

长梗南五味子化学成分的研究

游志鹏* 廖玫江 石玉瑚 陈耀祖**

(新疆农业科学院微生物研究所, 乌鲁木齐 830000; ** 兰州大学化学系, 兰州 730000)

摘要 从长梗南五味子(*Kadsura longepedunculata*)根中分离出一个新化合物, 经光谱和化学方法证明为南五内酯酸(kadsulactone acid, I), 同时还分离得到 5 个已知化合物: 南五内酯(II)、(+)-安五脂素(III)、二氢愈疮木脂素(IV)、*d*-表加巴辛(V)和 β -谷甾醇(VI)。

关键词 长梗南五味子; 南五内酯酸; 南五内酯

长梗南五味子(*Kadsura longepedunculata*)系五味子科植物, 主要分布在我国南部^[1]。根部药用, 可治风湿、胃痛、胃肠炎和跌打损伤等^[2]。为探索南梗五味子根的有效成分, 我们对其进行化学研究, 分离得到 6 个化合物, 其中一个为新化合物, 命名为南五内酯酸(I), 经 IR, MS, ¹HNMR, ¹³CNMR 和 DEPT 谱分析证明其结构为 I。其它为已知化合物, 即南五内酯(II), (+)-安五脂素(III), 二氢愈疮木脂素(IV), *d*-表加巴辛(V)和 β -谷甾醇(VI)。

南五内酯酸(I)为无色块晶, mp 180~182°C, 高分辨质谱确定其分子组成为 C₃₀H₄₄O₄, (实测值: 468.6764, 计算值: 468.6746)。IR 在 3333~2666 cm⁻¹处有一宽峰, 在 1709 cm⁻¹处有一强吸收峰, 以重氮甲烷甲基化后生成单甲酯, 示有一个羧基存在。¹HNMR δ (ppm): 6.63(1H, d, J = 6.8 Hz, 24-H), 4.48(1H, m, 22-H), 2.07(1H, m, 20-H), 1.92(3H, s, 27-H), 0.97(3H, d, J = 6.6 Hz, 21-H), 表明该化合物有五内酯乙、丁和南五内酯相同的 δ -内酯侧链^[3~5], 0.42(1H, d, J = 4.4 Hz, 19-H)和 0.76(1H, d, J = 4.4 Hz, 19-H)以及红外光谱 3072 cm⁻¹提示分子中存在三员环^[6]; 4.81(1H, d, J = 2 Hz, 29-H), 4.73(1H, d, J = 2 Hz, 29-H)。¹³CNMR 和 DEPT δ (ppm): 149.07 (C-4),

111.52(C-29, CH₂), 示分子中存在末端双键。将 I 与南五内酯¹³CNMR 和 DEPT 比较(表 1), 除 C-3, C-4, C-29 和 C-30 化学位移相差较远外, 其它基本吻合, 从而认为 C-3 氧化开环形成羧

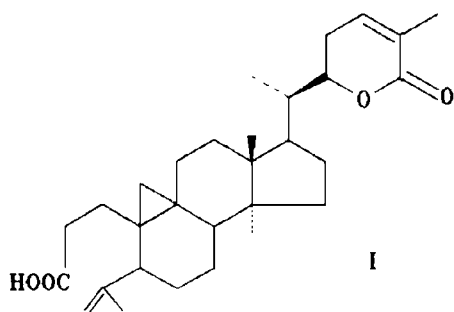
Tab 1 ¹³CNMR chemical shifts of I and II

C	I	I(DEPT)	II	II(DEPT)
1	28.64	CH ₂	33.41	CH ₂
2	31.36	CH ₂	37.42	CH ₂
3	179.64	C	216.27	C
4	149.07	C	50.20	C
5	45.70	CH	48.41	CH
6	24.66	CH ₂	21.45	CH ₂
7	27.50	CH ₂	27.06	CH ₂
8	47.47	CH	47.80	CH
9	21.10	C	20.75	C
10	26.91	C	26.04	C
11	26.73	CH ₂	25.87	CH ₂
12	35.48	CH ₂	35.95	CH ₂
13	45.48	C	45.86	C
14	48.44	C	48.41	C
15	32.76	CH ₂	32.06	CH ₂
16	26.63	CH ₂	26.62	CH ₂
17	45.95	CH	48.21	CH
18	17.10	CH ₃	17.88	CH ₃
19	29.74	CH ₂	29.49	CH ₂
20	39.00	CH	39.15	CH
21	12.92	CH ₃	13.01	CH ₃
22	80.47	CH	80.56	CH
23	23.54	CH ₂	23.51	CH ₂
24	139.42	CH	139.31	CH
25	128.08	C	128.57	C
26	166.52	C	166.49	C
27	16.83	CH ₃	17.00	CH ₃
28	19.28	CH ₃	19.44	CH ₃
29	111.53	CH ₂	22.1	CH ₃
30	19.60	CH ₃	20.7	CH ₃

本文于 1996 年 5 月 13 日收到。

* 现地址: 中国科学院上海植物生理研究所分子遗传室, 上海 200032

基。C-29 和 C-4 之间形成双键,证明其结构为 I。



实验部分

熔点用北京第二光学仪器厂 X4 熔点仪测定,温度未校正。红外光谱用 Nicolet FT-5DX 型仪测定,KBr 压片。比旋光用 JASCOF-20CO 仪测定。核磁共振谱用 Bruker AM-400 型测定,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标。质谱用 Z-AB-HS 型质谱仪测定,EI 离子源。植物样品采自浙江杭州地区。

1 提取与分离

取长梗南五味子根 3 kg 粉碎,以 95% EtOH 浸泡 3 次,合并提取液,减压蒸去溶剂得黑色油状浸膏,硅胶柱层析,分别用石油醚和 EtOAc 洗脱,得 EtOAc 提取物 80 g。取其中 40 g,硅胶柱层析,石油醚—Me₂CO(21:1,15:1,10:1,5:1,1:1,1:2)梯度洗脱,得 29 个组分。其中组分 8,15,17 静置后有结晶析出分别为 II(80 mg),III(5 g)和 V(150 mg)。取组分 18,硅胶柱层析,石油醚—Me₂CO(30:1)洗脱,收集第 10~14 组分,合并,纯化得 VI。取组分 29,硅胶柱层析,CHCl₃—Me₂CO(30:1)洗脱,组分第 5,7 分别为化合物 IV(200 mg)和 I(20 mg)。

2 结构鉴定

南五内酯酸(I) 无色块状结晶,mp 180~182°C。IR(KBr) cm⁻¹: 3333~2666(s, OH), 3027(m), 1709(s, C=O), 1452(w), 1378(w), 1299(w), 1224(w), 1121(m), 1031(w), 912(m), 731(s), 647(w)。MS m/z(%): 468(M⁺, 35), 453(85), 425(10), 369(40), 314(30), 287(20), 233(30), 121(60), 107(70), 85(100), 55(95)。¹HNMR(400 Hz) δ(ppm): 6.63(1H, d,

J = 6.2 Hz, 24-H), 4.81(1H, d, J = 2 Hz, 29-H), 4.73(1H, d, J = 2 Hz, 29-H), 4.48(1H, m, 22-H), 2.07(1H, m, 20-H), 1.92(3H, s, 27-H), 1.68(3H, s), 1.00(3H, s), 0.97(3H, d, J = 6.6 Hz, 21-H), 0.92(3H, s), 0.42(1H, d, J = 4.4 Hz, 19-H), 0.76(1H, d, J = 4.4 Hz, 19-H)。¹³CNMR 见表 1。

取 I 按常规方法用重氮甲烷酯化,得针状结晶,mp 150~152°C, ¹HNMR(400 Hz) δ(ppm): 3.58(3H, s), 其它峰与酯化前相同。

南五内酯(II) 无色片状结晶,mp 244~246°C, IR(KBr) cm⁻¹: 3057(w), 2966(s), 2938(s), 2868(s), 1714(s), 1713(s), 1461(m), 1384(m), 1236(w), 1152(m), 1117(w), 1333(w), 955(w), 857(w), 751(w), 582(w), 526(w)。MS m/z(%): 452(M⁺, 80), 437(20), 353(30), 314(25), 233(10), 133(40), 121(45), 107(50), 95(100), 81(50), 55(85)。¹HNMR(400 MHz) δ(ppm): 6.63(1H, d, J = 6.12 Hz), 4.48(1H, m), 2.07(1H, m), 1.92(3H, s), 1.12(3H, s), 1.07(3H, s), 0.98(3H, d, J = 6.8 Hz), 0.90(3H, s), 0.80(1H, d, J = 4 Hz), 0.60(1H, d, J = 4 Hz)与文献值一致^[4]。¹³CNMR 见表 1。

(+)-安五脂素(III) 无色块状结晶,mp 70~71°C。[α]_D²⁷ 3.29°(c 14.00, CHCl₃)。MS m/z(%): 328(M⁺, 50), 137(100), 135(5), 105(10), 77(30), 57(30)。¹HNMR(400 MHz) δ(ppm): 2.72(2H, dd, J = 5.0, 13.6 Hz, 1-H), 2.28(1H, dd, J = 9.2, 13.6 Hz, 4-H), 2.25(1H, dd, J = 9.4, 13.7 Hz, 4-H), 1.77~1.6(2H, m, 2-H, 3-H), 0.83(3H, d, J = 6.6 Hz), 0.82(3H, d, J = 6.6 Hz), 3.81(3H, s, OCH₃), 5.88(1H, d, J = 2 Hz, OCH₂O), 5.87(1H, d, J = 2 Hz, OCH₂O), 6.82(1H, d, J = 7.9 Hz), 6.71(1H, d, J = 7.8 Hz), 6.64(1H, d, J = 1.8 Hz), 6.63(1H, m), 6.60(1H, d, J = 1.6 Hz), 6.58(1H, m)。与文献值一致^[7,8]。

二氢愈疮木脂素(IV) 针状结晶,mp 84~85°C, [α]_D²⁰ 0°(c 14.00, CHCl₃)。IR(KBr) cm⁻¹: 3500~3426(s), 1606(s), 1515(s), 1460

(s), 1374(s), 1273~1240(s), 1029(s), 868(m), 814(s)。MS m/z (%): 330(M^+ , 98), 198(8), 165(11), 137(100), 122(56), 94(38), 77(26)。 ^1H NMR (400 MHz) δ (ppm): 6.87~6.59(m, 6H), 5.30(br, OH), 3.84(s, 6H), 2.12~2.82(m, 4H), 1.70(m, 2H), 0.84(d, 6H)。与文献值一致^[9]。

d-表加巴辛(V) 无色块状结晶, mp 113~115°C, IR(KBr) cm^{-1} : 2966(m), 2910(m), 2875(m), 1609(w), 1496(s), 1447(s), 1384(w), 1103(w), 1039(m), 997(m), 934(m), 846(m), 800(m), 639(w), 603(w), 575(w), 428(w)。MS m/z (%): 340(M^+ , 30), 190(100), 175(40), 162(30), 145(80), 117(20), 91(10), 65(10)。 ^1H NMR (400 MHz) δ (ppm): 6.8(6H, m), 5.39(1H, d, $J=4$ Hz), 4.60(1H, d, $J=9.3$ Hz), 4.93(4H, s), 2.39(2H, m), 0.98(3H, d, $J=6.8$ Hz), 0.62(3H, d, $J=7$ Hz)。与文献值一致^[7,10]。

β -谷甾醇(VI) 无色针状结晶, mp 135~138°C, IR(KBr) cm^{-1} : 3424(s), 3060~2930(s), 1464(s), 1380(s), 1060(s)。MS m/z (%): 414(M^+ , 70), 396(32), 329(24), 303(37), 213(19), 145(31), 95(50)。与 β -谷甾醇标准品共薄层, R_f 值相同, 混合熔点不下降。

致谢 植物样品由兰州医学院赵汝能教授鉴定。

IR, MS, NMR 承兰州大学测试中心测试。岳建民、丁立生和李元宗等同志对本文提出许多宝贵意见。

参 考 文 献

- 1 宋万志, 肖培根. 中国五味子科药用植物及其木脂素成分. 中草药, 1982, **13**:40
- 2 中华人民共和国卫生部药典委员会编. 中华人民共和国药典. 北京: 人民卫生出版社, 1977:396
- 3 刘嘉森, 黄梅芬. 五内酯丙和五内酯丁的结构研究. 化学学报, 1984, **42**:464
- 4 Tan R, Xue H, Li LN. Kadsulactone and kadsudilactone, two new triterpenoid lactones from *Kadsura* species. *Planta Med*, 1991, **57**:87
- 5 Liu JS, Huang MF, Ayer WA, et al. Schisanlactone B, a new triterpenoid from a *Schisandra* sp. *Tetrahedron Lett*, 1983, **24**:2355
- 6 Takahashi K, Takani M. Studies on constituents of medicinal plants XIV, Constituents of *Schizandra nigra* Max (1). *Chem Pharm Bull*, 1975, **23**:538
- 7 刘嘉森, 黄梅芬. 华中五味子的研究. 化学学报, 1984, **42**:264
- 8 刘嘉森, 黄梅芬. (+)-安五脂素的分离与结构. 有机化学, 1988, **8**:227
- 9 王洪洁, 陈延镛. 红花五味子中木脂成分的研究. 药理学报, 1985, **20**:832
- 10 黄梅芬, 方圣鼎, 高耀良. 华中五味子的研究 VII. 植物学报, 1982, **24**:451

STUDIES ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF *KADSURA LONGEPEDUNCULATA*

ZP You, MJ Liao, YH Shi and YZ Chen

(Institute of Microbiology, Xinjiang Agricultural Academy, Wulumuqi 830000;

* Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

ABSTRACT The chemical constituents of *Kadsura Longepedunculata* collected from Zhejiang province were studied. Six compounds were isolated and their structures were elucidated based on physical and spectral analysis. Among them, one is a new compound, which is named kadsulactone acid (I) and the others are kadsulactone (II), (+)-anwulignan (III), mesodihydroguaiaretic acid (IV), *d*-epidalbacin(V) and beta-sitosterol (VI).

KEY WORDS *Kadsura Longepedunculata*; Kadsulactone acid; Kadsulactone