

铁箍散化学成分的研究

靳美娜, 唐生安, 段宏泉*

天津医科大学 药学院 基础医学研究中心, 天津 300070

摘要 目的: 研究土家族药用植物铁箍散 *Schisandra propinqua* var. *sinensis* 根茎的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、制备高效液相色谱等方法分离化合物, 根据理化性质和波谱解析鉴定各化合物的结构。结果: 从铁箍散中分离鉴定了2个倍半萜(化合物1、2)和4个木脂素(化合物3~6), 分别为泽泻醇(alismol, 1)、匙叶桉油烯醇(ent-spathulenol, 2)、五味子酯 I (schisantherin I, 3)、五味子酯 F (schisantherin F, 4)、propinquanin A (5)、propinquanin D (6)。结论: 化合物1~4为首次从该植物中分离得到。

关键词 铁箍散; 倍半萜; 木脂素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-6376 (2010) 02-0129-03

Studies on chemical constituents from *Schisandra propinqua* var. *sinensis*

JIN Mei-na, TANG Sheng-an, DUAN Hong-quan*

School of Pharmaceutical Sciences, Research Center of Basic Medical Sciences, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China

Abstract **Objective:** To study the chemical constituents from *Schisandra propinqua* var. *sinensis*. **Methods:** The chemical constituents were isolated by repeated column chromatography (Toyopearl HW-40C and HPLC) and their structures were elucidated on the basis of physico-chemical properties and spectroscopic features. **Results:** From the petroleum ether extract of the material, two sesquiterpene (compounds 1 and 2) and four lignan (compound 3-6) were isolated. Their structures were identified as: alismol (1), ent-spathulenol (2), schisantherin I (3), schisantherin F (4), propinquanin A (5), and propinquanin D (6). **Conclusion:** Compounds 1-4 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Schisandra propinqua* (Wall.) Baill. var. *sinensis* Oliv.; sesquiterpene; lignan

五味子科植物五味子属铁箍散 *Schisandra propinqua* (Wall.) Baill. var. *sinensis* Oliv.是我国特有的药用植物, 在我国分布广泛(甘、陕、豫、鄂、滇、川、黔、桂等地均有分布), 资源丰富, 民间常用来治疗风湿麻木、神经衰弱、跌打损伤、风湿骨痛、月经不调、外伤出血、疮疖肿痛、胃痛及脉管炎等疾病。铁箍散的主要成分为木脂素类和三萜类化合物^[1-6]。本实验对铁箍散石油醚提取物化学成分研究中, 以各种色谱分离手段, 从石油醚提取物中分离得到6个化合物, 通过波谱解析鉴定各化合物的结构为: 泽泻醇(alismol, 1)、匙叶桉油烯醇(ent-spathulenol, 2)、五味子酯 I (schisantherin I, 3)、五味子酯 F (schisantherin F, 4)、propinquanin A (5)、propinquanin D (6)。化合物1~4为首次从该植物

中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振波谱仪: Bruker AV 300 Instrument (TMS 内标); 质谱仪: JEOL-SX 102 A; 半制备高效液相色谱仪: 日本分光公司(JASCO), PU-2089 (泵), RI-2031 和 UV-2075 (检测器); 制备 HPLC 色谱柱: YMC-Pack ODS-A SH-343-5 (20 mm×250 mm); YMC-Pack SIL-06 (20 mm×250 mm, 5 m); 凝胶柱色谱: Toyopearl HW-40C (Tosoh); 柱色谱和薄层色谱用硅胶均系青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均为分析纯。

铁箍散 *Schisandra propinqua* var. *sinensis* 的根茎于2005年4月采自湖北省建始县, 由中南大学生命科学学院万定荣教授鉴定, 样品标本(D20050105)

收稿日期: 2010-02-23

* 通讯作者 段宏泉 E-mail: duanhq@tjmu.edu.cn

存放在天津医科大学药学院。

2 提取分离

取自然干燥的铁箍散根茎 7 kg, 粉碎后用 95% 的乙醇加热回流提取 3 次, 每次 6 h。提取液减压浓缩, 得浸膏 400 g, 浸膏加水混悬后, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 萃取液浓缩得石油醚提取物 82 g, 醋酸乙酯提取物 31 g, 正丁醇提取物 62 g。

石油醚提取物经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 根据 TLC 检测结果合并相同流分, 然后经凝胶渗透柱色谱 Toyopearl HW-40 (二氯甲烷-甲醇, 2:1) 进一步分离, 制备 HPLC 色谱和制备薄层色谱纯化得化合物 **1** (7.5 mg)、化合物 **2** (6.5 mg)、化合物 **3** (172.7 mg)、化合物 **4** (10.0 mg)、化合物 **5** (12.2 mg)、化合物 **6** (42.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, EI-MS m/z : 223[M]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 5.55 (1H, s, H-6), 0.98 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-12), 1.0 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-13), 1.25 (3H, s, H-14), 4.71, 4.77 (each 1H, br s, H-15); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 153.9 (C-10), 149.8 (C-7), 121.3 (C-6), 106.5 (C-15), 80.7 (C-4), 55.0 (C-1), 47.3 (C-5), 40.3 (C-3), 37.4 (C-11), 37.1 (C-9), 30.0 (C-8), 24.8 (C-2), 24.1 (C-14), 21.4 (C-12), 21.3 (C-13)。以上数据与文献值对照一致^[7], 化合物 **1** 鉴定为泽泻醇 (alismol)。

化合物 **2**: 无色油状物, EI-MS m/z : 223[M]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.45 (1H, dd, $J=11.3, 9.5$ Hz, H-6), 0.73 (1H, ddd, $J=11.1, 9.5, 6.2$ Hz, H-7), 1.05 (3H, s, H-12), 1.04 (3H, s, H-13), 1.28 (3H, s, H-14), 4.67, 4.69 (each 1H, br s, H-15); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 153.4 (C-10), 106.3 (C-15), 81.0 (C-4), 54.4 (C-5), 53.4 (C-1), 41.7 (C-3), 38.9 (C-9), 29.9 (C-6), 27.5 (C-7), 26.7 (C-2), 26.1 (C-14), 24.8 (C-8), 20.3 (C-11), 16.3 (C-12)。以上数据与文献值对照一致^[8-9], 化合物 **2** 鉴定为匙叶桉油烯醇 (ent-spathulenol)。

化合物 **3**: 片状结晶, EI-MS m/z : 652[M]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 6.86 (1H, s, H-4), 6.76 (1H, s, H-11), 6.04 (1H, s, H-6), 5.88 (1H, s, H-9), 2.37 (1H, q, $J=7.2$ Hz, H-8), 1.38 (3H, s, H-18), 1.28 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-17), 3.96, 3.88, 3.60, 3.42, 3.09 (each 3H, s, H-32, 33, 34, 35, 36), 1.81 (2H, m,

H-20), 1.18 (6H, m, H-21, 22, 23), 0.84 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-24), 7.27 (2H, dd, $J=7.7, 7.7$ Hz, H-27, 31), 7.40 (2H, d, $J=7.7$ Hz, H-28, 30), 7.48 (1H, dd, $J=7.7, 7.7$ Hz, H-29); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 171.6 (C-19), 164.9 (C-25), 151.9 (C-3), 151.3 (C-1), 149.8 (C-14), 149.0 (C-12), 141.5 (C-2), 138.9 (C-13), 134.7 (C-10), 133.2 (C-29), 129.5 (C-27, 31), 129.4 (C-26), 129.2 (C-5), 128.1 (C-28, 30), 122.3 (C-16), 120.5 (C-15), 110.8 (C-4), 109.5 (C-11), 84.8 (C-6), 83.2 (C-9), 74.26 (C-7), 60.5, 60.4, 59.9, 59.3, 56.0 (C-32, 33, 34, 35, 36), 43.0 (C-8), 33.7 (C-20), 31.0 (C-22), 28.7 (C-18), 24.1 (C-21), 22.2 (C-23), 17.0 (C-17), 13.7 (C-24)。以上数据与文献值对照一致^[10], 化合物 **3** 鉴定为五味子酯 I (schisantherin I)。

化合物 **4**: 浅黄色粉末, EI-MS m/z : 476[M]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 6.73 (1H, s, H-4), 6.48 (1H, s, H-11), 5.97 (1H, br q, $J=7.2$ Hz, H-21), 4.75 (1H, s, H-9), 2.65 (2H, m, H-6), 2.01 (1H, m, H-7), 1.88 (1H, m, H-8), 1.78 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-22), 1.80 (3H, s, H-23), 1.01 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-17), 1.18 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-18); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 167.1 (C-19), 151.5 (C-3), 150.2 (C-14), 148.8 (C-12), 141.6 (C-1), 139.1 (C-2), 139.0 (C-21), 138.0 (C-13), 134.8 (C-5), 127.2 (C-20), 123.1 (C-16), 118.8 (C-15), 113.1 (C-4), 109.7 (C-11), 82.7 (C-9), 61.2, 60.7, 60.2, 56.0 (C-24, 25, 26, 27), 43.2 (C-8), 39.0 (C-6), 35.3 (C-7), 20.3 (C-17), 20.1 (C-23), 15.5 (C-18), 15.2 (C-22)。以上数据与文献值对照一致^[11], 化合物 **4** 鉴定为五味子酯 F (schisantherin F)。

化合物 **5**: 浅黄色粉末, EI-MS m/z : 630[M]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 6.80 (1H, s, H-4), 6.67 (1H, s, H-11), 5.96 (1H, dd, $J=7.2$ Hz, H-27), 5.87 (1H, s, H-6), 5.80 (1H, s, H-9), 3.94, 3.88, 3.86, 3.64, 3.30 (each 3H, s, H-30, 31, 32, 33, 34), 2.17 (1H, q, $J=7.2$ Hz, H-8), 2.12 (br s, OH-7), 1.81 (2H, m, H-20), 1.61 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-28), 1.52 (3H, s, H-29), 1.30 (3H, s, H-18), 1.26 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-17), 0.83 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-24); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 171.6 (C-19), 166.2 (C-25), 151.9 (C-1), 151.8 (C-3), 150.1 (C-14), 148.8 (C-12), 141.5 (C-2),

138.8(C-13),138.1(C-27),134.8(C-10),129.7(C-5),127.3(C-26),122.2(C-16),120.0(C-15),84.6(C-6),83.3(C-9),74.2(C-7),60.6,60.5,60.4,59.3,56.0(C-30,31,32,33,34),42.8(C-8),33.7(C-20),31.0(C-22),28.7(C-18),24.2(C-21),22.2(C-23),17.0(C-17),14.3(C-28),11.5(C-29)。以上数据与文献值对照一致^[12],化合物**5**鉴定为 propinquin A。

化合物**6**: 无色针晶, EI-MS m/z : 544[M]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 6.87 (1H, s, H-4), 6.45 (1H, s, H-11), 5.97 (1H, dd, $J=6.8$, H-21), 5.82 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 4.75 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-9), 2.04 (1H, m, H-7), 1.93 (1H, m, H-8), 1.81 (3H, s, H-25), 1.80 (3H, s, H-23), 1.77 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-22), 1.11 (3H, d, $J=6.8$ Hz), 0.97 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-17); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 169.9(C-24), 166.3(C-19), 151.7(C-3), 150.5(C-14), 148.9(C-12), 142.4(C-1), 140.6(C-2), 139.4(C-10), 139.5(C-21), 138.1(C-13), 132.7(C-5), 126.9(C-20), 122.9(C-16), 119.1(C-15), 113.4(C-4), 109.4(C-11), 81.3(C-9), 81.3(C-6), 60.9, 60.5, 60.0, 55.9(C-26, 27, 28, 29), 41.1(C-8), 38.2(C-7), 21.5(C-22), 21.0(C-18), 20.2(C-25), 16.5(C-17), 15.4(C-23)。以上数据与文献值对照一致^[12], 化合物**6**鉴定为 propinquin D。

参考文献:

- [1] Li C, He S X, Chen J J, *et al.* Four New Schidanartane-Type Nortriterpenoids from *Schisandra propinqua* var. *propinqua* [J]. *Helv Chim Acta*. 2007, 90: 1399-1405.
- [2] Li J X, Feng H, Chen S B, *et al.* A New Triterpene and Dibenzyocyclooctadiene Lignans from *Schisandra propinqua* (Wall.) Baill [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54 (4): 542-545.
- [3] 许利嘉, 刘海涛, 彭 勇, 等. 铁箍散藤茎化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(5): 521-523.
- [4] 周 英, 杨峻山, 王立为, 等. 铁箍散化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2002, 37(4): 260-261.
- [5] Li J X, Feng H, Chen S B, *et al.* A Cytotoxic Neolignan from *Schisandra propinqua* (Wall.) Baill [J]. *J Integr Plant Biol*, 2006, 48(12): 1493-1497.
- [6] Xiao-Nian L, Jian-Xin P, Xue D, *et al.* Lignans with Anti-HIV Activity from *Schisandra propinqua* var. *sinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72: 133-1141.
- [7] Akajima Y N, Satoh Y, Katsumata M, *et al.* Terpenoids of *Alisma Orientale Rhizome* and the crude drug *Alismatis Rhizoma* [J]. *Pytochemistry*, 1994, 36: 119.
- [8] Inagaki F, Abe A. Analysis of ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance spectra of spathulenol by two-dimensional methods [J]. *J Chem Perkin Trans II*, 1985, 1773-1778.
- [9] Iwabuchi H, Youshikura M, Kamisako W. Studies on sesquiterpenoids of *Panax Binseng* C.A. Meyer. III [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37: 509-510.
- [10] 刘嘉森, 马玉廷. 神农架地区五味子科植物成分的研究 III 五味子酯 G, H 和 I 的分离与结构研究 [J]. 化学学报, 1988, 46: 465-471.
- [11] 刘嘉森, 马玉廷. 神农架地区五味子科植物成分的研究 II 五味子酯 F 的分离与结构研究 [J]. 化学学报, 1988, 46: 460-464.
- [12] Li-Jia X, Feng H, Chen S B, *et al.* New Lignans and Cytotoxic Constituents from *Schisandra propinqua* [J]. *Planta Med*, 2006, 72: 169-174.