

滇藏五味子化学成分的研究

马志荣,刘利辉,梅双喜,赵静峰,李 良*

(云南大学药学院,云南 昆明 650091)

滇藏五味子 *Schisandra neglecta* A. C. Smith 系五味子科五味子属植物,是一种传统中药,用于补虚益气,治疗无名肿痛、蛇咬伤等症^[1]。20世纪70年代发现五味子粉制成的蜜丸治疗肝炎有较好的疗效,对减低肝炎病人的谷丙转氨酶有显著作用,总有效率为84%~97%。后进行了大量的研究,发现五味子的乙醇提取物还有抗HIV活性,并发现具有抗癌活性的三萜成分,许多三萜成分在体外或体内具有抑制胆固醇生物合成的活性^[2]。刘嘉森等^[3]报道了五内脂E和长南酸在体外都对白血病P-388细胞有抑制作用。孙汉董等^[4]对 *nigranoic acid* 进行抗HIV活性的研究。因采样困难至今还未对滇藏五味子的化学成分进行过研究,所以我们对其进行了系统的化学成分研究,从其藤茎乙醇提取物的脂溶性部分,经反复硅胶层析分离得到8个结晶性化合物,根据理化常数测定和光谱分析分别鉴定为:安五酸、胭脂虫酸(coccinic acid), kadsuric acid、麦角甾醇过氧化物、 $2\alpha, 3\alpha$ -dihydroxy-5-stigmast-22-en-4-one, (+) catechin、谷甾醇、胡萝卜苷。

化合物I~III在¹³C NMR中都有30个碳信号且大部分集中在小于 δ 60的高场区,证明化合物为三萜类化合物,在MS中均有 $M^+ - 141$ ($C_8H_3O_2$) 此为分子离子峰失去支链的峰。由此推出其基本骨架为羊毛甾烷型四环三萜。再综合分析它们的MS, ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT,得出其化学结构式。

1 仪器及材料

实验所用硅胶是青岛海洋化工厂所生产的100~200目或200~300目硅胶。TLC采用的是该厂的GF₂₅₄高效硅胶板,其他试剂均为化学纯或分析纯。熔点用显微熔点测定仪测定(温度计未校正);MS用LCMS-QP1000色质联用仪测定;¹H NMR和¹³C NMR用Bruker AM-500 Hz核磁共振仪测定(TMS内标)。

2 提取与分离

滇藏五味子茎粗粉6 kg,采自云南丽江,经云南大学生物系胡志浩教授鉴定为滇藏五味子 *Schisandra neglecta* A. C. Smith,工业乙醇冷浸,7 d后开始渗漉,减压浓缩,得到粗提取物450 g,将粗提取物悬溶于水中,分别用石油醚和乙酸乙酯萃取,分别得120 g和50 g提取物。然后分别用硅胶柱反复层析后得到8个化合物。

3 鉴定

化合物I:无色晶体(甲醇), mp 126℃~128℃, EI-MS m/z : 454 [M^+], 439, [$M - CH_3$], 421 [$M - CH_3 - H_2O$], 313 [$M - C_8H_3O_2$], 248, 235, 175, 107, 95 [基峰], 81, 69。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 6.09 (1H, t, $J=7$ Hz, 环外支链双键 C-24H), 1.99 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.11 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.07 (3H, s), 0.91 (3H, s), 共7个 CH_3 。 ¹³C NMR (CDCl₃, δ) 217.1 (季碳 C-3), 171.5 (季碳 C-26), 147.1 (叔碳 C-24), 138.5 (季碳 C-8), 126.1 (季碳 C-25), 125.6 (季碳 C-9), 52.2, 50.2, 48.4, 47.8, 37.4, 36.1, 35.8, 35.5, 33.4, 32.8, 29.5, 28.1, 26.8, 26.7, 25.8, 22.1, 21.5, 20.7, 20.5, 19.3, 18.1, 14.8。与文献对照确定化合物I为安五酸^[5]。

化合物II:无色晶体(甲醇), mp 126℃~128℃, EI-MS, ¹H NMR, ¹³C NMR数据与文献对照确定化合物II为胭脂虫酸^[6]。

化合物III:无色晶体(甲醇), mp 181℃~182℃, EI-MS, ¹H NMR, ¹³C NMR数据与文献对照确定化合物III为 kadsuric acid^[8]。

化合物IV:无色晶体(甲醇), mp 181.5℃~183℃, EI-MS m/z : 428 [M^+], 396 [基峰, $M - 32$], 363, 337, 303。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 6.51 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6), 6.25 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-7), 5.23 (1H, dd, $J=7.5, 16$ Hz, H-21), 5.15 (1H, dd, $J=8.5, 16$ Hz, H-22), 3.97 (1H, m, H-3)。 ¹³C NMR (CDCl₃) δ 135.4 (C-21), 135.2 (C-6), 132.3 (C-20), 130.7 (C-

* 收稿日期: 2002-05-25

作者简介: 马志荣(1975-),男,云南人,1996年毕业于湖南大学化学系,1999年考入云南大学用化学系攻读天然产物化学研究生,师从李良教授。

* 通讯作者

7), 82.1(C-5), 79.4(C-6), 66.4(C-3), 56.2, 51.7, 51.1, 44.6, 42.8, 39.7, 39.3, 36.9, 34.7, 33.1, 30.1, 28.6, 23.4, 20.9, 20.6, 19.9, 19.6, 18.1, 17.6, 12.9 经查文献确定化合物IV为麦角甾醇过氧化物^[9]。

化合物V: 无色晶体(甲醇), EI-MS m/z : 444 [M^+], 401, 383, 332, 303, 248(基峰), 1H NMR(CDCl₃) δ : 0.69(3H, s), 0.76(3H, s), 0.81(3H, t, J =3.5 Hz), 0.85(3H, d, J =6 Hz), 1.03(3H, d, J =6.5 Hz), 1.26(3H, s), 3.79(1H, d, H-2), 4.06(1H, s, H-3), 5.03(1H, dd, J =8.5, 16 Hz, H-20), 5.15(1H, dd, J =8.5, 16 Hz, H-21) ^{13}C NMR(CDCl₃, δ): 212.1(C-4), 137.9(C-20), 129.6(C-21), 68.4(2C, C-2, 3), 56.8, 55.9, 53.8, 51.2, 50.7, 46.8, 42.8, 42.6, 40.4, 40.2, 39.3, 37.7, 31.8, 29.6, 28.7, 26.3, 25.4, 24.0, 21.2(2C), 18.9, 13.6, 12.2(2C) 与标准品对照确定化合物V为 $\alpha, 3\alpha$ -dihydroxy-5-stigmast-22-en-4-one

化合物VI: 白色晶体(甲醇) 与标准品对照鉴定化合物VI为 β 谷甾醇。

化合物VII: 白色固体, 与标准品对照鉴定化合物VII为胡萝卜苷。

References

- [1] Institutum Botanicum Kunmingense Academiae Sinicae Edita. *Flors Yunaecnica* (云南植物志) [M]. Beijing Science Press, 2000.
- [2] Kunio K. Cholesterol biosynthesis inhibitory activities of novel triterpenoid acids from *Kadsura heteroclita* and *K. longipedunculata* [J]. *Agric Biol Chem*, 1990, 49: 933-997.
- [3] Liu J S, Huang M F. Isolation and structures of schisanlactone E and changnanic acid [J]. *Acta Chem Sin* (化学学报), 1991, 49: 502.
- [4] Sun H D, Qiu S X, Lin L Z, et al. Nigranoic acid, a triterpenoid from *Schisandra sphaerandra* that inhibits HIV-1 reverse transcriptase [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59: 525.
- [5] Zhao J F, Shen B C, Yuan Q M, et al. Survey on triterpenoids from Schisandraceae and their spectroscopic properties [J]. *Nat Pro Res & Dev* (天然产物研究与开发), 2000, 12(6): 101-105.
- [6] Liu J S, Huang M F, Tao Y. Anwuweizonic acid and manwuweizic acid, the putative anticancer active principle of *Schisandra propinqua* [J]. *Can J Chem*, 1988, 66: 414.
- [7] Li L N, Xue H. Triterpenoids from roots and stems of *Kadsura coccinea* [J]. *Planta Med*, 1986, 80: 492.
- [8] Pakrashi S C, Achari B, Majumdar P C. Studies on Indian medicinal plants: Part XXXII-constituents of *Ananas comosus* (Linn.) Merr. leaves [J]. *Indian J Chem*, 1974, 12: 1218.
- [9] Nonaka G, Minami M, Nishioka I. Studies on rhubarb (*Rheirhizoma*) stilbene glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1977, 25(9): 2300-2305.

帮你建个GAP药材基地 富一方百姓为后代留下宝贵财富

名贵药材种植招商

亳州市名贵药材种植研究所(以下简称本所)是一家多年从事中药材科研、开发种植的科研机构,拥有雄厚经济、科研实力和市场开发能力,下设有中国中药材种植GAP研究工作室,是亳州药业总商会的成员企业之一。本所有良好的市场信誉和先进的销售网络,常年大量收购野生和家种药材。

目前,本所受国内数家大型医药生产企业的委托,联建GAP“抗毒一号”杂交太子参和浙江宁波农科院组培的转基因白术苗及脱毒板蓝根、桔梗等十大品种药材生产基地和7000公顷(10万亩)药材生产基地和300公顷(5000亩)药材原种培育基地工程。本所备有项目投资可行性分析报告和各品种栽培技术光盘以供索取。

凡种植面积达30公顷(500亩)以上,我所帮助申办GAP药材基地。

本所现开办中药材GAP, BMA, EM和转基因、脱毒药材现代化种植栽培技术的培训班。另外提供由亳州药业总商会主办的《药业商报》以供药界同仁试阅,每月一期。

欢迎来人来电来药都亳州考察、预订。

招商单位: 亳州市名贵药材种植研究所

邮编: 236183 Http: www.minggui.com.cn

法人代表: 冯学品 联系人: 王海君

电话: 0558-5112008 5322110 5322119

地址: 亳州市药材交易中心二期工程1栋1号

E-mail: mgui@minggui.com.cn

手机: 13705684118

传真: 0558-5112161