

[研究简报]

北五味子中的一个新单萜苷

戴好富^{1,2}, 谭宁华¹, 周 俊¹

(1. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源国家重点实验室, 昆明 650204;

2. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 热带作物生物技术国家重点实验室, 海口 571101)

关键词 木兰科; 北五味子; 单萜苷

中图分类号 O629.61

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2005)09-1659-03

北五味子 [*Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.] 属广义木兰科植物, 主产于我国东北, 故又称“辽五味”。中药五味子的主要药材为北五味子的干燥果实, 作为一种传统中药, 五味子具有收敛固涩, 益气生津, 补肾宁心的功效, 用于肺喘虚咳, 心悸失眠诸病^[1]。

五味子的化学成分研究得比较深入, 已报道的有木脂素、三萜、倍半萜、有机酸、挥发油及多糖等成分。近年来由于该药中的木脂素有很好的治疗肝炎的功效, 因而对该类成分研究得较多, 已发现近30种木脂素类成分^[2]。药理筛选结果表明, 北五味子的水提醇沉提取物在治疗心血管疾病方面(抗血小板聚集、减慢心率及舒张血管)显示了较强的活性。为了寻找其中的活性成分, 我们曾从北五味子果实的水提醇沉提取物中分离鉴定了8个水溶性化学成分, 并确定了其结构^[3], 对其做进一步的研究后, 分离鉴定了一个新的单萜苷, 命名为五味子苷 A (Schisanchinin A)。本文报道其分离方法和结构鉴定结果。

1 实验部分

1.1 药材 北五味子果实购自辽宁省, 样品由中国科学院昆明植物研究所周俊院士鉴定。

1.2 仪器 VG Auto Spec-3000 质谱仪; Bruker Am-400 型及 DXR-500 型核磁共振波谱仪 (¹H NMR, ¹H-¹H COSY 谱在 400 或 500 MHz 下测定; ¹³C NMR, DEPT, HMQC, HMBC 谱在 100.6 或 125.8 MHz 下测定), 以 TMS 为内标。

1.3 样品分离和纯化 北五味子果实(干重 10 kg)经粉碎水提后, 浓缩至小体积, 用体积分数为 95% 的乙醇沉淀 2 次, 过滤除去沉淀物, 浓缩乙醇溶液, 即得北五味子水提醇沉提取物 784 g。该提取物经 D-101 大孔吸附树脂层析, 分别用水和甲醇洗脱, 甲醇洗脱部分经浓缩后(180 g)进行硅胶干柱层析[洗脱剂: V(氯仿): V(甲醇): V(水) = 7: 3: 0.5], 分为 8 个部分, 第 3 部分经 RP-18 [V(甲醇): V(水) = 6: 4] 和硅胶 [V(氯仿): V(甲醇): V(水) = 8: 1: 0.05] 反复柱层析分离, 得到化合物 1 (4 mg) 的白色粉末, m. p. 145 ~ 147 °C, $[\alpha]_{D}^{25} = -21.1$ (c 0.33, CH₃OH), IR, $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 395, 2 930, 1 077, 1 050. NMR 数据见表 1。

2 结果与讨论

化合物 1 的负离子 FABMS 给出准分子离子峰 m/z 349, 结合 ¹³C NMR 和 DEPT 谱确定其分子式为 C₁₆H₃₀O₈。高分辨质谱 HRFAB (neg.) m/z (C₁₆H₃₀O₈ 计算值): 349.181 2 [M - H]⁻ (349.181 2 [M - H]⁻)。 ¹³C NMR 谱显示有 16 个碳信号, 除去一个六碳糖的信号, 还剩下 10 个碳, 初步可以确定该化合物为一个单萜苷。

根据 2D NMR (¹H-¹H COSY, HMQC 和 HMBC) 可以对化合物 1 的所有碳和氢的化学位移进行全归属。通过 ¹H-¹H COSY 相关谱上的相关信号(表 1)可以得到以下氢的相关关系 H-2/H-3/H-4/H-5/H-6。

收稿日期: 2004-09-13。

基金项目: 中国科学院重点项目(批准号: KZ 952-J1-111)资助。

联系人简介: 周 俊(1932 年出生), 男, 研究员, 中国科学院院士, 从事植物化学研究。E-mail: jzhou@mail.kib.ac.cn

Table 1 NMR data of compound 1 (solvent: CD₃OD)

Position	δ_c	δ_H	1H - 1H COSY	HMBC
1	67.8			
2	39.8	1.91(m)	1.78	23.5, 39.8, 45.3, 67.8
3	23.5	1.78(m)	1.80, 1.91	22.5, 39.8, 67.8
4	45.3	1.80(m)	1.78, 2.01	22.5, 39.8, 73.9
5	22.5	2.01(m)	1.33, 1.42, 1.80	23.5, 39.8, 67.8, 73.9
6	39.8	1.33, 1.42(m)	2.01	22.5, 67.8
7	32.2	1.31(s)		39.8, 67.8
8	73.9			
9	77.8	3.86, 4.20(each d, $J=10.2$ Hz)		21.9, 45.3, 73.9, 104.0
10	21.9	1.39(s)		45.3, 73.9, 77.8
1'	104.0	4.94(d, $J=7.7$ Hz)	4.09	77.9
2'	75.3	4.09(t, $J=6.4$ Hz)	4.94, 4.24	71.8, 78.6, 104.0
3'	78.6	4.24(t, overlap)	4.09	71.8, 75.3, 78.6
4'	71.8	4.24(t, overlap)	3.98	78.6
5'	78.6	3.98(m)	4.38, 4.56	71.8
6'	62.8	4.38, 4.56(each dd, $J=2.2, 11.8$ Hz)	3.98	71.8, 78.6

HMBC 相关谱(表1, 图1)上显示的所有甲基、亚甲基和次甲基上的质子对邻近碳的相关信号为 δ 67.8 的季碳(C-1)与 δ 1.91(H-2), 1.78(H-3), 2.01(H-5), 1.33(H-6), 1.31(H-7)处的质子均有相关点; δ 73.9 的季碳(C-8)与 δ 1.39(H-10), 3.86(H-9a), 4.20(H-9b), 1.80(H-4)处的质子有相关信号; δ 45.3 处的次甲基(C-4)与 δ 1.39(H-10), 3.86(H-9a), 4.20(H-9b)处的质子有相关信号。

根据以上的相关信号即可推导出化合物1的苷元部分的骨架(见图1), δ 67.8, 73.9 和 77.8 处的3个碳的化学位移表明, 这些碳原子应分别与一个氧原子相连, 由此化合物1的苷元部分的平面结构可推定为 *p*-menthane-1,8,9-triol^[4]。其¹³C NMR 谱数据尚未见归属。

取少量化合物1溶解于少量甲醇中, 经硫酸(2 mol/L)水解后, 溶液用氢氧化钡中和到中性, 溶液和葡萄糖的标准品经硅胶薄层层析对照[展开剂: *V*(氯仿):*V*(甲醇):*V*(水)=7:3:0.5], 两者的 R_f 值一致, 说明化合物1中的糖为葡萄糖。将¹³C NMR谱上糖的化学位移与葡萄糖的标准数据对照, 其数据吻合, 进一步证明苷元所接的糖为葡萄糖。糖1位氢的较大的耦合常数 $J=7.7$ Hz 说明该葡萄糖为 β 型。在HMBC相关谱上, 糖的1位氢(δ 4.94)与苷元的9位碳(δ 77.8)的相关信号表明, 糖连在苷元的9位上。由此可把化合物1的平面结构推定为 *p*-menthane-1,8,9-triol 9-*O*- β -D-glucopyranoside(图1)。

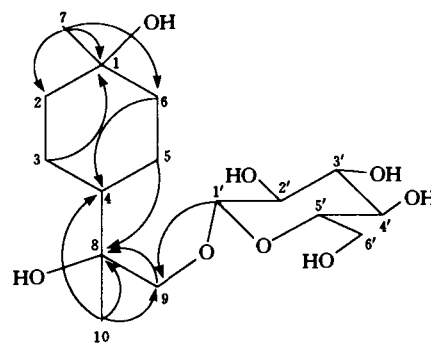


Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

化合物1的8位碳为一手性中心, 要确定其绝对构型, 须将化合物1水解得到苷元后, 与 Mosher 酰氯反应生成 Mosher 酯, 再测定其化学位移的差值。但由于化合物1的量太少, 故本次研究未对其绝对构型进行确定。该化合物为一新的单萜苷, 命名为五味子苷 A(Schisanchinin A)。

参 考 文 献

- [1] SONG Zhen-Yu(宋振玉). Modern Research on Traditional Chinese Medicine(中草药现代研究)[M], Beijing: Peking Union Medical College and Beijing Medical University Press, 1995, 1: 349—349
- [2] ZHENG Zhan-Hu(郑占虎), Dong Ze-Hong(董泽宏), SHE Jing(佘静). Modern Research and Clinic Application on Traditional Chinese Medicine(中药现代研究与临床应用)[M], Beijing: Xueyuan Press, 1997, 1: 148—156
- [3] DAI Hao-Fu(戴好富), ZHOU Jun(周俊), PENG Zai-Gang(彭再刚) *et al.*. Nat. Prod. Res. & Dev. (天然产物研究与开发)[J], 2000, 13(1): 24—26

[4] Konda Y. , Toda Y. , Takayanagi H. *et al.* . J. Nat. Prod. [J] , 1992 , 55(8) : 1118—1123

A New Monoterpenoid Glycoside from *Schisandra chinensis*

DAI Hao-Fu^{1,2} , TAN Ning-Hua¹ , ZHOU Jun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;

2. State Key Laboratory of Tropical Crops Biotechnology, the Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract The fruits of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. is a traditional Chinese medicine for treatment of cough, dyspnea, insomnia and chronic hepatitis. During our investigation of *Schisandra chinensis* collected in Liaoning province, the water soluble extract of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill was found to possess a strong activity on cardiovascular system. Some water soluble chemical constituents from this species were reported in our earlier paper. In continuation of our studies on the seeds of *Schisandra chinensis*, a new monoterpenoid glycoside, named Schisanchinin A (1), was isolated from the water soluble extract through column chromatography. The spectroscopic and chemical evidences revealed its structure to be *p*-menthane-1,8,9-triol 9-*O*- β -D-glucopyranoside(1).

Keywords Magnoliaceae; *Schisandra chinensis*; Monoterpenoid glycoside

(Ed. : H, J, Z)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(高等学校化学研究, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984 年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请 70 位学术造诣精湛的化学家组成学术阵容强大的编委会, 其中中国科学院院士占 58.6%, 由国内外著名的理论化学家唐敖庆教授任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达 90% 以上。从 1992 年起先后被美国科技信息研究所 (ISI) 的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从 1999 年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告 (JCR) 公布的文献计量学数据, 该刊影响因子 2001 年为 0.223, 2002 年为 0.229, 2003 年为 0.370, 2004 年为 0.538。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C. A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.) 和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊 1992 年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997 年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999 年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖 (等同于教育部科技进步一等奖), 2004 年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖。

《Chemical Research in Chinese Universities》于 2004 年由原季刊扩为双月刊, 16 开本 (A4), 每期 128 页, 采用微机排版, 激光照排, 80 g 胶版纸, 胶版印刷, 装帧质量高。国内定价 9 元/期 (54 元/年), 国内外公开发行, 国际刊号 ISSN 1005-9040, 国内刊号 CN 22-1183/06, 邮发代号 12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司 (国外发行代号: 1533BM) 订阅。补订者可与本刊编辑部联系。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部 (邮政编码: 130023)

电话: 0431-8499867 传真: 0431-8925344 E-mail: cjcu-f@jlu.edu.cn <http://www.cjcu.jlu.edu.cn>