

(CDCl₃) δ : 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).¹H-NMR 数据与文献报道的蒲公英烷-3 β , 20 α -二醇数据一致^[8], 鉴定为蒲公英醇-3 β , 20 α -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. ¹³C-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¹, 曹 沛¹, 郝开北², 廖 循^{1*}

(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^[1]。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^[1,2]。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)、 γ -五味子素(II b)、去氧五味子素(III)、 β -谷甾醇(IV)、五味子素(V)、戈米辛 K₃(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^{DECA} 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(GF₂₅₄)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_P-18F₂₅₄)为 Merck 公司产品, ODS(Cosmosil 75 C₁₈-OPN)为 Nacalai Tesque 公司产品。单晶衍射试验: Simens P4 四圆衍射仪以 ω 扫描方法在 $1.85^\circ < \theta < 27.00^\circ$ 内收集数据, 试验温度 297 K。C₂₃H₂₈O₆, 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, $V=211.04(16)$ nm³, $z=4$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=0.090$ mm⁻¹。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⁻³。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

SHELXS-97 修正。样品购自成都中药材市场,由中国科学院成都生物研究所赵佐成研究员鉴定。

2 提取与分离

北五味子果实粗粉 3.1 kg 用 85% 乙醇回流(80 °C)提取 3 次,每次 3 h,提取液合并后经减压浓缩得浸膏 590 g,将其分散于水中,依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取,石油醚萃取部分有 160 g,醋酸乙酯和正丁醇萃取物经 TLC 检测成分相互交叉,将其合并得极性部分 200 g。石油醚部分以硅胶柱色谱反复分离,分别以石油醚-醋酸乙酯、石油醚-丙酮-氯仿体系梯度洗脱,得到化合物 I (20 mg)、II (II a + II b, 7.5 g)、III (1.5 g)、IV (50 mg)、V (6.0 g)。极性部分用石油醚-丙酮体系进行硅胶柱色谱,分段收集,不同部分采用石油醚-丙酮、石油醚-丙酮-氯仿、氯仿-丙酮和甲醇-水体系经过多次正相、反相硅胶柱色谱分离得到化合物 VI (300 mg)、VII (250 mg)、VIII (120 mg)、IX (10 mg) 和 X (6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I; 白色粉末,ESI-MS m/z : 385 [M + H]⁺; ¹³C-NMR(CDCl₃) 数据见表 1,与文献报道的五味子丙素(wuweizisu C)一致^[2]。

化合物 II a 和 II b 为同分异构体,差别只是立体构型的不同。硅胶柱色谱未能将其分开,多种溶剂体系展开的硅胶 TLC 检测均为一个点。但该混合物在正己烷中结晶可得到少量单晶 II a, [α]_D²⁵ -103 (c 0.24, CHCl₃), ESI-MS m/z : 401 [M + H]⁺; ¹³C-NMR(CDCl₃) 数据见表 1。以上数据与文献报道的(-)戈米辛 N(gomisin N)相符^[2,3]。由 X 射线单晶四圆衍射分析确定它的联苯立体构型为 S,八元环为扭船椅式^[4]。化合物 II a + II b 混合物的 ¹³C-NMR 中,除 II a 的峰外,其他峰的化学位移(见表 1)与 γ-五味子素(γ-schizandrin)的文献一致^[5]。

化合物 III: 无色晶体, mp 117~118 °C, [α]_D²⁵ +4° (c 0.30, CHCl₃); ESI-MS m/z : 417 [M + H]⁺; ¹³C-NMR(CDCl₃) 数据见表 1。以上数据与文献报道的去氧五味子素(deoxyschizandrin)吻合^[1]。

化合物 IV: 白色粉末, mp 139~140 °C, 与 β-谷甾醇标准品作 TLC 对照分析,以不同展开剂展开, Rf 值都相同,确定其为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 V: 淡黄色膏体, ESI-MS m/z : 455 [M + Na]⁺; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 6.61, 6.53 (each 1H, s, H-4, 11), 3.86~3.93 (12H, m, C-2, 13; 3, 12-OCH₃), 3.56~3.59 (6H, m, C-1, 14-OCH₃), 2.66

表 1 化合物 I ~ III 的 ¹³C-NMR 谱数据

Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds I - III (in CDCl₃)

序号	I	II a	II b	III
1	141.5	151.8	151.7	151.7
2	134.6	140.3	139.9	140.3
3	148.9	151.8	153.0	153.1
4	103.3	110.9	107.6	107.4
5	138.4	134.3	139.6	139.3
6	35.5	39.3	35.6	35.8
7	40.9	33.8	41.0	41.0
8	33.8	40.9	34.0	34.0
9	39.0	35.7	39.1	39.3
10	132.9	138.0	132.7	134.1
11	106.3	103.1	106.1	110.7
12	147.8	148.9	147.8	151.8
13	134.9	134.8	135.1	140.0
14	141.2	141.3	141.5	151.6
15	122.4	121.6	122.4	123.6
16	121.3	123.5	122.6	122.5
17	12.7	21.7	12.6	12.9
18	21.9	13.1	22.1	22.0
1-OCH ₃	59.8	59.8	59.8	60.7
14-OCH ₃	59.8	60.8	60.7	60.7
2-OCH ₃				61.1
13-OCH ₃		61.2	61.2	61.2
3-OCH ₃				56.1
12-OCH ₃		56.1	56.1	56.1
-OCH ₂ O-	106.3(×2)	100.9	100.9	

(1H, d, J = 13.4 Hz, H-6α), 2.65 (1H, dd, J = 14.8, 2.0 Hz, H-9β), 2.37 (1H, dd, J = 13.4 Hz, H-6β), 2.36 (1H, d, J = 14.8 Hz, H-9α), 1.90 (1H, m, C-7-OH), 1.85 (1H, m, H-8), 1.25 (3H, s, CH₃-18), 0.82 (3H, d, J = 7.2 Hz, CH₃-17)。以上数据与文献对照^[6], 确定其为五味子素(schizandrin), 也称五味子醇甲^[1]。

化合物 VI: 淡黄色膏体, ESI-MS m/z : 403 [M + H]⁺; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 6.60 (1H, s, H-4), 6.40 (1H, s, H-11), 5.55 (1H, s, C-11-OH), 3.93, 3.92, 3.91, 3.90, 3.66 (each 3H, s, C-1; 2, 13; 3, 12-OCH₃), 2.52 (2H, m, H-9α, β), 2.09 (1H, m, H-6α, β), 1.83 (2H, m, C-7, H-8), 1.02 (3H, d, J = 7.0 Hz, CH₃-18), 0.77 (3H, d, J = 7.0 Hz, CH₃-17)。以上数据与戈米辛 K₃(gomisin K₃)的文献值一致^[7]。

化合物 VII: 淡黄色膏体, ESI-MS m/z : 515 [M + H]⁺; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 6.89 (each 1H, s, H-11), 6.52 (1H, s, H-4), 6.00 (1H, q, J = 7.0 Hz, angeloyl-β-H), 5.80 (2H, s, -OCH₂O-), 5.76 (1H, s, H-6α), 3.94, 3.85, 3.74, 3.59 (each 3H, s, C-1, 14; 2, 3-OCH₃), 2.00~2.40 (1H, s, H-9α, β), 1.88 (1H, m, H-8), 1.83 (3H, d, J = 7.0 Hz, angeloyl-β-CH₃),

1.60 (1H, m, C-7-OH), 1.36 (3H, m, angeloyl- α -CH₃), 1.33 (3H, s, CH₃-18), 1.13 (3H, d, $J=8.7$ Hz, CH₃-17)。以上数据与戈米辛 B(gomisin B) 的波谱数据相同^[8], 该化合物也称为五味子酯乙 (schisantherin B)^[1]。

化合物 VIII: 棕色膏体, ¹H-NMR 光谱数据与文献报道的数据对照, 确定其为 3-羟甲基-2-糠醛^[9]。

化合物 IX: 白色粉末, ESI-MS、¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 光谱数据与文献报道的数据对照, 确定其为丁二酸 (succinic acid)^[10]。

化合物 X: 白色粉末, ESI-MS、¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 光谱数据与文献报道的数据对照, 确定其为 2-羟基-丁二酸^[10]。

References:

[1] Song Z Y. *Modern Researches of Traditional Chinese Medicines* (中草药现代化研究, 第一卷) [M]. Vol 1. Beijing: Peking Medical College and Peking Union Medical College, United Press, 1995.
 [2] Ikeya Y, Taguchi H, Sasaki H, et al. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. V. ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy of dibenzocyclooctadiene lignans [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(8): 2414-2421.
 [3] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I, et al. The constituents of

Schizandra chinensis Baill. V. The structures of four new lignans, gomisin N, gomisin O, epigomisin O, gomisin E, and transformation of gomisin N to deangeloylgomisin B [J]. *Chem Pharm Bull*, 1979, 27(11): 2695-2709.
 [4] Marek J, Slanina J. Gomisin N. [J]. *Acta Crystallogr C*, 1998, (54): 1548-1550.
 [5] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. X. The structures of γ -schizandrin and four new ligans, (-)-gomisin L₁ and L₂, (\pm)-gomisin M₁ and (+)-gomisin M₂ [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(1): 132-139.
 [6] Ikeya Y, Taguchi H, Mitsuhashi H, et al. A lignans from *Schizandra chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 569-573.
 [7] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. VI. The structures of three new ligans, (-)-gomisin K₁ and (+)-gomisin K₂ and K₃ [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(8): 2422-2427.
 [8] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I, et al. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. I. Isolation and structure determination of five new ligans, gomisin A, B, C, F, G, and the absolute structure of schizandrin [J]. *Chem Pharm Bull*, 1979, 27(6): 1383-1394.
 [9] Dai H F, Zhou J, Peng Z G, et al. Studies on the chemical constituents of *Schizandra chinensis* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(1): 24-26.
 [10] He L W, Meng Z M. Studies on the chemical constituents of *Alternanthera philoxeroides* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1995, 25(6): 263-267.

达乌里秦艽化学成分的研究

杨 婕¹, 马 骥², 周东星³, 何 兰^{1*}

(1. 北京师范大学 化学系, 北京 100875; 2. 第一军医大学 中医系, 广东 广州 510515; 3. 江苏省中医药研究院, 江苏 南京 210000)

秦艽为常用中药, 是众多祛风湿剂的主要原药材。其来源于龙胆科龙胆属 (*Gentiana* L.) 秦艽组植物。该组植物全世界约 20 种, 我国有 17 种, 作为药用的有 12 种, 《中国药典》2005 年版将其中的秦艽 *Gentiana macrophylla* Pall.、麻花秦艽 *G. straminea* Maxim.、粗茎秦艽 *G. crassicaulis* Duthie ex Burk. 和小秦艽 *G. dahurica* Fisch. 4 种植物收载作为中药秦艽的基原植物, 以根入药, 具有祛风湿、退虚热、止痛的功能。主要用于风湿性关节炎、低热和小儿疳积发热等症^[1]。

已经明确 4 种秦艽基原植物根中的共性成分是龙胆苦苷 (gentiopicroside)、当药苦苷 (swertamarin)、当药苷 (sweroside) 等^[1]。秦艽本不含生物

碱, 在提取分离过程中使用氨液, 使得化学很不稳定的龙胆苦苷 (裂环烯醚萜类) 与氨水反应, 形成矫作物 (artifacts): 秦艽碱甲素、秦艽碱乙素及秦艽碱丙素等。所以在早期的文献中, 均以生物碱作为秦艽药材的主要成分, 即使是今天, 生物碱仍作为秦艽的主要质量标准控制成分之一。

目前, 国内外涉及到秦艽的文献绝大多数是关于其生物碱或环烯醚萜苷测定方面的报道, 有关 4 种秦艽系统的化学成分或组分的分离、鉴定研究工作报道的很少, 致使人们对秦艽基原植物各自特异的化学组成了解甚少, 本项目拟先从小秦艽入手, 开展对其化学成分的研究, 明确其主要化学成分, 寻找特征性成分, 以期对小秦艽药材客观评价和制定多