

- 558.
- [3] Bagchi A, Oshima Y, Hikino H, Kanshones A and B, a sesquiterpenoids of *Nardostachys chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(4): 1199-1201.
- [4] Itokawa H, Masuyama K, Morita H, et al. Cytotoxic sesquiterpenes from *Nardostachys chinensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(6): 1183-1184.
- [5] Wen Z M, Xu L X. Isolation and elucidation of chemical constituents of Shandanshaoyao Decoction (I) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(6): 406-408.
- [6] Yu D Q, Yang J S. *Analytical Chemistry Manual* (VII) (分析化学手册第七分册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [7] Hiroki T, Sueo H, Sansei N. Lignans from bark of *Frazinus mandshurica* var. *japonica* and *F. japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(11): 4482-4489.
- [8] Cong P Z, Li S Y. *Organic Mass Spectrometry of Natural Products* (天然有机质谱学) [M]. Beijing: China Medicopharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2004.

## 云南清风藤化学成分的研究

邓 贇<sup>1,2</sup>, 李 翔<sup>3</sup>, 吴凤镔<sup>2</sup>

(1. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 610075; 2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041; 3. 四川大学轻纺与食品学院, 四川 成都 610065)

云南清风藤 *Sabia yunnanensis* Franch. 为清风藤科清风藤属藤本植物, 主要分布于云南西北部至中部。昆明民间称之为“老鼠吹箫”, 其根、茎、叶均可入药, 主治风湿瘫痪、皮肤疮毒<sup>[1]</sup>。清风藤科清风藤属植物全世界约有 30 种, 中国有 16 种、5 亚种、2 变种, 主要分布在我国南方。该属植物普遍具有药用价值, 在我国民间入药的达 13 种, 其中 4 种在民间用于肝炎的治疗。该属植物的化学成分研究表明普遍含有三萜类化合物。迄今, 云南清风藤化学成分研究尚未见报道。为探讨云南清风藤抗乙肝病活性, 对其茎叶的化学成分进行了研究, 从其甲醇浸提液的石油醚萃取相中分离得到了 10 个化合物, 分别鉴定为 3-氧- $\Delta^{11,13(18)}$ -齐墩果二烯(I)、二十九烷-10-醇(II)、3-氧- $\Delta^{9(11),12}$ -齐墩果二烯(III)、羽扇豆醇(IV)、3 $\beta$ -羟基- $\Delta^{11,13(18)}$ -齐墩果二烯(V)、 $\beta$ -谷甾醇(VI)、豆甾醇(VII)、3 $\beta$ -羟基- $\Delta^{9(11),12}$ -齐墩果二烯(VIII)、蒲公英烷-3 $\beta$ ,20 $\beta$ -二醇(K)、蒲公英烷-3 $\beta$ ,20 $\alpha$ -二醇(X)。上述化合物均为首次从该植物中得到。

### 1 仪器和材料

核磁共振谱用 Bruker Avance 600 和 Varian Unity Inova-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; EI-MS 用 VG7070E 型质谱仪测定, ESI-MS 用 Finnigan LCQ-DECA 型质谱仪测定; 熔点用 XRC-1 型熔点仪测定, 温度计未校正; MCI-gel CHP-20P 树脂为三菱化工产品。植物样品于 2000

年 4 月采自云南省昆明市嵩明县阿子营乡, 由中国科学院昆明植物所陶国达研究员鉴定, 标本自存。

### 2 提取与分离

云南清风藤茎叶(18 kg)干燥粉碎后用 90% 甲醇水溶液室温浸提 3 次, 每次浸泡 7 d。减压蒸馏除去甲醇水溶液, 得总浸膏 2 150 g。取 1 630 g 总浸膏用 90% 甲醇水溶液溶解, 用石油醚(沸程 60~90 °C)萃取 5 次, 得石油醚部分 320 g。取 60 g 石油醚部分经 MCI 树脂柱分离, 洗脱剂为甲醇-水(5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1), TLC 检查合并分为 3 部分。第一部分进行硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯(30:1, 25:1, 20:1, 15:1)梯度洗脱, 再经柱色谱和重结晶等分离纯化手段得到化合物 I (25 mg)、II (240 mg)、III (130 mg)、IV (135 mg)、V (92 mg)、VI (329 mg)、VII (34 mg)、VIII (23 mg)。第二部分用石油醚-醋酸乙酯(15:1)作洗脱液进行硅胶柱色谱, 分离得到 K (22 mg)、X (12 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 I:  $C_{30}H_{46}O$ , 无色晶体。mp 239~242 °C; ESI-MS  $m/z$ : 423  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 6.42(1H, dd,  $J=10.8, 3.2$  Hz, H-11), 5.50(1H, dd,  $J=10.4, 1.8$  Hz, H-12), 2.60 and 2.47 (each 1H, m, H-2a and 2b), 0.75, 0.75, 0.96, 0.96, 1.01, 1.04, 1.06, 1.10 (8  $\times$  Me);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 38.9 (C-1), 33.9 (C-2), 217.6 (C-3), 47.5 (C-4),

收稿日期: 2005-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30270159)

作者简介: 邓 贇(1975-), 男, 四川省绵阳市人, 2003 年毕业于中国科学院成都生物研究所, 获理学博士, 现为成都中医药大学药学院在站博士后, 主要从事天然药物方面的工作。 Tel: (028)87793093 E-mail: dengyun2000@sohu.com

54.4 (C-5), 19.6 (C-6), 31.6 (C-7), 40.1 (C-8), 53.4 (C-9), 36.4 (C-10), 124.5 (C-11), 126.0 (C-12), 138.7 (C-13), 42.4 (C-14), 35.2 (C-15), 24.4 (C-16), 34.7 (C-17), 133.0 (C-18), 38.7 (C-19), 33.1 (C-20), 36.0 (C-21), 38.0 (C-22), 26.6 (C-23), 20.7 (C-24), 16.2 (C-25), 17.4 (C-26), 20.1 (C-27), 25.3 (C-28), 24.0 (C-29), 32.4 (C-30)。数据与文献报道的 3-氧- $\Delta^{11,13(18)}$ -齐墩果二烯一致<sup>[2]</sup>。

化合物 I:  $C_{29}H_{60}O$ , 白色固体。mp 78~80 °C。EI-MS 数据与文献报道的二十九烷-10-醇一致<sup>[3]</sup>,  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 数据与文献一致<sup>[4]</sup>。

化合物 II:  $C_{30}H_{48}O$ , 无色晶体。ESI-MS  $m/z$ : 423  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.62 (1H, d,  $J=5.6$  Hz, H-11), 5.52 (1H, d,  $J=5.6$  Hz, H-12), 2.55 (2H, m, H-2), 0.87, 0.89, 0.90, 1.00, 1.00, 1.12, 1.17, 1.26 (8  $\times$  Me);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 36.9 (C-1), 34.6 (C-2), 217.8 (C-3), 47.6 (C-4), 51.8 (C-5), 19.9 (C-6), 33.1 (C-7), 41.8 (C-8), 152.4 (C-9), 37.7 (C-10), 117.4 (C-11), 120.5 (C-12), 147.8 (C-13), 42.8 (C-14), 27.2 (C-15), 26.0 (C-16), 32.4 (C-17), 45.6 (C-18), 46.8 (C-19), 31.0 (C-20), 34.5 (C-21), 37.7 (C-22), 26.9 (C-23), 21.3 (C-24), 20.6 (C-25), 20.0 (C-26), 25.3 (C-27), 28.7 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30)。数据与文献报道的 3-氧- $\Delta^{9(11),12}$ -齐墩果二烯一致<sup>[2]</sup>。

化合物 III:  $C_{30}H_{50}O$ , 无色晶体。mp 189~191 °C;  $^1H$ -NMR、 $^{13}C$ -NMR 数据与文献报道的羽扇豆醇一致<sup>[5]</sup>。

化合物 IV:  $C_{30}H_{48}O$ , 无色晶体。ESI-MS  $m/z$ : 425  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 6.39 (1H, dd,  $J=10.6, 3.0$  Hz, H-11), 5.52 (1H, dd,  $J=10.4, 1.6$  Hz, H-12), 3.24 (1H, dd,  $J=11.0, 5.0$  Hz, H-3), 0.71, 0.75, 0.78, 0.89, 0.96, 0.96, 0.99, 1.05 (8  $\times$  Me);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 38.0 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 54.2 (C-5), 18.4 (C-6), 31.9 (C-7), 40.1 (C-8), 54.9 (C-9), 36.7 (C-10), 125.3 (C-11), 125.7 (C-12), 138.0 (C-13), 42.3 (C-14), 35.3 (C-15), 24.4 (C-16), 34.6 (C-17), 133.3 (C-18), 38.9 (C-19), 32.9 (C-20), 36.1 (C-21), 38.0 (C-22), 27.8 (C-23), 15.1 (C-24), 16.6 (C-25), 17.9 (C-26), 20.2 (C-27), 25.4 (C-28), 24.1 (C-29), 32.4 (C-30)。以上数据与文献报道的 3 $\beta$ -羟基- $\Delta^{11,13(18)}$ -齐墩果二烯一致<sup>[2]</sup>。

化合物 V: 无色晶体。mp 139~140 °C。与文献报道的  $\beta$ -谷甾醇的核磁数据相同, 与对照品做 Co-TLC, Rf 相同, 鉴定为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 VI: 无色晶体。mp 167~169 °C。与文献报道的豆甾醇的核磁数据相同, 与对照品做 Co-TLC, Rf 相同, 鉴定为豆甾醇。

化合物 VII:  $C_{30}H_{48}O$ , 无色针晶。ESI-MS  $m/z$ : 425  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.57 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-11), 5.50 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-12), 3.23 (1H, dd,  $J=10.8, 4.8$  Hz, H-3), 0.81, 0.87, 0.88, 0.89, 0.98, 1.02, 1.13, 1.19 (8  $\times$  Me);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 38.7 (C-1), 27.9 (C-2), 78.6 (C-3), 38.9 (C-4), 51.0 (C-5), 18.3 (C-6), 32.1 (C-7), 37.0 (C-8), 154.2 (C-9), 40.6 (C-10), 115.7 (C-11), 120.7 (C-12), 147.1 (C-13), 42.7 (C-14), 25.7 (C-15), 27.2 (C-16), 32.1 (C-17), 45.5 (C-18), 46.9 (C-19), 31.1 (C-20), 34.6 (C-21), 37.1 (C-22), 28.7 (C-23), 15.6 (C-24), 20.1 (C-25), 20.9 (C-26), 25.2 (C-27), 28.2 (C-28), 23.7 (C-29), 33.2 (C-30)。  $^{13}C$ -NMR 数据与文献报道的 3 $\beta$ -羟基- $\Delta^{9(11),12}$ -齐墩果二烯一致<sup>[6]</sup>, 鉴定为 3 $\beta$ -羟基- $\Delta^{9(11),12}$ -齐墩果二烯。

化合物 VIII:  $C_{30}H_{52}O_2$ , 无色晶体。mp 270~272 °C;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.20 (1H, dd,  $J=11.5, 4.7$  Hz, H-3), 1.18 (3H, s, Me-30), 1.06 (3H, d,  $J=6.2$  Hz, Me-29), 1.04 (3H, s, Me-26), 0.97 (3H, s, Me-23), 0.95 (3H, s, Me-27), 0.84 (3H, s, Me-25), 0.83 (3H, s, Me-28), 0.76 (3H, s, Me-24);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 38.8 (C-1), 27.6 (C-2), 79.2 (C-3), 39.0 (C-4), 56.3 (C-5), 18.5 (C-6), 34.7 (C-7), 41.6 (C-8), 49.8 (C-9), 37.1 (C-10), 21.8 (C-11), 29.5 (C-12), 39.2 (C-13), 43.4 (C-14), 26.8 (C-15), 38.4 (C-16), 35.6 (C-17), 47.6 (C-18), 39.0 (C-19), 73.8 (C-20), 35.6 (C-21), 37.9 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 16.3 (C-25), 16.4 (C-26), 14.9 (C-27), 18.0 (C-28), 18.1 (C-29), 30.5 (C-30)。以上数据与文献报道的蒲公英烷-3 $\beta$ , 20 $\beta$ -二醇一致<sup>[7]</sup>。

化合物 IX:  $C_{30}H_{52}O_2$ , 无色晶体。mp 269~272 °C;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.20 (1H, dd,  $J=11.6, 4.7$  Hz, H-3), 1.08 (3H, s, Me-30), 1.06 (3H, d,  $J=6.4$  Hz, Me-29), 1.04 (3H, s, Me-26), 0.97 (3H, s, Me-23), 0.94 (3H, s, Me-27), 0.90 (3H, s, Me-28), 0.84 (3H, s, Me-25), 0.77 (3H, s, Me-24);  $^{13}C$ -NMR

(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 38.8(C-1), 27.6(C-2), 79.2(C-3), 39.0(C-4), 55.3(C-5), 18.6(C-6), 34.6(C-7), 41.4(C-8), 49.6(C-9), 37.1(C-10), 21.6(C-11), 28.7(C-12), 39.0(C-13), 43.2(C-14), 26.7(C-15), 38.5(C-16), 35.8(C-17), 48.1(C-18), 42.1(C-19), 75.5(C-20), 38.0(C-21), 40.4(C-22), 28.2(C-23), 15.6(C-24), 16.2(C-25), 16.3(C-26), 14.9(C-27), 17.6(C-28), 18.6(C-29), 21.5(C-30)。<sup>1</sup>H-NMR数据与文献报道的蒲公英烷-3 $\beta$ ,20 $\alpha$ -二醇数据一致<sup>[8]</sup>,鉴定为蒲公英醇-3 $\beta$ ,20 $\alpha$ -二醇。

#### References:

- [1] Editorial Board of Traditional Chinese Medicine Dictionary. *Traditional Chinese Medicine Dictionary* (中药辞海) [M]. Vol. 1. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1993.
- [2] Yuan X, Wang G L, Gong F J. Studies on triterpenoid con-

- stituents isolated from the roots of *Sabia schumanniana* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1994, 36(2): 153-158.
- [3] Fan Z T, Jiang S P, Cheng J R. Studies on chemical constituents of *Crocydalis pubescens* [J]. *Sci Technol Tibet* (西藏科技), 2002(8): 63-64.
- [4] Zhang W, Lou H X, Li G Y, et al. Studies on chemical constituents of *Entodon okamurae* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(7): 581-583.
- [5] Li M X, Zhang C Z, Li C. Studies on chemical constituents of *Caesalpinia decapetala* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2002, 25(11): 794-795.
- [6] Mahato S B, Kundu A P. <sup>13</sup>C-NMR Spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [7] Susunaga G S, Siani A C, Pizzolatti M G, et al. Triterpenes from the resin of *Protium heptaphyllum* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72: 709-711.
- [8] Anjaneyulu V, Prasad K H, Ravi K, et al. Triterpenoids from *Mangifera indica* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(10): 2359-2367.

## 北五味子化学成分的研究

官艳丽<sup>1</sup>, 曹 沛<sup>1</sup>, 郝开北<sup>2</sup>, 廖 循<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

北五味子是五味子属植物北五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的干燥成熟果实。与南五味子(华中五味子 *S. sphenanthera* Rehd. et Wils.) 一道作为五味子药材使用, 本草将其列为上品, 有益气、明目等功效, 中医作为收敛和滋补强壮剂使用已有悠久历史。现代药理研究表明五味子有增加中枢神经兴奋, 增强人体精神、体力和心血管系统张力及心脏收缩力, 降低病毒性肝炎患者血清谷丙氨酶等活性<sup>[1]</sup>。五味子的化学成分研究比较深入, 已报道的有木脂素、三萜、倍半萜、有机酸、挥发油和多糖等成分<sup>[1,2]</sup>。为了探寻可作为药检标准的特征化合物和发现新活性成分, 对产自辽宁省的北五味子果实的化学成分进行了研究, 共分离纯化出 11 个化合物, 分别鉴定为: 五味子丙素(I)、戈米辛 N(II a)、 $\gamma$ -五味子素(II b)、去氧五味子素(III)、 $\beta$ -谷甾醇(IV)、五味子素(V)、戈米辛 K<sub>3</sub>(VI)、戈米辛 B(VII)、3-羟甲基-2-糠醛(VIII)、丁二酸(IX)和 2-羟基丁二酸(X)。其中 7 个为联苯环辛烯类木脂素, 另外还有 1 个甾体、1 个杂环化合物和 2 个小分子有机酸。

### 1 仪器及材料

熔点用 XRC-1 型熔点仪测定, 温度计未校正; 质谱用 Finnigen LCQ<sup>DECA</sup> 型质谱仪; 核磁共振用 Bruker Avance-600 型核磁共振仪测定, TMS 为内标;  $[\alpha]_D$  用 PE-341 polarimeter 型旋光仪测定; 正相薄层色谱(GF<sub>254</sub>)和柱色谱硅胶(160~200, 200~300 目)均为青岛海洋化工厂产品; 反相薄层色谱(R<sub>P</sub>-18F<sub>254</sub>)为 Merck 公司产品, ODS(Cosmosil 75 C<sub>18</sub>-OPN)为 Nacalai Tesque 公司产品。单晶衍射试验: Simens P4 四圆衍射仪以  $\omega$  扫描方法在  $1.85^\circ < \theta < 27.00^\circ$  内收集数据, 试验温度 297 K。C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, M=400.45, 正交晶系, P2(1)2(1)2(1),  $a=0.8755(4)$  nm,  $b=1.0964(4)$  nm,  $c=2.1986(9)$  nm,  $V=211.04(16)$  nm<sup>3</sup>,  $z=4$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha)=0.090$  mm<sup>-1</sup>。共采集 2 884 个衍射点, 其中通过 2 627 个独立衍射点  $[I > 2\sigma(I)]$ ,  $R_{\text{int}}=0.0174$  获得的  $R_1, \omega R_2$  可靠因子和 GOF 值分别是 0.041 8, 0.091 5, 0.833。差值 Fourier 法合成中, 电子密度波动范围为 0.129 到 -0.131 e. nm<sup>-3</sup>。通过直接法得结构, 并由

收稿日期: 2005-04-21

作者简介: 官艳丽(1978-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为药物化学。

\* 通讯作者 廖 循 E-mail: liaoxun@cib.ac.cn