

绯红南五味子茎的化学成分研究

季 改¹, 余 妍², 胡 文¹, 欧莹宝¹, 李贺然^{1*}, 杨世林^{1,2}

1. 苏州大学药学院, 江苏苏州 215123

2. 江西中医药大学, 江西南昌 330006

摘要: 目的 研究绯红南五味子 *Kadsura coccinea* 茎的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱法、半制备高效液相色谱法以及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法等方法分离纯化, 通过质谱、核磁共振谱等光谱数据鉴定化合物结构。结果 分离得到 3 个甾体化合物, 3 个羊毛甾烷型三萜和 4 个联苯环辛二烯型木脂素, 共 10 个化合物。分别鉴定为 4-豆甾烯-3-酮(1)、 β -谷甾醇(2)、(24R)- α -乙基-6 β -羟基-4-胆甾烯醇-3-酮(3)、羊毛甾-(24E)-7, 24-二烯-26-酸-3-酮(4)、南五味子酸 B(5)、南五味子酸 C(6)、乙酰基日本南五木脂素 A(7)、日本南五木脂素 A(8)、长梗南五木脂素 B(9)、南五木脂素 J(10)。结论 化合物 1、3、4 为首次从本属植物中分离得到, 化合物 9 为首次从本植物中分离得到。

关键词: 绯红南五味子; 4-豆甾烯-3-酮; (24R)- α -乙基-6 β -羟基-4-胆甾烯醇-3-酮; 联苯环辛二烯型木脂素; 羊毛甾烷型三萜

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)05-0873-04

Studies on chemical constituents in stems of *Kadsura coccinea*

JI Gai¹, YU Shu², HU Wen¹, OU Ying-bao¹, LI He-ran¹, YANG Shi-lin^{1,2}

1. College of Pharmacy, Soochow University, Suzhou 215123, China

2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

Key words: *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith; stigmast-4-en-3-one; (24R)- α -ethyl-cholest-6 β -hydroxy-4-en-3-one; dibenzocyclooctadiene lignans; lanostane triterpenoids

绯红南五味子 *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith 隶属于双子叶植物门木兰亚纲八角目五味子科 (Schisandraceae) 南五味子属植物。别名黑老虎、冷饭团等, 根及藤茎入药, 民间主要用于风湿骨痛、跌扑扭伤、妇女痛经、慢性胃炎等症^[1]。本课题组对绯红南五味子茎进行了初步化学成分研究, 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 4-豆甾烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, 1)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 2)、(24R)- α -乙基-6 β -羟基-4-胆甾烯醇-3-酮[(24R)- α -ethyl-cholest-6 β -hydroxy-4-en-3-one, 3]、羊毛甾-(24E)-7, 24-二烯-26-酸-3-酮(abiesatrone D, 4)、绯红南五味子酸 B(kadsuracoccinic acid B, 5)、绯红南五味子酸 C(kadsuracoccinic acid C, 6)、乙酰基日本南五木脂素 A(acetyl-binankadsurin A, 7)、日本南五木脂素 A(binankadsurin A, 8)、长梗南五木脂素 B(longipendulin B, 9)、南五木脂素 J(kadsuralignan

J, 10)。其中化合物 1、3、4 为首次从本属植物中分离得到, 而化合物 9 为首次从本植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker—AV 500 型核磁共振仪(美国瓦里安公司, TMS 内标); Micromass ZabSpec 高分辨质谱仪(英国 Micromass 公司); 色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 半制备高效液相色谱仪(LC—20 AT, SPD—20 A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm×10 mm, Nacalai 公司 Cosmosil 系列); 凝胶 Sephadex LH-20(美国 GE 公司); 显色剂为 5% 硫酸乙醇溶液。

绯红南五味子茎于 2008 年 9 月采自四川省平武县, 由苏州大学药学院孙萌副教授鉴定为绯红南五味子 *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith 的茎。

2 提取与分离

绯红南五味子干燥茎 10.45 kg, 用 95% 乙醇 8

收稿日期: 2011-09-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30901853); 江苏省高校自然科学研究计划资助项目(09KJB350002); 留学回国人员科研启动基金(K5132923)

作者简介: 季 改, 女, 硕士研究生。

*通讯作者 李贺然 Tel: (0512)65882073 E-mail: heranli@suda.edu.cn

倍量冷浸48 h后提取2 h滤过，滤渣继续加入8倍量70%乙醇40 °C回流提取2 h，滤过，合并滤液；减压浓缩得深褐色浸膏。将浸膏加蒸馏水分散成混悬液，用等体积氯仿萃取5次，得到下层萃取液，减压回收溶剂，得氯仿部位萃取物。取氯仿部位浸膏150 g，经反复硅胶柱色谱分离，石油醚-醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱，并结合Sephadex LH-20柱色谱及半制备高效液相色谱，从氯仿部位萃取物分离得到化合物**1**(15 mg)、**2**(15 mg)、**3**(20 mg)、**4**(40 mg)、**5**(30 mg)、**6**(15 mg)、**7**(50 mg)、**8**(8 mg)、**9**(15 mg)、**10**(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物1：无色针晶(甲醇)，EI-MS m/z : 412 [M]⁺, 398, 370, 289, 271, 245, 229, 149, 124, 107, 95, 69, 65; HR-EI-MS m/z : 412.370 7(计算值412.370 5, C₂₉H₄₈O)。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ : 5.72(1H, s, H-4), 2.41~2.25(4H, m, H-2, 6), 2.04~2.00(3H, m, H-1, 12), 1.89~1.83(2H, m, H-7, 15), 1.72~1.65(2H, m, H-1, 24), 1.65~1.42(3H, m, H-8, 11, 16), 1.40~1.09(10H, m, H-11, 15, 16, 17, 20, 23, 28), 1.05~0.98(3H, m, H-7, 14, 22), 0.96~0.89(2H, m, H-9, 25), 1.18(3H, s, H-19), 0.92(3H, d, J =5.0 Hz, H-21), 0.85(3H, t, J =5.0 Hz, H-29), 0.83(3H, d, J =5.0 Hz, H-26), 0.81(3H, d, J =5.0 Hz, H-27), 0.71(3H, s, H-18); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ : 199.9(C-3), 171.7(C-5), 123.8(C-4), 56.1(C-17), 56.0(C-14), 53.9(C-9), 45.9(C-25), 42.5(C-13), 39.7(C-12), 38.7(C-10), 36.2(C-20), 35.8(C-1), 35.7(C-8), 34.1(C-2), 34.0(C-22), 33.0(C-6), 32.1(C-7), 29.2(C-24), 28.3(C-15), 26.1(C-23), 24.3(C-16), 23.1(C-28) 21.1(C-11), 19.9(C-26), 19.1(C-27), 18.8(C-21), 17.5(C-19), 12.0(C-18, 29)。以上数据与文献报道一致^[2]，故鉴定化合物**1**为4-豆甾烯-3-酮。

化合物2：白色针晶(甲醇)，TLC上5%H₂SO₄乙醇溶液显紫红色，Libermann-Burchard反应呈阳性，Molish反应呈阴性。与β-谷甾醇对照品共薄层，两者Rf值完全相同，故鉴定化合物**2**为β-谷甾醇。

化合物3：白色无定形粉末，EI-MS m/z : 428 [M]⁺, 413, 399, 287, 269, 245, 227, 213, 199, 185, 173, 152, 135, 121, 95, 81, 69, 55; HR-EI-MS m/z : 428.365 5(计算值428.365 4, C₂₉H₄₈O₂)。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ : 5.82(1H, s, H-4), 4.35(1H, brs, H-6), 1.38(3H, s, H-19), 1.27(2H, m, H-28), 0.92

(3H, d, J =6.4 Hz, H-21), 0.85(3H, dd, J =7.0, 7.0 Hz, 29-CH₃), 0.82(3H, d, J =7.0 Hz, H-26), 0.81(3H, d, J =7.0 Hz, H-27), 0.74(3H, s, H-18); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ : 200.4(C-3), 168.5(C-5), 126.4(C-4), 73.3(C-6), 56.1(C-14), 55.9(C-17), 53.6(C-9), 45.8(C-24), 42.5(C-13), 39.6(C-12), 38.6(C-7), 38.0(C-10), 37.1(C-1), 36.1(C-20), 34.3(C-2), 33.9(C-22), 29.7(C-8), 29.1(C-25), 28.2(C-16), 26.1(C-23), 24.2(C-15), 23.1(C-28), 21.0(C-11), 19.8(C-26), 19.5(C-19), 19.0(C-27), 18.7(C-21), 12.0(C-18, 29)。以上数据与文献报道一致^[3]，故鉴定化合物**3**为(24R)-α-乙基-6β-羟基-4-胆甾烯醇-3-酮。

化合物4：白色无定形粉末，EI-MS m/z : 454 [M]⁺, 439, 421, 393, 301, 287, 271, 257, 243, 187, 175, 161, 147, 133, 119, 95, 81, 69, 55; HR-EI-MS m/z : 454.344 6(计算值454.3510, C₃₀H₄₆O₃)。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ : 6.90(1H, t, J =7.5 Hz, H-24), 5.65(1H, m, H-7), 2.51(2H, m, H-2), 2.24, 2.15(2H, m, H-23), 2.17(1H, m, H-9), 1.92, 1.87(2H, m, H-6), 1.92, 1.29(2H, m, H-16), 1.85(3H, brs, H-27), 1.85, 1.72(2H, m, H-12), 1.73, 1.61(2H, m, H-1), 1.63(2H, m, H-11), 1.63, 1.58(2H, m, H-22), 1.54(1H, m, H-17), 1.42(1H, m, H-20), 1.42(1H, t, J =5.0 Hz, H-5), 1.10(3H, s, H-29), 1.09(3H, s, H-28), 1.02(3H, s, H-30), 0.99(3H, s, H-19), 0.91(3H, d, J =6.4 Hz, H-21), 0.78(3H, s, H-18); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ : 219.1(C-3), 172.2(C-26), 148.7(C-8), 145.7(C-24), 126.5(C-25), 121.5(C-7), 53.0(C-17), 52.3(C-5), 51.9(C-14), 47.0(C-4), 45.5(C-9), 44.0(C-13), 36.1(C-20), 35.8(C-10), 34.6(C-22), 34.4(C-12), 34.3(C-2), 34.2(C-1), 33.1(C-15), 28.3(C-16), 28.0(C-28), 27.4(C-30), 26.0(C-23), 23.2(C-19), 23.0(C-6), 22.4(C-18), 21.3(C-29), 20.9(C-11), 18.2(C-21), 12.0(C-27)；以上数据与文献报道一致^[4]，故鉴定化合物**4**为羊毛甾-(24E)-7, 24-二烯-26-酸-3-酮。

化合物5：白色无定形粉末，EI-MS m/z : 440 [M]⁺, 425, 367, 271, 217, 205, 191, 173, 163, 147, 133, 119, 95, 81, 69, 55; HR-EI-MS m/z : 440.365 5(计算值440.365 4, C₃₀H₄₈O₂)。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ : 5.31(1H, m, H-11), 5.10(1H, m, H-24), 4.82, 4.87(2H, brs, H-28), 2.57(1H, m, H-8), 2.30

(2H, m, H-2), 2.06 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-5), 1.96 (2H, m, H-15), 2.02, 1.85 (2H, m, H-23), 1.79 (3H, s, H-29), 1.71, 1.58 (2H, m, H-1), 1.68 (3H, s, H-26), 1.65, 1.55 (2H, m, H-16), 1.64, 1.26 (2H, m, H-7), 1.61 (3H, s, H-27), 1.50 (2H, m, H-12), 1.48 (1H, m, H-17), 1.46 (1H, m, H-20), 1.25 (1H, m, H-7a), 1.64 (1H, m, H-7b), 1.04 (1H, m, H-22a), 1.08 (1H, m, H-22b), 1.02 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.85 (3H, s, H-30), 0.75 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 180.4 (C-3), 149.7 (C-4), 146.7 (C-9), 130.9 (C-25), 125.2 (C-24), 117.7 (C-11), 111.9 (C-28), 53.0 (C-17), 51.5 (C-10), 45.4 (C-5), 43.6 (C-13), 38.7 (C-8), 36.3 (C-14), 36.1 (C-22), 33.9 (C-12), 30.0 (C-15), 29.1 (C-2), 28.8 (C-6), 28.3 (C-7), 27.5 (C-19), 25.7 (C-26), 25.0 (C-23), 24.1 (C-30), 21.7 (C-18), 18.6 (C-16), 18.3 (C-21), 17.7 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 5 为南五味子酸 B。

化合物 6: 白色无定形粉末。EI-MS m/z : 470 [M]⁺, 455, 397, 316, 301, 287, 273, 247, 235, 221, 193, 175, 161, 147, 133, 119, 95, 81, 69; HR-EI-MS m/z : 470.339 7 (计算值 470.339 6, C₃₀H₄₆O₄)。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.72 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-24), 5.32 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-11), 5.01 (1H, brs, H-28a), 5.00 (1H, brs, H-28b), 2.59 (1H, m, H-8), 2.24 (1H, m, H-2a), 1.97 (1H, m, H-2b), 2.15 (2H, m, H-23), 2.11 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-5), 1.81 (3H, s, H-27), 1.93 (2H, m, H-15), 1.90 (1H, m, H-1a), 1.72 (1H, m, H-1b), 1.86 (3H, s, H-29), 1.60 (1H, m, H-22a), 1.18 (1H, m, H-22b), 1.44 (1H, m, H-17), 1.07 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.73 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 176.9 (C-3), 170.6 (C-26), 150.4 (C-4), 147.1 (C-9), 142.4 (C-24), 129.0 (C-25), 118.3 (C-11), 112.2 (C-28), 53.3 (C-17), 51.9 (C-10), 45.8 (C-5), 44.0 (C-13), 39.27 (C-8), 36.7 (C-14), 36.3 (C-20), 35.3 (C-22), 34.5 (C-1), 34.3 (C-12), 30.5 (C-6), 30.0 (C-2), 29.7 (C-15), 28.5 (C-7), 27.6 (C-19), 26.0 (C-23), 26.0 (C-30), 24.3 (C-29), 21.9 (C-18), 19.0 (C-16), 18.5 (C-21), 12.9 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 6 为南五味子酸 C。

化合物 7: 无色针晶, EI-MS m/z : 444 [M]⁺, 402, 384, 369, 353, 341, 329, 315, 299, 285, 267, 242, 231,

211, 197, 183, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57; HR-EI-MS m/z : 444.178 6 (计算值 444.178 4, C₂₄H₂₈O₈)。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.49 (1H, s, H-11), 6.40 (1H, s, H-4), 5.99 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-19a), 5.95 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-19b), 5.55 (2H, brs, H-9), 3.90 (3H, s, 22-OCH₃), 3.89 (3H, s, 21-OCH₃), 3.84 (3H, s, 20-OCH₃), 2.64 (2H, m, H-6), 2.03 (2H, m, H-7, 8), 1.56 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-18), 0.90 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-17); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 170.1 (C-23), 150.3 (C-3), 148.9 (C-12), 146.5 (C-1), 141.2 (C-14), 136.0 (C-13), 135.7 (C-10), 133.7 (C-5), 133.2 (C-2), 119.0 (C-15), 117.0 (C-16), 107.1 (C-4), 102.7 (C-11), 101.2 (C-19), 82.6 (C-9), 60.9 (C-21), 59.8 (C-20), 55.8 (C-22), 41.5 (C-8), 38.6 (C-6), 35.0 (C-7), 20.3 (C-24), 19.8 (C-18), 14.8 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 7 为乙酰基日本南五木脂素 A。

化合物 8: 白色无定形粉末, 分子式 C₂₂H₂₆O₇。

^1H -NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.45 (1H, s, H-4), 6.30 (1H, s, H-11), 5.97 (2H, s, H-19), 4.54 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-9), 3.75 (3H, s, 22-OCH₃), 3.68 (3H, s, 20-OCH₃), 3.65 (3H, s, 21-OCH₃), 2.37 (2H, m, H-6), 1.89 (1H, m, H-7), 1.69 (1H, m, H-8), 1.06 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-18), 0.84 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-17); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 150.3 (C-3), 147.5 (C-12), 147.5 (C-1), 141.0 (C-14), 139.7 (C-10), 135.1 (C-13), 133.6 (C-2), 132.8 (C-5), 120.6 (C-15), 117.9 (C-16), 105.8 (C-4), 102.1 (C-11), 81.4 (C-9), 60.2 (C-21), 58.9 (C-20), 55.4 (C-22), 41.4 (C-8), 38.4 (C-6), 34.8 (C-7), 20.0 (C-18), 14.7 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 8 为日本南五木脂素 A。

化合物 9: 白色无定形粉末, 分子式 C₂₅H₃₀O₈。

^1H -NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.66 (1H, s, H-4), 6.36 (1H, s, H-11), 6.00 (2H, s, H-19), 5.56 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-9), 3.78 (3H, s, 22-OCH₃), 3.68 (3H, s, 20-OCH₃), 3.66 (3H, s, 21-OCH₃), 2.38 (2H, m, H-6), 2.00 (1H, m, H-7), 1.54 (1H, m, H-8), 1.25, 1.15 (2H, m, H-24), 0.99 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-18), 0.85 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-17), 0.65 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-25); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 170.6 (C-23), 150.4 (C-3), 147.7 (C-12), 147.5 (C-1), 140.9 (C-14), 135.7 (C-13), 135.0 (C-10), 133.5 (C-2), 132.4 (C-5), 120.8 (C-15), 117.5 (C-16), 106.0 (C-4), 102.6 (C-11),

81.3 (C-9), 59.9 (C-21), 58.9 (C-20), 55.6 (C-22), 41.0 (C-8), 38.9 (C-6), 34.2 (C-7), 26.0 (C-24), 19.4 (C-18), 14.7 (C-17), 11.0 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物9为长梗南五木脂素B。

化合物10:白色无定形粉末,分子式C₂₇H₃₄O₈。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-d₆)δ: 6.81 (1H, s, H-4), 6.49 (1H, s, H-11), 5.99 (2H, s, H-19), 4.61 (1H, s, H-9), 3.83 (3H, s, 22-OCH₃), 3.73 (3H, s, 20-OCH₃), 3.66 (3H, s, 21-OCH₃), 2.65 (2H, m, H-6), 2.44 (1H, m, H-7), 1.92 (1H, m, H-8), 1.67 (1H, m, H-24), 1.38 (2H, m, H-26), 1.05 (3H, d, J = 7.3 Hz, H-18), 0.90 (3H, d, J = 7.3 Hz, H-17), 0.88 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-25), 0.71 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-27); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆)δ: 175.4 (C-23), 150.8 (C-3), 148.4 (C-12), 141.0 (C-1), 140.3 (C-14), 139.7 (C-10), 137.9 (C-2), 134.8 (C-13), 134.2 (C-5), 122.5 (C-16), 117.7 (C-15), 112.9 (C-4), 102.3 (C-11), 101.0 (C-19), 81.4 (C-9), 60.3 (C-21), 59.0 (C-20), 55.8 (C-22), 42.3 (C-24), 40.8 (C-8), 38.1 (C-6), 34.5 (C-7), 26.3 (C-26), 19.8 (C-18), 16.5 (C-25), 14.7 (C-17), 11.1 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物10为南五木脂素J。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] Ana M L S, Artur M S S, Armando J D S, et al. Chemical composition of the light petroleum extract of *Hibiscus cannabinus* bark and core [J]. *Phytochem Anal*, 2000, 11(6): 345-350.
- [3] Yoko A, Tomomi N, Mari H, et al. Chemical constituents of aquatic fern *Azolla nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(3): 471-474.
- [4] Yang X W, Li S M, Li Y L, et al. Abiesatrines A—J: anti-inflammatory and antitumor triterpenoids from *Abies georgei* Orr [J]. *Org Biomol Chem*, 2010, 8(11): 2609-2616.
- [5] Li H R, Wang L Y, Miyata S, et al. Kadsuracoccinic acids A—C, ring-A seco-lanostane triterpenes from *Kadsura coccinea* and their effects on embryonic cell division of *Xenopus laevis* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(4): 739-741.
- [6] Ookawa N, Ikeya Y, Taguchi H, et al. The constituents of *Kadsura japonica* Dunal I. The structures of three new lignans, acetyl-, angeloyl-and caproy-binankadsurin A [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(1): 123-127.
- [7] Noriyuki O, Yukinobu I, Ko S, et al. Dibenzo-cyclooctadiene lignans from *Kadsura japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(5): 1187-1191.
- [8] Sun Q Z, Chen D F, Ding P L, et al. Three new lignans, longipedunins A—C, from *Kadsura longipedunculata* and their inhibitory activity against HIV-1 protease [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(1): 129-132.
- [9] Li H R, Wang L Y, Yang Z G, et al. Kadsuralignans H—K from *Kadsura coccinea* and their nitric oxide production inhibitory effects [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(12): 1999-2002.