

北五味子中的配糖体成分

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持续利用国家重点实验室, 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

【摘要】 目的: 研究北五味子的化学成分。方法: 用各种色谱方法分离北五味子的化学成分, 用波谱技术鉴定结构。结果: 从北五味子的干燥果实的水提醇沉提取物中分离得到 5 个化合物, 经波谱(IR, FAB-MS 和 1D-NMR)解析分别鉴定为: 二氢菜豆酸-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(I), 苜醇-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 6)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(II), 苜醇-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 2)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(III), 异金雀花素(IV), 槲皮素-3-*O*-芸香糖苷(V)。结论: 以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

【关键词】 木兰科; 北五味子; 配糖体

【中图分类号】 R284.1 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1672-3651(2006)01-0049-03

北五味子 [*Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.] 主产于我国东北, 故又称“辽五味”。药用其干燥果实, 其功效为收敛固涩、益气生津、补肾宁心。用于肺喘虚咳、心悸失眠诸病^[1]。

北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、挥发油及多糖等成分^[1]。北五味子的水提醇沉提取物是复方生脉注射液(其工艺至今仍使用)的组成部分之一。由于北五味子的木脂素类化合物为生理活性成分, 前人的研究主要集中在北五味子的脂溶性部位, 对其水溶性化学成分的研究相对较少。本项目合作者中国科学院上海药物研究所王逸平教授等的初步药理筛选结果表明, 北五味子的水提醇沉提取物在心血管方面(抗血小板聚集、减慢心率及舒张血管)显示较强的活性。为了富集化学成分, 以供进一步的药理实验用, 我们曾报道从北五味子水提醇沉提取物中分离得到 8 个水溶性化学成分^[2]。在对其深入的研究过程中, 又从其果实的水提醇沉提取物中分离得到 5 个配糖体, 经波谱分析确定了它们的结构, 分别为: 二氢菜豆酸-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(I)、苜醇-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 6)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(II)、苜醇-*O*-[β -

D-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 2)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(III)、异金雀花素(IV)和槲皮素-3-*O*-芸香糖苷(V)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

样品购自云南省医药公司(1999年), 经云南省药物研究所鉴定为北五味子。熔点用四川大学科仪厂生产的 XRC-1 型显微熔点仪测定(未校正); 旋光用 JASCO-20 仪测定; IR 用 Bio-Rad FTS 仪测定, KBr 压片; MS 用 VG Autospec-3000 型测定; NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标; 薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。

1.2 提取和分离

五味子干燥果实(10 kg)粉碎成粉末, 用水提取 3 次, 减压浓缩至小体积, 加入 95% 的乙醇, 使溶液含醇量约为 85%, 低温(5℃)放置过夜后过滤, 醇液浓缩至糖浆状。再次加入 95% 的乙醇, 使溶液含醇量约为 92%, 低温(5℃)放置过夜后过滤, 醇液浓缩至干即得水提醇沉提取物 784 g。五味子水提醇沉物 784 g 经 D-101 大孔吸附树脂层析, 先后用水、甲醇洗脱, 甲醇洗脱部分浓缩后(180 g)经硅胶干柱层析, 洗脱剂为氯仿-甲醇-水(7:3:0.5)分成 8 个部分, 第 3、4 和 5 部分经反复硅胶、RP-C₁₈ 和 Sephadex LH-20 柱层析分离得到化

【收稿日期】 2005-04-01

【基金来源】 中国科学院自然科学基金重大项目(NO. KZ 952-J1-111)

【*通讯作者】 周俊: 中国工程院院士, 研究员, Tel: 0871-5223261,

E-mail: jzhou@mail.kib.ac.cn

《中国天然药物》2006年1月 第4卷 第1期

Chin J Nat Med Jan. 2006 Vol.4 No.1 49

合物 I (13 mg), II (10 mg), III (30 mg), IV (16 mg) 和 V (5 mg)。

2 结构鉴定

化合物 I 白色粉末, $[\alpha]_{19.5}^D = 26.9$, (MeOH, c 0.0040), 负离子 FABMS m/z : 443 $[M - H]^-$, 分子式为 $C_{21}H_{32}O_{10}$; 1H NMR (MeOH- d_4): δ 2.24 (m, overlap, H-2), 4.79 (m, H-3), 2.24 (m, overlap, H-4 α), 2.62 (dd, $J = 6.8, 13.6$ Hz, H-4 α), 4.45 (dd, $J = 5.0, 11.8$ Hz, H-11), 6.80 (d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 8.90 (d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 6.11 (s, H-14), 1.49 (s, H-13), 1.11 (s, H-12), 1.86 (s, H-10), 5.07 (d, $J = 7.3$ Hz, H-1'), 3.79 (t, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 4.13 (t, $J = 7.3$ Hz, H-3'), 4.02 (m, overlap, H-4'), 4.03 (m, overlap, H-5'), 4.32, 4.58 (each d, $J = 11.7$ Hz, H-6'); ^{13}C NMR (MeOH- d_4): δ 49.0 (C-1), 43.0 (C-2), 73.4 (C-3), 43.2 (C-4), 86.6 (C-5), 82.7 (C-6), 134.9 (C-7), 131.2 (C-8), 149.5 (C-9), 21.0 (C-10), 76.6 (C-11), 16.6 (C-12), 20.3 (C-13), 120.2 (C-14), 168.7 (C-15), 103.7 (C-1'), 75.3 (C-2'), 78.6 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.9 (C-6'); NOESY correlations (MeOH- d_4): δ 1.86 (H-10)/ δ 6.80 (H-7), δ 1.86 (H-10)/ δ 6.11 (H-14), δ 6.80 (H-7)/ δ 2.62 (H-4 α), δ 6.80 (H-7)/ δ 2.24 (H-2 α), δ 4.79 (H-3)/ δ 2.62 (H-4 α), δ 4.79 (H-3)/ δ 2.24 (H-2 α)。以上数据与文献^[3,4]一致, 鉴定化合物 I 为二氢菜豆酸-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 II 白色粉末, $IR_{KBr}^{max} \text{ cm}^{-1}$: 3350, 2960, 1640, 1580, 1515; 负离子 FABMS m/z : 431 $[M - H]^-$, 分子式为 $C_{19}H_{28}O_{11}$; 1H NMR (MeOH- d_4): δ 7.50 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-2, 6), 7.42 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-3, 5), 7.25 (1H, m, H-4), 4.92, 4.64 (each 1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-7), 4.41 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.14, 3.80 (each 1H, dd, $J = 11.7, 1.7$ Hz, H-6'), 3.86, 3.66 (each 1H, dd, $J = 11.9, 1.8$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (MeOH- d_4): δ 139.1 (s, C-1), 129.2 (d, C-2, 6), 129.2 (d, C-3, 5), 128.7 (d, C-4), 72.0 (t, C-7), 103.5 (d, C-1'), 75.2 (d, C-2'), 78.1 (d, C-3'), 71.7 (d, C-4'), 77.2 (d, C-5'), 70.0 (t, C-6'), 105.0 (c-

1''), 75.2 (d, C-2''), 78.1 (d, C-3''), 71.7 (d, C-4''), 78.1 (d, C-5''), 61.7 (t, C-6'')。以上数据与文献^[5]一致, 鉴定化合物 II 为苜蓿醇-*O*- $[\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 6)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 III 白色粉末, $IR_{KBr}^{max} \text{ cm}^{-1}$: 3320, 2960, 1645, 1575, 1510; 负离子 FABMS m/z : 431 $[M - H]^-$, 分子式为 $C_{19}H_{28}O_{11}$; 1H NMR (MeOH- d_4): δ 7.67 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-2, 6), 7.39 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-3, 5), 7.24 (1H, m, H-4), 5.32 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 5.11, 4.82 (each 1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7), 4.99 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''); ^{13}C NMR (MeOH- d_4): δ 139.0 (s, C-1), 128.0 (d, C-2, 6), 128.7 (d, C-3, 5), 127.7 (d, C-4), 71.0 (t, C-7), 102.4 (d, C-1'), 84.4 (d, C-2'), 78.5 (d, C-3'), 71.5 (d, C-4'), 78.2 (d, C-5'), 62.8 (t, C-6'), 106.7 (c-1''), 76.9 (d, C-2''), 78.6 (d, C-3''), 71.7 (d, C-4''), 78.2 (d, C-5''), 62.7 (t, C-6'')。以上数据与文献^[6]一致, 鉴定化合物 III 为苜蓿醇-*O*- $[\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 2)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 IV 黄色针晶(甲醇), mp 208 ~ 210 $^{\circ}C$, $[\alpha] + 16.5^{\circ}$ ($c = 0.2$ MeOH); $IR_{KBr}^{max} \text{ cm}^{-1}$: 3400, 1620, 1290, 1202, 1080; 负离子 FABMS m/z : 461 $[M - H]^-$, 分子式为 $C_{22}H_{22}O_{11}$; 1H NMR (DMSO- d_6): δ 7.47 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 7.44 (1H, s, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-8), 4.89 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1''), 4.16 (1H, t, $J = 4.5$ Hz, H-2''), 3.94 (3H, s, H-OCH₃), 3.87 (1H, dd, $J = 12.0, 1.6$ Hz, H-6''), 3.74 (1H, dd, $J = 12.0, 1.6$ Hz, H-6''), 3.47 (1H, overlap, H-3''), 3.47 (1H, overlap, H-4''), 3.34 (1H, m, H-5''); ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 166.1 (s, C-2), 104.3 (d, C-3), 184.0 (s, C-4), 162.0 (s, C-5), 109.2 (s, C-6), 165.0 (s, C-7), 95.3 (d, C-8), 158.7 (s, C-9), 105.2 (s, C-10), 123.6 (s, C-1'), 110.6 (d, C-2'), 149.5 (s, C-3'), 152.2 (s, C-4'), 116.8 (d, C-5'), 121.8 (d, C-6'), 75.3 (d, C-1''), 72.6 (d, C-2''), 80.1 (d, C-3''), 71.8 (d, C-4''), 82.6 (d, C-5''), 62.9 (t, C-6''), 56.7 (s, C-OCH₃)。以上数据与文献^[7]一致, 鉴定化合物 IV 为异金雀花素。

化合物 V 黄色针晶(甲醇),分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$, mp 212 ~ 214 °C, 负离子 FABMS m/z : 609 $[M - H]^-$, 464 $[M - 146]^-$, 301 $[M - H - 146 - 162]^-$ 。结合 1H NMR 和 ^{13}C NMR 的测定结果, 判断化合物 V 可能为 Rutin, 经与标准品核对得以确证。

References

- [1] 郑占虎(Zheng ZH), 董泽宏(Dong ZH), 余靖(She J). 中药现代研究与临床应用[M]. 北京: 学苑出版社, 1997. 1: 148-156.
- [2] 戴好富(Dai HF), 周俊(Zhou J), 彭再刚(Peng ZG), 等. 北五味子的水溶性化学成分[J]. 天然产物研究与开发(Nat Prod Res Dev), 2001, 13(1): 24-26.
- [3] Milborrow BV. The absolute configuration of phaseic acid and

- dihydrophaseic acids[J]. *Phytochemistry*, 1975, 14: 1045-1053.
- [4] Champavier Y, Comte G, Vercauteren J, et al. Nortriterpenoid and sesquiterpenoid glucosides from *Juniperus phynicea* and *Galega officinalis*[J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 1219-1223.
- [5] Okamura N, Yagi A, Nishhioka I. Studies on the constituents of *Zizyphi Fructus*. V. Structures of glycosides of benzyl alcohol, vomifolol and naringenin[J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(12): 3507-3514.
- [6] Rosa SD, Giulio AD, Tommonaro G. Aliphatic and aromatic glycosides from the cell cultures of *Lycopersicon esculentum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(4): 1031-1034.
- [7] Abou-Zaid MM, Lombardo DA, Kite GC, et al. Acylated flavone C-glycosides from *Cucumis sativus*[J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(1): 167-172.
- [8] Markham KR, Ternai B, Stanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-3 naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives[J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389-1397.

Glycosides from *Schisandra chinensis*

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

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

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

[ABSTRACT] **AIM:** To study the chemical constituents of *Schisandra chinensis*. **METHODS:** Separating the constituents of *Schisandra chinensis* using various kinds of chromatography and identifying their structures on the basis of spectral analysis. **RESULTS:** Five compounds were isolated from the fruits of *Schisandra chinensis*. Their structures were established as dihydrophaseic acid-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside (I), benzyl alcohol-*O*- β -*D*-glucopyranosyl (1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside (II), benzyl alcohol-*O*- β -*D*-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranoside (III), (+)-isoscoparin (IV), and quercetin-3-*O*- β -*L*-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside (V) based on the analysis of spectral data of IR, FAB-MS, and NMR. **CONCLUSION:** All compounds were isolated from this plant for the first time.

[KEY WORDS] Magnoliaceae; *Schisandra chinensis*; Glycoside

[Foundation Item] This project was supported by the Key Project of the Chinese Academy of Sciences (KZ 952-J1-111)