

五味子藤茎中木脂素类化合物的杀虫活性成分研究

刘俊霞¹, 窦凤鸣¹, 王英平^{2*}¹吉林农业科技学院, 吉林 132101; ²中国农业科学院特产研究所, 长春 130112

摘要:利用系统溶剂提取法、溶剂分步萃取法、硅胶柱色谱、制备薄层色谱、半制备色谱、高效液相色谱, 以及重结晶等分离纯化手段, 从五味子(*Schisandra chinensis*)藤茎的 90% 乙醇提取物分离得到了 13 个化合物, 通过理化常数、化学方法及波谱数据等分析手段, 并结合相关文献对其结构进行鉴定为木脂素类化合物, 发现为 Gomisin D、Schisantherin B、Schisanhenol、Gomisin J、Gomisin N、Gomisin G、Schisandrin B、Schisandrin C、(+)-anwulignan、Schisantherin A、Deoxyschisandrin、Schisandrol A 和 Gomisin A。采用虫体浸渍法研究了这些木脂素类化合物对桃蚜(*Myzus persicae* Sulzer)和小菜蛾(*Plutella xylostella* Linnaeus)的胃毒活性。结果表明, 在 2g/L 浓度下, Schisandrol A(五味子醇甲)处理桃蚜 48 h 杀虫效果达到了 82.1%。处理小菜蛾 72 h, Schisandrin B(五味子乙素)的杀虫效果为 100%。后续试验中测定了 Schisandrin B 对小菜蛾的 LC₅₀ 值为 586.22 mg/L, 显著低于毒死蜱的杀虫效果 211.16 mg/L。Schisandrol A 在 72 h 对桃蚜的 LC₅₀ 值为 295.62 mg/L, 显著低于植物源农药藜芦碱 35.29 mg/L 的杀虫效果。

关键词:五味子; 木脂素; 杀虫活性

中图分类号: S482.3+9

文献标识码: A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2017.7.023

Insecticidal Components of Lignans in Stems of *Schisandra chinensis*LIU Jun-xia¹, DOU Feng-ming¹, WANG Ying-ping^{2*}¹Jilin Agricultural Science and Technology College, Jilin 132101, China; ²Institute of Special Wild Economic Animal and Plant Science, CAAS, Changchun 130112, China

Abstract: Gomisin D, schisantherin B, schisanhenol, gomisin J, gomisin N, gomisin G, schisandrin B, schisandrin C, (+)-anwulignan, schisantherin A, deoxyschisandrin, schisandrol A and gomisin A were isolated from stems of *Schisandra chinensis* by silica gel chromatography, high performance liquid chromatography (HPLC). Insecticidal activities of lignans in stems of *S. chinensis* against *Myzus persicae* and *Plutella xylostella* were determined by worm impregnation method. The results showed that insecticidal effect of schisandrol A against *M. persicae* at 48 h was 82.1% at the concentration of 2g/L. Insecticidal effect of schisandrin B against *P. xylostella* at 72 h was 100%. LC₅₀ value of schisandrin B against *P. xylostella* was 586.22 mg/L, significantly lower than the insecticidal effect of chlorpyrifos (211.16 mg/L). The LC₅₀ value of schisandrol A against *M. persicae* at 72 h was 295.62 mg/L, significantly lower than the insecticidal effect of veratrine with 35.29 mg/L.

Key words: *Schisandra chinensis*; lignans; insecticidal activity

五味子 [*Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill] 产于黑龙江、吉林、辽宁、内蒙古、河北、山西、宁夏、甘肃、山东等。生长于海拔 1200 ~ 1700 m 的沟谷、溪旁、山坡。也分布于朝鲜和日本^[1-4]。以果实入药, 其作为常用中药具有悠久的历史, 药用价值较高, 对人体具有镇静、催眠、肺虚久咳、盗汗自汗、益肾固精、调节免疫、抗疲劳之功效^[5]。五味子的主要有

效成分为木脂素类成分。

由于五味子的抗肿瘤^[6]、抗 HIV^[7] 等新的药理活性的发现以及人类不合理的开发利用, 致使五味子的可利用资源越来越少, 五味子价格不断攀升, 直接导致了以五味子为原料的产品价格大幅度上涨, 影响了产品的销售与推广, 也间接影响了五味子新产品的研发, 而如果能用功效成分相近的五味子藤茎替代部分五味子进行加工, 则不再受采收期的限制, 从而能够充分利用北五味子资源, 变废为宝。为此, 利用现代色谱分离和波谱鉴定等手段, 对北五味子藤茎中分离的进行了化学成分研究, 从中分离并

收稿日期: 2016-09-02 接受日期: 2017-04-17

基金项目: 吉林省重点科技攻关项目(20140204068YY); 吉林农业科技学院青年基金(2016Q10)

* 通信作者 Tel: 86-431-81919806; E-mail: yinpingw2015@126.com

鉴定了 13 个木脂素类化合物。为了明确五味子化合物是否有杀虫活性,本文开展了单体化合物对桃蚜(*Myzus persicae* Sulzer)和小菜蛾(*Plutella xylostella* Linnaeus)的毒杀活性和趋避效果的研究,为后续杀虫活性成分的分离鉴定提供依据。

1 材料与仪器

1.1 供试试虫

小菜蛾(*Plutella xylostella* Linnaeus),2006 年采自北京市蔬菜田,在室内用十字花科蔬菜叶片饲养,饲养条件为室温(27 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,湿度为 80%,光照强度为 2000 lux,光照时间为每天 12 h。在室内饲养条件下,用虫龄、体重及生理状况一致的 2 龄初幼虫进行药剂活性筛选试验。

桃蚜(*Myzus persicae* Sulzer),采自北京市海淀区田间,转接到温室种植的甘蓝植株上饲养繁殖,待大量繁殖后进行药剂活性筛选试验。

1.2 供试材料

五味子藤茎于 2012 年 4 月采自吉林左家中国农业科学院特产研究所药用植物资源圃,经中国农业科学院特产研究所许世泉副研究员鉴定为五味子科(Schisandraceae)五味子属(*Schisandra*)五味子[*S. chinensis* (Turcz.) Baill]的藤茎。

1.3 主要试剂

甲醇(MeOH,上海化学试剂公司);乙醇(Ethanol,上海化学试剂公司);丙酮(Actone,上海化学试剂公司);石油醚(P. E.,广州化学试剂二厂 60-90 $^{\circ}\text{C}$);正丁醇(*n*-butanol,广州化学试剂二厂);乙酸乙酯(EtOAc,广州化学试剂二厂);二甲基亚砜(DMSO,无锡市亚泰联合化工有限公司);曲拉通 X-100(化学纯,无锡市展望化工试剂有限公司);毒死蜱 95% 原药(农业部农药检定所提供);藜芦碱 0.5% 水剂(邯郸建华植物农药厂)。

1.4 仪器

101-1 电热恒温鼓风干燥箱,上海路达实验仪器有限公司;SK8200H 超声波清洗仪,上海科导超声仪器有限公司;HH-6 数显恒温水浴锅,常州澳华仪器有限公司;R502B 旋转蒸发器,上海申生科技有限公司;电子天平 MP200A,上海电子天平厂;微量点滴器(1.0.067 μL),中国农业科学院植物保护研究所。WRX-4 型显微熔点仪(未校正),上海易测仪器设备有限公司;制备型高效液相色谱仪:Varian 半制备柱:Varian C₁₈-A 10 μm (100 \times 250 mm);Bruker

AV600(600 MHz)超导核磁共振仪,TMS 为内标。

2 实验方法

2.1 化合物提取与分离

2.1.1 提取

五味子干燥藤茎 10 kg,粉碎后用 90% 乙醇回流提取 3 次,每次 3 h,提取液经减压浓缩,得总浸膏(1765 g),将总浸膏加适量水溶解后,分别用石油醚、乙酸乙酯萃取 3 次,减压浓缩得到石油醚部位浸膏(155 g)和乙酸乙酯部位浸膏(240 g)。

2.1.2 分离

石油醚萃取部分(110 g),用丙酮溶解后拌入适量硅胶,于通风橱中风干,以 1.0 kg 硅胶为吸附剂,石油醚湿法装柱(8 cm \times 1 m),干法上样。经过反复硅胶吸附柱色谱,以石油醚/乙酸乙酯溶剂系统进行梯度洗脱,Sephadex LH-20 柱色谱使用二氯甲烷/甲醇溶剂系统进行梯度洗脱,并经反复结晶处是分离得到化合物 7、8、9、11。

乙酸乙酯萃取物(150 g),用二氯甲烷溶解后拌入适量硅胶,于通风橱中风干,以 1.5 kg 硅胶为吸附剂,二氯甲烷湿法装柱(8 cm \times 1 m),干法上样经过反复硅胶吸附柱色谱,以二氯甲烷/甲醇溶剂系统进行梯度洗脱;Sephadex LH-20 柱色谱以氯仿/甲醇、甲醇、甲醇/水系统梯度洗脱;聚酰胺柱色谱以二氯甲烷/甲醇、甲醇/水系统洗脱;并经反复重结晶处理得到化合物 1、2、3、4、5、6、10、12、13。

2.2 药剂配制

参照“农药生物活性测定标准操作规范(SOP)”要求,用上述靶标害虫进行化合物的室内普筛活性试验。用万分之一天平称取 20 mg(折百)化合物样品,再用 1 mL 移液枪取 2 mL 二甲基亚砜(DMSO)溶解,获得 1% 母液。将 1% 母液用含有 0.05% 曲拉通 X-100 的水溶液配制成 2 g/L 的测定药液。设不加含药剂的溶液为空白对照。

2.3 活性测定

试验采用载毒叶碟法^[8]。

小菜蛾:将化合物配制成一定浓度的药液后,将打孔器打出的新鲜油菜叶在被测药液中浸渍大约 10 s,取出后自然晾干,然后放入铺有滤纸保湿的培养皿中,并接入 2 龄小菜蛾幼虫,加盖后放入(25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 光照培养箱中。每个药剂处理 40 头左右,重复 3 次。用清水处理作对照,每隔 24 h 检查供试幼虫死亡情况,连续饲喂浸毒叶片 72,72 h 后检查死

亡率。

桃蚜:将化合物配制成一定浓度的药液后,将打孔器打出的新鲜带蚜萝卜叶在药液中浸渍5 s,晾干后记录虫数放入加有保湿滤纸的培养皿中,保鲜膜封口,加盖后放入(25 ± 1) °C光照培养箱中。每个药剂处理30头以上,重复3次。用清水处理作对照,每隔24 h检查供试幼虫死亡情况,连续饲喂浸毒叶片48,48 h后检查死亡率。

2.4 数据处理

死亡判断标准为:轻触虫体,不能正常爬行个体视为死亡。

校正死亡率(%) = (样品死亡率-空白对照死亡率)/(1-空白对照死亡率) × 100,空白对照死亡率小于5%可不必校正,大于20%为无效试验。

所获数据用平均数±标准误来表示。采用 Abbott 公式计算校正死亡率,采用 Microsoft office excel 统计函数求出毒杀中浓度 LC₅₀。

3 结果与分析

3.1 五味子藤茎活性成分的理化数据及结构鉴定

化合物 1 无色针晶, mp. 190 ~ 192 °C, $[\alpha]_D^{18} = -47.4^\circ$ ($c = 0.263$, CHCl₃), Libermann-Burchard 反应阳性。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.80 (1H, s, H-4), 6.48 (1H, s, H-11), 6.01 (1H, s, H-28α), 5.92 (1H, s, H-28β), 5.73 (1H, s, H-6), 3.93 (1H, s, H-27), 3.84 (1H, s, H-26), 3.57 (1H, s, H-25), 2.40 (1H, dd, $J = 14.0, 8.3$ Hz, H-9α), 2.02 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-9β), 1.78 (1H, m, H-8), 1.30 (3H, s, H-23), 1.23 (3H, s, H-24), 1.15 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H, H-18), 1.05 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H, H-17)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 151.97 (C-1), 142.39 (C-2), 152.14 (C-3), 110.68 (C-4), 130.11 (C-5), 87.47 (C-6), 72.04 (C-7), 43.89 (C-8), 35.96 (C-9), 136.32 (C-10), 102.60 (C-11), 148.45 (C-12), 137.13 (C-13), 138.33 (C-14), 121.31 (C-15), 122.50 (C-16), 18.91 (C-18), 27.51 (C-17), 177.60 (C-19), 74.84 (C-20), 37.76 (C-21), 72.86 (C-22), 24.70 (C-23), 11.27 (C-24), 60.70 (C-25), 60.73 (C-26), 55.98 (C-27), 101.10 (C-28)。上述波谱数据与文献^[9]报道的 Gomisins D 的波谱数据基本一致。故将化合物的结构确定为 Gomisins D。

化合物 2 无色针状结晶(甲醇), 熔点 88 ~ 89

°C, $[\alpha]_D^{21} = -37.4^\circ$ ($c = 1.00$, CHCl₃), Libermann-Burchard 反应阳性;¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6.75 (1H, s, H-4), 6.45 (1H, s, H-11), 5.98 (1H, dd, $J = 14.2, 7.0$ Hz, H-21), 5.88 (2H, d, $J = 11.7$ Hz, -CH₂O-), 3.91 (3-OMe), 3.90 (2-OMe), 3.73 (14-OMe), 3.56 (1-OMe), 2.29 (1H, dd, $J = 14.0, 9.8$ Hz, H-9α), 2.14 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-9β), 1.94 (1H, m, H-8), 1.85 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-22), 1.39 (3H, s, H-18), 1.34 (3H, s, H-23), 1.26 (1H, s, 7-OH), 1.13 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-17)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 165.73 (C-19), 152.10 (C-3), 151.90 (C-1), 148.73 (C-12), 141.73 (C-2), 140.51 (C-14), 139.90 (C-21), 135.14 (C-10), 134.24 (C-13), 130.56 (C-5), 127.07 (C-20), 122.26 (C-15), 121.16 (C-16), 109.75 (C-4), 102.65 (C-11), 100.52 (-OCH₂O-), 84.43 (C-6), 72.19 (C-7), 60.82 (2-OCH₃), 60.61 (1-OCH₃), 59.02 (14-OCH₃), 55.86 (3-OCH₃), 42.42 (C-8), 36.42 (C-9), 28.11 (C-17), 19.72 (C-22), 18.90 (C-18), 15.65 (C-23)。上述波谱数据与文献^[10]报道的 Schisantherin B 的波谱数据基本一致。推定化合物为 Schisantherin B。

化合物 3 无色块状晶体, mp. 122 ~ 123 °C, $[\alpha]_D^{23} = 64^\circ$ ($c = 1.00$, CHCl₃), Libermann-Burchard 反应阳性;¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.55 (1H, s, H-11), 6.35 (1H, s, H-4), 5.71 (1H, s, 1-OH), 3.92 (1H, s, OCH₃), 3.90 (1H, s, OCH₃), 3.89 (1H, s, OCH₃), 3.88 (1H, s, OCH₃), 2.59 (1H, dd, $J = 13.6, 7.4$ Hz, H-9), 2.49 (1H, d, $J = 13.4$ Hz, H-9), 2.29 (1H, dd, $J = 13.1, 9.6$ Hz, H-6), 2.07 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-6), 1.90 (1H, m, H-8), 1.80 (1H, m, H-7), 1.00 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-18), 0.76 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-17)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 151.23 (C-1), 139.56 (C-2), 153.13 (C-3), 107.25 (C-4), 139.56 (C-5), 39.16 (C-9), 33.69 (C-8), 40.82 (C-7), 35.71 (C-6), 134.25 (C-10), 107.77 (C-11), 150.51 (C-12), 133.84 (C-13), 146.76 (C-14), 116.91 (C-15), 121.15 (C-16), 12.74 (C-17), 21.72 (C-18), 61.07 (1, 2-OCH₃), 60.95 (13-OCH₃), 55.90 (3-OCH₃), 55.82 (12-OCH₃)。以上波谱数据与文献^[10]报道的 Schisanhenol 的数据对照,二者基本一致。因此,确定化合物的结构为五味子酚 Schisanhenol。

化合物 4 无色针晶, mp. 148 ~ 149 °C, $[\alpha]_D^{19} = -43.9^0$ ($c = 1.00$, CH_3COCH_3), Libermann-Burchard 反应阳性; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.73 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-18), 0.97 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-17), 1.87 (1H, m, H-7), 1.80 (1H, m, H-8), 2.02 (1H, d, $J = 13.1$ Hz, H-9 β), 2.24 (1H, dd, $J = 13.1, 9.5$ Hz, H-9 α), 2.47 (1H, d, $J = 13.3$ Hz, H-6 β), 2.58 (1H, dd, $J = 13.5, 7.4$ Hz, H-6 α), 3.93 (3H, s, -OCH₃ × 2), 3.52 (6H, s, -OCH₃ × 2), 6.63 (2H, s, H-4, H-11)。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.32 (C-14), 148.69 (C-1), 147.50 (C-3, C-12), 140.19 (C-10), 137.64 (C-13), 137.36 (C-2), 134.86 (C-5), 122.43 (C-16), 121.40 (C-15), 113.10 (C-14), 110.03 (C-11), 40.93 (C-7), 38.83 (C-9), 35.20 (C-6), 33.73 (C-8), 21.72 (C-17), 12.53, (C-18), 60.99 (1, 14-OCH₃), 60.04 (2, 13-OCH₃)。以上波谱数据与文献^[9]报道的 Gomisin J 的数据对照, 二者基本一致。化合物的结构可确定为 Gomisin J。

化合物 5 无色晶体(甲醇), mp. 105 ~ 107 °C, $[\alpha]_D^{23} = 84.7^0$ ($c = 2.17$, CHCl_3), Libermann-Burchard 反应阳性; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.55 (1H, s, H-4), 6.48 (1H, s, H-11), 5.94 (3H, s, -OCH₂O-), 3.89 (3H, d, $J = 2.6$ Hz, -OCH₃), 3.88 (3H, s, -OCH₃), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 3.54 (3H, s, -OCH₃), 2.60 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6 α), 2.50 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6 β), 2.23 (1H, dd, $J = 13.2, 9.5$ Hz, H-9 α), 2.02 (1H, d, $J = 13.1$ Hz, H-9 β), 1.90 (1H, m, H-8), 1.88 (1H, m, H-7), 0.97 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-17), 0.73 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-18)。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.54 (C-1), 140.02 (C-2), 151.61 (C-3), 110.60 (C-4), 134.07 (C-5), 35.49 (C-6), 40.69 (C-7), 33.53 (C-8), 39.10 (C-9), 137.80 (C-10), 102.93 (C-11), 148.63 (C-12), 134.53 (C-13), 141.06 (C-14), 121.32 (C-15), 123.27 (C-16), 21.53 (C-17), 12.81 (C-18), 100.70 (-OCH₂O-), 60.52 (1-OMe), 60.98 (14-OMe), 59.61 (2-OMe), 55.86 (3-OMe)。以上波谱数据与文献^[11]报道的 Gomisin N 的数据对照, 二者基本一致。化合物的结构可确定为 Gomisin N。

化合物 6 无色针晶, mp. 97 ~ 98 °C, $[\alpha]_D^{19} =$

-126^0 ($c = 0.43$, CHCl_3), Libermann-Burchard 反应阳性; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.77 (1H, s, H-4), 6.69 (1H, s, H-11), 5.88 (1H, s, H-6), 2.10 (1H, d, H-8), 2.46 (1H, dd, $J = 14.0, 10.1$ Hz, H-9 α), 2.28 (d, $J = 14.0$ Hz, 2H, H-9 β), 1.34 (3H, s, H-18), 1.20 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-18), 3.98 (3H, s, 12-OCH₃), 3.81 (3H, s, 1-OCH₃), 3.40 (3H, s, 13-OCH₃), 3.15 (3H, s, 14-OCH₃), 6.00 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, -OCH₂O-), 6.01 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, -OCH₂O-), 7.37 (d, $J = 7.4$ Hz, H-2', H-6'), 7.46 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-4')。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.68 (C-1), 137.12 (C-2), 148.08 (C-3), 107.25 (C-4), 128.10 (C-5), 84.34 (C-6), 72.44 (C-7), 42.18 (C-8), 36.75 (C-9), 136.49 (C-10), 106.14 (C-11), 153.25 (C-12), 139.86 (C-13), 150.73 (C-14), 122.25 (C-15), 121.82 (C-16), 18.94 (C-17), 28.25 (C-18), 101.38 (-OCH₂O-), 59.86 (1-OCH₃), 56.06 (12-OCH₃), 60.11 (13-OCH₃), 59.72 (14-OCH₃), 164.50 (-CO), 133.20 (C-1'), 129.49 (C-4'), 129.24 (C-2', C-6'), 128.73 (C-3', C-5')。其 $^1\text{H NMR}$ 及 $^{13}\text{C NMR}$ 数据与文献^[12]一致, 化合物结构可确定为 Gomisin G。

化合物 7 白色针晶, mp. 126 ~ 128 °C (甲醇), $[\alpha]_D^{24} = -0^0$ ($c = 0.43$, CHCl_3), Libermann-Burchard 反应阳性; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.55 (1H, s, H-4), 6.48 (1H, s, H-11), 3.89 (3H, s, 3-OMe), 3.88 (6H, s, 2-OMe), 3.82 (3H, s, 14-OMe), 3.54 (6H, s, 1-OMe), 2.58 (1H, dd, $J = 13.6, 7.2$ Hz, H-6 α), 2.51 (1H, dd, $J = 13.6, 2.1$ Hz, H-6 β), 2.22 (1H, dd, $J = 13.9, 9.5$ Hz, H-9 α), 2.01 (1H, br d, $J = 13.1$ Hz, H-9 β), 1.89 (1H, m, H-8), 1.82 (1H, s, H-7), 0.96 (1H, m, H-17), 0.73 (1H, m, H-18)。以上波谱数据与文献^[9]报道的乙素的数据对照, 二者基本一致。推定化合物 **14** 为 Schisandrin B。

化合物 8 白色针晶, mp. 119 ~ 121 °C (甲醇), $[\alpha]_D^{18} = +70^0$ ($c = 0.43$, CHCl_3), Libermann-Burchard 反应阳性; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.48 (2H, d, $J = 2.5$ Hz), 5.96 (2H, m, -OCH₂O-), 5.93 (2H, m, -OCH₂O-), 3.83 (3H, s, 14-OMe), 3.82 (3H, s, 1-OMe), 2.53 (1H, dd, $J = 13.6, 7.3$ Hz, H-6 α), 2.45 (1H, dd, $J = 13.6, 1.8$ Hz, H-6 β), 2.24

(1H, dd, $J = 13.3, 9.5$ Hz, H-9 α), 2.00 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-9 β), 1.78 (1H, s, H-7), 1.63 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-8), 0.96 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-17), 0.73 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, H-18)。以上波谱数据与文献^[13]报道的五味子丙素的数据对照,二者基本一致。推定化合物**15**为 Schisandrin C。

化合物 9 白色晶体, mp. 70 ~ 71 °C, $[\alpha]_D^{18} = 4.0^\circ$ ($c = 14.43$, CHCl₃)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.82 (1H, d, $J = 7.9$ Hz), 6.71 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 6.65 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.63 (1H, m), 6.61 (1H, d, $J = 1.6$ Hz), 6.59 (1H, m), 5.90 (1H, d, $J = 2$ Hz, OCH₂O), 5.89 (1H, d, $J = 2$ Hz, OCH₂O), 3.84 (3H, s, OCH₃), 2.70 (2H, dd, $J = 5.0, 13.6$ Hz, H-1), 2.28 (1H, dd, $J = 9.2, 13.6$ Hz, H-4), 2.25 (1H, dd, $J = 9.4, 13.7$ Hz, H-4), 1.75-1.69 (2H, m, H-2, H-3), 0.83 (3H, d, $J = 6.6$ Hz), 0.82 (3H, d, $J = 6.6$ Hz)。其¹H NMR 数据与文献^[14]一致,化合物结构可确定为 (+)-anwulignan。

化合物 10 白色无定形粉末, mp. 115 ~ 116 °C (甲醇), $[\alpha]_D^{24} = -28.2^\circ$ ($c = 0.28$, MeOH), Libermann-Burchard 反应阳性; ¹H NMR (400 MHz, Pyr) δ : 7.49 (3H, dd, $J = 17.9, 7.7$ Hz, -OBen), 7.30 (2H, dd, $J = 18.9, 10.9$ Hz, -OBen), 6.82 (1H, s, H-4), 6.56 (1H, s, H-11), 5.82 (2H, s, H-6), 5.77 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, -OCH₂O-), 5.64 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, -OCH₂O-), 3.92 (3H, s, -OMe), 3.88 (3H, s, -OMe), 3.57 (3H, s, -OMe), 3.30 (3H, s, -OMe), 2.35 (1H, dd, $J = 14.0, 9.9$ Hz, H-9 α), 2.22 (1H, d, $J = 13.9$ Hz, H-9 β), 1.53 (1H, s, 7-OH), 1.18 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-17), 1.38 (1H, s, H-18)。其¹H NMR 数据与文献^[15]一致,化合物结构可确定为 Schisantherin A。

化合物 11 白色针晶, mp. 116 ~ 118 °C (甲醇)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.54 (1H, s, H-4), 6.53 (1H, s, H-11), 3.90 (3H, s, 2-OMe), 3.88 (6H, s, 13, 3-OMe), 3.87 (3H, s, 12-OMe), 3.59 (6H, s, 1, 14-OMe), 2.59 (1H, dd, $J = 13.6, 7.3$ Hz, H-6 α), 2.49 (1H, dd, $J = 13.5, 1.6$ Hz, H-6 β), 2.28 (1H, dd, $J = 13.2, 9.6$ Hz, H-9 α), 2.05 (1H, br d, $J = 13.1$ Hz, H-9 β), 1.91 (1H, m, H-8), 1.82 (1H, s, H-7), 0.91 (1H, m, H-17), 0.73 (1H, m, H-

18)。以上波谱数据与文献^[16]报道的五味子甲素的数据对照,二者基本一致。推定化合物为 Deoxy-schisandrins。

化合物 12 无色透明晶体(甲醇), mp. 118 ~ 119 °C, $[\alpha]_D^{22} = +78^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl₃), Libermann-Burchard 反应阳性; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.60 (1H, s, H-4), 6.53 (1H, s, H-11), 3.90 (1H, s, OCH₃), 3.88 (1H, s, -OCH₃), 3.87 (1H, s, -OCH₃ × 2), -3.58 (1H, s, -OCH₃), 3.57 (1H, s, -OCH₃), 2.67 (2H, m, H-6), 2.39 (2H, m, H-9), 1.90 (1H, m, H-7), 1.87 (1H, m, H-8), 1.25 (3H, s, H-17), 0.82 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-18)。其¹H NMR 数据与文献^[17]一致,化合物结构可确定为 Schisandrol A 五味子醇甲。

化合物 13 无色针状结晶(甲醇), mp. 88 ~ 89 °C, $[\alpha]_D^{25} = +67.9^\circ$ ($c = 0.13$, CHCl₃), Libermann-Burchard 反应呈阳性; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.82 (1H, s, H-4), 6.61 (1H, s, H-11), 6.03 (2H, d, $J = 4.9$ Hz, -OCH₂O-), 3.99 (3H, s, -OCH₃), 3.93 (3H, s, -OCH₃), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 3.53 (3H, s, -OCH₃), 2.89 (1H, d, $J = 14.2$ Hz, H-6 α), 2.66 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-9 β), 2.46 (1H, d, $J = 13.1$ Hz, H-6 β), 2.43 (1H, m, H-9 α), 1.88 (1H, m, H-8), 1.30 (3H, s, H-17), 0.90 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-18); ¹³C NMR (100MHz, CD₃OD) δ : 153.56 (C-2), 152.92 (C-4), 149.71 (C-14), 142.76 (C-12), 141.77 (C-3), 136.84 (C-13), 135.37 (C-10), 134.69 (C-16), 125.16 (C-5), 124.02 (C-11), 112.85 (C-1), 107.40 (C-15), 102.51 (-OCH₂O-), 73.68 (C-7), 61.69 (1-OCH₃), 61.29 (14-OCH₃), 60.26 (2-OCH₃), 56.72 (3-OCH₃), 42.84 (C-8), 42.47 (C-6), 35.80 (C-9), 30.43 (C-17), 16.57 (C-18)。以上波谱数据与文献^[17]报道的五味子醇乙的数据对照,二者基本一致。因此,确定化合物的结构为 Gomisins A。

3.2 单体化合物对桃蚜的杀虫活性测定结果

提取物对桃蚜的测定结果见表1。

从表1中结果看,在2 g/L的测定浓度下,处理桃蚜48 h, Schisandrol A 杀虫效果达到了82.1%。

3.3 单体化合物对小菜蛾的杀虫活性测定结果

单体化合物对小菜蛾的测定结果见表2。

表 1 单体化合物对桃蚜的杀虫活性 (48 h, $n=3$)Table 1 Monomeric compound on insecticidal activities of *M. persicae* (48 h, $n=3$)

序号 No.	提取物名称 Extract name	死亡数 Death number	校正死亡率 Corrected mortality (%)
1	Gomisin D	2.0	0
2	Schisantherin B	5.0	4.3 ± 1.83j
3	Schisanhenol	16.3	35.1 ± 1.46c
4	Gomisin J	20.2	51.4 ± 1.21b
5	Gomisin N	10.0	18.0 ± 1.44e
6	Gomisin G	3.4	0
7	Schisandrin B	13.3	27.1 ± 1.66d
8	Schisandrin C	6.9	9.4 ± 2.10e
9	(+)-anwulignan	13.3	27.1 ± 1.55d
10	Schisantherin A	10.0	18.0 ± 1.52e
11	Deoxyschisandrin	6.9	9.4 ± 1.47h
12	Schisandrol A	32.9	82.1 ± 1.88a
13	Gomisin A	6.0	7.0 ± 0.95i
14	CK	3.5	

注:表中同列数据后小写字母相同的表示经方差分析(DMRT)差异不显著($P>0.05$),字母不同者表示差异显著($P<0.05$);表中各提取物所用浓度为2 g/L,以下各表均相同。

Note: Same lowercase letters within the same column indicated no significant difference ($P>0.05$), different lowercase letters indicated significant difference ($P<0.05$); The concentration of each extract was 2 g/L. Same as below.

表 2 单体化合物对小菜蛾的杀虫活性 (72 h, $n=3$)Table 2 Monomeric compound on insecticidal activities of *P. xylostella* (72 h, $n=3$)

序号 No.	提取物名称 Extract name	死亡数 Death number	校正死亡率 Corrected mortality (%)
1	Gomisin D	12.0	31.0 ± 1.24
2	Schisantherin B	16.8	36.7 ± 2.01
3	Schisanhenol	4.4	0.7 ± 1.23
4	Gomisin J	6.7	7.2 ± 1.58
5	Gomisin N	27.7	65.6 ± 1.65
6	Gomisin G	10.9	16.9 ± 1.42
7	Schisandrin B	40.0	100.0 ± 1.07
8	Schisandrin C	18.8	42.3 ± 1.48
9	(+)-anwulignan	2.9	0
10	Schisantherin A	5.7	3.8 ± 1.00
11	Deoxyschisandrin	2.1	0
12	Schisandrol A	9.4	14.7 ± 1.29
13	Gomisin A	0	0
14	CK	4.2	

从表2中结果看,在2 g/L的测定浓度下,处理小菜蛾72 h, Schisandrin B的杀虫效果为100%。

3.4 Schisandrin B 对小菜蛾杀虫活性测定结果
Schisandrin B 对小菜蛾的测定结果见表3。

表3 Schisandrin B 对小菜蛾的杀虫活性(72 h)

Table 3 Insecticidal activities of schisandrin B against *P. xylostella* (72 h)

药剂 Sample	浓度 Concentration (mg/L)	总虫数 <i>P. xylostella</i> number	死亡数 Death number	b ± SE	LC ₅₀ 及95%置信限 LC ₅₀ & 90 confidence interval (mg/L)
Schisandrin B	0	30	0	1.88 ± 0.25	586.22 (393.37 ~ 1409.37)
	10	30	1		
	50	30	3		
	200	30	6		
	500	30	15		
	2000	29	26		
毒死蜱 Chlorpyrifos	0	40	0	1.88 ± 0.23	211.16 (142.30 ~ 313.33)
	50	40	5		
	100	40	11		
	250	40	21		
	500	40	31		
	1000	40	36		

从表3中结果看, Schisandrin B(五味子乙素)对小菜蛾的 LC₅₀ 值为 586.22 mg/L, 低于毒死蜱的杀虫效果(二者 LC₅₀ 值的 95% 置信限不重叠)。

3.5 Schisandrol A 对桃蚜的杀虫活性测定结果

Schisandrol A 对桃蚜的测定结果见表4。

表4 Schisandrol A 对桃蚜的杀虫活性(72 h)

Table 4 Insecticidal activities of schisandrol A against *M. persicae* (72 h)

药剂 Sample	浓度 Concentration (mg/L)	总虫数 <i>P. xylostella</i> number	死亡数 Death number	b ± SE	LC ₅₀ 及95%置信限 LC ₅₀ & 90 confidence interval (mg/L)
Schisandrol A	0	148	9	1.51 ± 0.19	295.62 (187.14 ~ 1017.29)
	10	200	21		
	50	350	87		
	200	239	92		
	500	231	119		
	1000	323	264		
	2000	313	298		
	2000	313	298		
藜芦碱 Veratrine	0	116	8	2.690.19	35.29 (29.60 ~ 42.09)
	6.25	121	11		
	12.5	123	21		
	25	121	46		
	50	117	82		
	100	122	103		

从表4中结果看, Schisandrol A(五味子醇甲)在72 h对桃蚜的 LC₅₀ 值为 295.62 mg/L, 低于植物源农药藜芦碱的杀虫效果(二者 LC₅₀ 值的 95% 置信限不重叠)。

4 讨论

五味子藤茎中存在多种木脂素类化合物, 并且木脂素类化合物的化学结构类型也有多种。根据骨

架类型可分五大类:联苯环辛烯类、螺苯吡啶喃型联苯环辛烯类、芳基四氢萘类、二芳基丁烷类、四氢吡喃类;此外,五味子科植物还含有少量苯吡啶喃类木脂素,二芳基丁内酯类木脂素,断联木脂素。本文从五味子藤茎所分离纯化 13 个联苯环烯类木脂素化合物,采用载毒叶碟法,进行杀虫活性的初步筛选,该方法简单易操作,直接可以体现植物单体化合物对桃蚜和小菜蛾的毒杀作用,但是会产生触杀作用的误差。由于时间的关系,只进行这 13 联苯联苯环烯类木脂素化合物对桃蚜和小菜蛾的初步杀虫活性测定,有关于具体的活性物质和作用机理还有待于进一步深入研究。由于试验在室内进行,环境条件相对封闭,试验结果有一定的局限性,因此,还需要进一步进行田间实验。

参考文献

- 1 Lin Q. Taxonomic notes on the genus *Schisandra* Michx. *Acta Phytotaxonom Sin*, 2000, 38:532-550.
- 2 Lin Q. Taxonomic notes on some species of *Kadsura* (Schisandraceae). *Bull Botan Res*, 2002, 22:399-411.
- 3 Lin Q, Yang ZR. A preliminary revision of taxonomic system of *Schisandra* (Schisandraceae). *Bull Botan Res*, 2007, 27(1):6-15.
- 4 Yang ZR (杨志荣). Systematics of Schisandraceae. Beijing: The Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences (中国科学院植物研究所), PhD. 2006.
- 5 State Administration of Tradition Chinese Medicine of the People's Republic of China. Chinese Herbal Medicine. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999. 902-911.
- 6 Min HY, Park EJ, Hong JY, et al. Antiproliferative effects of dibenzocyclooctadiene lignans isolated from *Schisandra chinensis* in human cancer cells. *Bioorg Med Chem Lett*, 2008, 18:523-526.
- 7 Li W (李伟), Yi X (易翔), Xiao PG (肖培根), et al. 3D-QSAR study of schizandrins for anti-HIV using comparative molecular similarity indices analysis. *Acta Chim Sin* (化学学报), 2002, 60:1311-1317.
- 8 Ministry of agriculture of the people's Republic of China. Agriculture Industry Standard of the People's Republic of China (NY/T 1154. 6-2006). Beijing: China Agriculture Press, 2006.
- 9 Chen HY (陈海永), Zhou CX (周长新), Yao W (姚巍), et al. An NMR study of two lignans isolated from *Schisandra chinensis*. *Chin J Magn Reson* (波谱学杂志), 2005, 22(1):43-54.
- 10 Xu D (徐丹), Zhou Y (周英), Mu SZ (穆淑珍). Isolation and identification of chemical constituents from *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils. *J Mountain Agric Biol* (山地农业生物学报), 2011, 30:174-176.
- 11 Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I, et al. The constituents of *Schizandra chinensis* baill. the structures of two new lignans, gomisin N and tigloylgomisin P. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26:3257-3260.
- 12 Wang LW (王丽薇). Studies on the chemical constituents in the fruit of *Schisandra chinensis*. *J Hangzhou Teacher Coll, Nat Sci* (杭州师范学院学报, 自科版), 2007, 6:363-365.
- 13 Tan R, Li LN, Fang QC. Studies on the chemical constituents of *Kadsura longipedunculata*; isolation and structure elucidation of five new lignans. *Planta Med*, 1984, 50:414-417.
- 14 Liu JS (刘嘉森), Huang MF (黄梅芬). The Isolation and structure of (+)-anwulignan. *Chin J Organ Chem* (有机化学), 1988, 8:227.
- 15 Li L (李磊). Studies on the constituents of *Schisandra pubescens* Hemsl. Chongqing: Southwest University (西南大学), MSc. 2008.
- 16 Yang YN (杨锐南). Study on chemical compounds of the active fraction extracted from the fruit of *Schisandra chinensis* Baill. Beijing: Peking Union Medical College (中国医学科学院北京协和医学院), MSc. 2011.
- 17 Zhang N (张娜), Hu D (胡荻), Yang JY (杨静玉), et al. Studies on chemical constituents of leaf of *Schisandra chinensis* and inhibitory effect of schizandrins on activation of microglia induced by LPS. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 2010, 2:110-115.
- 18 Taguchi H, Ikeya Y. The constituents of *Schizandra chinensis* baill. I. the structures of gomisin A, B and C. *Chem Pharm Bull*, 1975, 23:3296-3298.