

中间五味子化学成分的研究[△]

昆明理工大学环化系(昆明 650091)

李子燕*

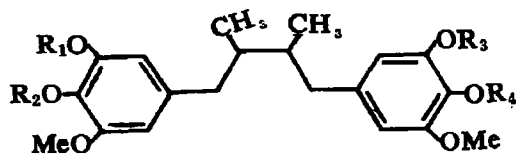
云南大学化学系

李 良 张洪彬

摘 要 从云南民间药用植物中间五味子 *Schisandra propinqua* var. *intermedia* 茎中,分得 3 个木脂素类化合物,即前五味子素(preschisanthrin, **I**),pregomisin(**II**),五味子酚(schisanhenol, **III**)。其中化合物 **I** 为新化合物,其结构经由光谱分析确定。

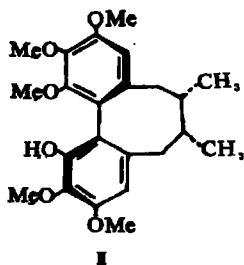
关键词 五味子 木脂素 前五味子素

中间五味子 *Schisandra propinqua* (Wall.) Baill. var. *intermedia* A. C. 又称蛇毒药,为五味子科北五味子属植物。云南民间用于治疗流脑,流感,毒蛇咬伤,骨折等症。据宋万志等调查,本科植物全国约 30 种,其中至少有 19 种在民间供药用^[1]。我国西南地区为该科植物分布中心。本文报道从其茎中分到的 3 个木脂素类成分的分离和结构测定工作,它们的化学结构见图。



I $R_1=R_3=CH_3, R_2=R_4=H$

II $R_1=R_3=H, R_2=R_4=CH_3$



II

图 化合物 **I** ~ **II** 的化学结构式

前五味子素(**I**),分子式 $C_{22}H_{30}O_6$,白色针状结晶, mp 119 ~ 120℃, $[\alpha]_D^{19} = 0$

(MeOH)。IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3405(OH), 1600, 1510 (芳环)提示有芳环及羟基; MS m/z : 390 (M^+), 375 ($M^+ - CH_3$), 359 ($M^+ - OCH_3$), 195, 168, 其中 m/z 195 为对称断裂所得碎片离子峰; 1H NMR δ ppm: 0.82, 1.75, 2.27, 2.71, 3.83, 5.35, 6.33, 只有 7 组质子,表明该化合物具有极高的对称性。与已知化合物 pregomisin(**II**)的 1H NMR 比较,其差别在于苯环上 2 个酚羟基取代位置不同见表。

以上结果表明, **I** 的 4 个芳香质子的 δ 6.33(4H, s)及 4 个甲氧基 δ 3.83(12H, s)完全等性,即苯环上所有取代基完全对称。而 **II** 各有 2 组不等性芳香质子(δ 6.44, 6.28)及 2 组不等性甲氧基(δ 3.86, 3.83)。故化合物 **II** 芳环上取代基不对称。由表及其它光谱数据推定 preschisanthrin 的结构为 **I** 所示。

化合物 **I**, **II** 的结构由所得的光谱数据与文献报道的 pregomisin^[2] 及五味子酚^[3] 数据比较得出。

1 仪器及试剂

熔点用显微熔点测定仪测定(温度计未校正);旋光用 J-20 旋光光谱仪测定;IR 用 Alphacentauri 付里叶红外光谱仪测定; 1H -NMR 用 Bruker AM-400MHz 核磁共振仪测定(TMS 内标);MS 用 GCMS-QP1000 质谱联用仪测定。柱层析硅胶:100~200 目,200

* Address: Li Ziyang, Department of Environmental Chemistry, Kunming University of Science and Technology, Kunming

[△] 云南省应用基础研究基金资助项目。

表 化合物 I 和 II 的 ^1H NMR 数据

化合物	Ar-H	Ar-OH	OCH_3	$\text{C}_{7,10}\text{-H}$	$\text{C}_{8,9}\text{-H}$	CH_3
I	6.33(4H,s)	5.35(2H,brs)	3.83(12H,s)	2.71(2H,m) 2.27(2H,m)	1.75(2H,m)	0.82(6H,d,J=7.0)
II	6.44(2H,s) 6.28(2H,s)	5.80(2H,brs)	3.83(6H,s) 3.86(6H,s)	2.10~2.80 (4H,m)	1.76(2H,m)	0.86(6H,d,J=6.8)

~300 目(青岛海洋化工厂产);HPTLC(山东烟台产高效薄层层析);显色剂用 5%硫酸-乙醇液,其它试剂均为化学纯或分析纯。

2 提取和分离

6kg 蛇毒药茎粗粉(采于云南腾冲),用工业乙醇冷浸,7d 后开始渗漉,收集 8 倍量体积乙醇液减压浓缩,得粗提物 450g,将粗提物悬溶于 H_2O 中,以乙醚反复萃取 6 次,合并醚液并蒸干,得乙醚提取物 105g。将乙醚提取物用 800g 100~200 目硅胶进行柱层析粗分,以苯-乙酸乙酯梯度洗脱,在苯-乙酸乙酯 4:1 部位得 15g 混合物(A 部位)。将 A 部位于 200~300 目硅胶柱以石油醚-乙醚及石油醚-乙酸乙酯系统反复柱层析得 I 520mg, II 105mg, III 720mg。

3 鉴定

化合物 I:白色针晶,mp119~120 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{19}=0$ (MeOH),分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$:3405(OH),1600,1510(Ar-);MS m/z :390(M^+),375,359,195,168; ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 ,ppm) δ :0.82(6H,d,J=7.0,2 $\times$ CH₃),1.75(2H,m, $\text{C}_{8,9}\text{-H}$),2.27(2H,dd,J=13.4/5.0, $\text{C}_{7\beta,10\beta}\text{-H}$),2.71(2H,dd,J=13.4/8.0, $\text{C}_{7\alpha,10\alpha}\text{-H}$),3.83(12H,s,4 $\times$ OCH₃),5.35(2H,brs,Ar-OH $\times$ 2),6.33(4H,s,Ar-H $\times$ 4)。

化合物 II:白色针晶,mp127~130 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}=0$ (MeOH),分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$:

3410(OH),1591,1510(Ar-);MS m/z :390(M^+),222,195,168,167; ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 ,ppm) δ :0.86(6H,d,J=6.8,CH₃ $\times$ 2),1.76(2H,m, $\text{C}_{8,9}\text{-H}$),2.25(2H,dd,J=13.5/5.0, $\text{C}_{7\beta,10\beta}\text{-H}$),2.70(2H,dd,J=13.5/7.8, $\text{C}_{7\alpha,10\alpha}\text{-H}$),3.83(6H,s,OCH₃ $\times$ 2),3.86(6H,s,OCH₃ $\times$ 2),5.80(2H,brs,Ar-OH $\times$ 2),6.28,6.44(各 2H,s,Ar-H $\times$ 4)。以上数据与文献^[2]报道的 pregomisin 完全一致,故 II 的结构得到确定。

化合物 III:白色针晶,mp102~104 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}+59.70$ (c,0.48, CHCl_3),分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$:3395(OH),1600,1500(Ar-),1410,1385;MS m/z :402(M^+),345,235,181,167; ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 ,ppm) δ :0.75(3H,d,J=7.0, $\text{C}_8\text{-CH}_3$),1.01(3H,d,J=6.8, $\text{C}_7\text{-CH}_3$),1.86(2H,m, $\text{C}_{7,8}\text{-H}$),2.12(2H,m, $\text{C}_6\text{-H}$),2.61(2H,m, $\text{C}_9\text{-H}$),3.64(3H,s,OCH₃),3.91,3.93(各 6H,s,OCH₃ $\times$ 4),5.75(1H,brs,Ar-OH),6.40,6.60(各 1H,s,Ar-H $\times$ 2)。以上数据与文献^[3]报道的五味子酚数据相同,故 III 的结构得到确定。

参考文献

- 1 宋万志,等.中草药,1982,13(1):40
- 2 Ikeya, et al. Chem Pharm Bull, 1979, 27(7):1583
- 3 陈延镛,等.药学报,1982,17(11):312

(1994-04-04 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Zhongjianwuweizi

(*Schisandra propinqua* var. *intermedia*)

Li Ziyang, Li Liang, et al

From *Schisandra propinqua* var. *intermedia*, a traditional medicine plant in Yunnan province of China, three lignans were isolated. Two of them were identified as pregomisin(II) and schisanhenol(III). The other one was a new lignan named preschisanthrin(I). Its structure was elucidated by spectroscopic analysis.