报道基本一致,故鉴定为白桦脂酸。

化合物**6**:白色方晶(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.54 (1H, s, H-4), 6.55 (1H, s, H-11), 2.04 (1H, d,  $J = 13.2$  Hz, H-6 $\beta$ ), 2.28 (1H, dd,  $J = 13.2, 9.6$  Hz, H-6 $\alpha$ ), 2.51 (1H, dd,  $J = 13.6, 1.6$  Hz, H-9 $\beta$ ), 2.58 (1H, dd,  $J = 13.6, 7.6$  Hz, H-9 $\alpha$ ), 1.82 (1H, m, H-7), 1.91 (1H, m, H-8), 1.01 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 0.75 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 3.58 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.59 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[15]报道基本一致。以不同溶剂系统进行TLC展开,在紫外灯(254 nm)下有暗斑,其 $R_f$ 值与五味子甲素对照品一致,故鉴定为五味子甲素。

化合物**7**:白色晶体(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.55 (1H, s, H-4), 6.48 (1H, s, H-11), 2.03 (1H, d,  $J = 13.2$  Hz, H-6 $\beta$ ), 2.22 (1H, dd,  $J = 13.2, 9.6$  Hz, H-6 $\alpha$ ), 2.50 (1H, dd,  $J = 13.6, 2.0$  Hz, H-9 $\beta$ ), 2.57 (1H, dd,  $J = 13.6, 7.2$  Hz, H-9 $\alpha$ ), 1.79 (1H, m, H-8), 1.89 (1H, m, H-7), 0.96 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 0.73 (3H,

d,  $J = 7.2$  Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 5.95 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.82 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.54 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[16]报道基本一致。以不同溶剂系统进行TLC展开,在紫外灯(254 nm)下有暗斑,其 $R_f$ 值与五味子乙素对照品一致,故鉴定为五味子乙素。

化合物**8**:白色晶体(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.48 (1H, s, H-4), 6.48 (1H, s, H-11), 2.42 (1H, dd,  $J = 13.6, 1.6$  Hz, H-6 $\beta$ ), 2.53 (1H, dd,  $J = 13.6, 7.2$  Hz, H-6 $\alpha$ ), 1.98 (1H, d,  $J = 13.2$  Hz, H-9 $\beta$ ), 2.24 (1H, dd,  $J = 13.2, 9.6$  Hz, H-9 $\alpha$ ), 1.77 (1H, m, H-7), 1.86 (1H, m, H-8), 0.95 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 0.71 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 3.82 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 5.93 ~ 5.96 (4H, m, -OCH<sub>2</sub>O $\times 2$ )。以上数据与文献[17]报道基本一致。以不同溶剂系统进行TLC展开,在紫外灯(254 nm)下有暗斑,其 $R_f$ 值与五味子丙素对照品一致,故鉴定为五味子丙素。

化合物**9**:白色针晶(甲醇),分子式 $C_{28}H_{34}O_9$ ,ESI-MS  $m/z$ : 537  $[M + Na]^+$ , 553  $[M + K]^+$ , 549  $[M + Cl]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz)  $\delta$ : 6.77 (1H, s, H-4), 6.46 (1H, s, H-11), 5.61 (1H, s, H-6 $\alpha$ ), 2.12 (2H, d,  $J = 14.0$  Hz, H-9 $\beta$ ), 2.27 (1H, dd,  $J = 14.0, 10.0$  Hz, H-9 $\alpha$ ), 1.94 (1H, m, H-8), 1.33 (3H, s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.12 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 1.53 (1H, brs, 7-OH), 5.99 (1H, m, H-3'), 1.85 (3H, dd,  $J = 6.8, 1.6$  Hz, H-5'), 1.39 (3H, t,  $J = 1.6$  Hz, H-4'), 5.87 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, -OCH<sub>2</sub>O), 5.89 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, -OCH<sub>2</sub>O), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.73 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.56 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ , 150 MHz)  $\delta$ : 152.0 (C-1), 141.7 (C-2), 151.8 (C-3), 109.8 (C-4), 130.6 (C-5), 84.4 (C-6), 72.2 (C-7), 42.4 (C-8), 36.4 (C-9), 135.1 (C-10), 102.6 (C-11), 148.7 (C-12), 134.2 (C-13), 140.5 (C-14), 122.2 (C-15), 121.1 (C-16), 18.9 (C-17), 28.1 (C-18), 100.5 (-OCH<sub>2</sub>O), 165.8 (C-1'), 127.0 (C-2'), 139.9 (C-3'), 15.6 (C-4'), 19.7 (C-5'), 55.8 (3-

OCH<sub>3</sub>), 58.9 (14-OCH<sub>3</sub>), 60.6 (1-OCH<sub>3</sub>), 60.8 (2-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [16, 18] 报道基本一致, 结合质谱数据, 故鉴定为戈米辛 B。

化合物 10: 白色针晶 (甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) δ: 6.82 (1H, s, H-4), 6.56 (1H, s, H-11), 5.81 (1H, s, H-6 $\alpha$ ), 5.64 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, -OCH<sub>2</sub>O), 5.78 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, -OCH<sub>2</sub>O), 3.94 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.56 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.30 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.13 (1H, m, H-8), 2.21 (1H, d, *J* = 14.0 Hz, H-9 $\beta$ ), 2.35 (1H, dd, *J* = 14.0, 10.0 Hz, H-9 $\alpha$ ), 1.38 (3H, s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.17 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 7.30 ~ 7.53 (5H, m, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)。以上数据与文献 [19] 报道基本一致。以不同溶剂系统进行 TLC 展开, 在紫外灯 (254 nm) 下有暗斑, 其 *R<sub>f</sub>* 值与五味子酯甲对照品一致, 故鉴定为五味子酯甲。

#### 参考文献:

[1] 许利嘉, 刘海涛, 彭 勇, 等. 五味子科药用植物亲缘学初探[J]. 植物分类学报, 2008, 46(5): 692-723.  
[2] 程振玉, 杨英杰. 北五味子化学成分系统研究[J]. 吉林化工学院学报, 2013, 30(5): 36-38.  
[3] 戴好富, 谭宁华, 周 俊, 等. 北五味子挥发性化学成分研究[J]. 中草药, 2005, 36(9): 1309-1310.  
[4] 陈业高, 秦国伟, 谢毓元. 五味子科植物木脂素成分生物活性研究进展[J]. 中药材, 2001, 24(1): 62-64.  
[5] 李 斌. 北五味子三萜类化合物分离纯化、结构鉴定及抗肝癌活性研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2011.

[6] 黄晓东, 任 旷. 五味子木脂素成分结构及类型研究进展[J]. 中国中医药, 2009, 7(12): 165.  
[7] 杜庆波. 中药五味子的化学成分研究新进展[J]. 河套学院学报, 2015, 12(2): 92-95.  
[8] 赵洪海, 王晓蕾, 张可兴, 等. 五味子的现代药理作用研究进展[J]. 中医药信息, 2010, 27(4): 123-125.  
[9] Xu X, Cheng D P, Pei W. Iron-catalyzed homocoupling of bromide compounds[J]. *J Org Chem*, 2006, 71(17): 6637-6639.  
[10] 罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(17): 1296-1298.  
[11] 梁 志. 亚麻根和白芍的化学成分研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2006.  
[12] 罗晓茹, 李 彬, 年进兴, 等. 空心莲子草的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2007, 42(15): 1138-1140.  
[13] 刘凤兰. 酸枣仁化学成分与枣仁安神液中药现代化研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2006.  
[14] Seung-Jung Shin, Chan-EI Park, Nam-In Baek, et al. Betulinic and oleanolic acids isolated from *Forsythia suspensa* Vahl inhibit urease activity of *Helicobacter pylori*[J]. *Biotechnol Bioproc E*, 2009, 14(2): 140-145.  
[15] Gnabre J, Unlu I, Chang T C, et al. Isolation of lignans from *Schisandra chinensis* with anti-proliferative activity in human colorectal carcinoma: Structure-activity relationships [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878(28): 2693-2700.  
[16] Iwata H, Tezuka Y, Kadota S, et al. Identification and characterization of potent CYP3A4 inhibitors in *Schisandra* fruit extract [J]. *Drug Metab Dispos*, 2004, 32(12): 1351-1358.  
[17] 陈业高, 秦国伟, 谢毓元. 满山香化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(10): 694-696.  
[18] 宋振玉. 中草药现代研究: 第1卷[M]. 北京: 北京医科大学中国协和医科大学联合出版社, 1995: 353-364.  
[19] 金银萍, 焉 石, 郑培和, 等. 五味子根化学成分研究[J]. 特产研究, 2011, 33(3): 56-57.