

异型南五味子的化学成分研究^{*1}

罗艺萍^{1,2}, 王素娟¹, 赵静峰¹, 羊晓东¹, 李良¹

(1. 云南大学 教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091;

2. 云南思茅师范高等专科学校 生命科学系, 云南 普洱 665000)

摘要:对产于云南绿春异型南五味子(*Kadsura heteroclita* (Roxb.) Craib)的化学成分进行研究.采用硅胶柱层析、重结晶等分离手段从中分离纯化得到8个化合物,通过现代波谱技术和理化常数测定鉴定了它们的结构,分别为 kadsudilactone (1),长南酸(changnanic acid 2),nigranoic acid(3),acetyl aleuritic acid(4),(+)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O-β-D-glucopyranoside(5),isolariciresinol-9-O-β-D-xylopyranoside(6),β-谷甾醇(β-sitosterol 7),胡萝卜苷(daucosterol 8).化合物1,5和6为首次从该植物中分离得到,化合物5和6则首次从南五味子属植物中分离得到.

关键词:异型南五味子;化学成分;三萜

中图分类号:Q 949.74701;Q 946 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-7971(2009)04-0406-04

异型南五味子(*Kadsura heteroclita* (Roxb.) Craib)系五味子科(Schisandraceae)南五味子属(*Kadsura heteroclita*)植物,为多年生草本,分布于云南西北部、西藏、四川西北部等海拔3 350~4 700 m的高山草地^[1].其藤、根均可入药,具有祛风除湿、行气活血之功效,用于治疗风湿痹痛、胃及十二指肠溃疡、急慢性肠胃炎、痛经、产后腹痛、跌打损伤等症,是我国传统中药“鸡血藤”的主要来源植物^[2].南五味子属植物主要含有三萜和木脂素类化合物,药理活性研究表明这些化合物具有抗癌活性,抗肿瘤活性,抗肝炎病毒,抗脂质过氧化等活性^[2,3].文献报道了产于云南凤庆的异型南五味子的化学成分研究,从中分离得到了木脂素和三萜类化合物^[4].对云南绿春异型南五味子藤茎的化学成分进行研究,从中分离鉴定了8个化合物,分别为:kadsudilactone(1),长南酸(2),nigranoic acid(3),acetyl aleuritic acid(4),(+)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O-β-D-glucopyranoside(5),isolariciresinol-9-O-β-D-xylopyranoside(6),β-谷甾醇(7),胡萝卜苷(8).化合物1,5和6为首次从该植物中分离得到,化合物5和6则首次从南五味子属植物中分离得到.

1 实验部分

1.1 仪器及材料 实验所用硅胶是青岛海洋化工厂生产的0.15~0.074 mm或0.074~0.48 mm硅胶.TLC亦采用该厂生产的GF254高效硅胶板,其他试剂均为化学纯或分析纯.熔点用XT-4显微熔点测定仪测定(温度计未校正);紫外和红外分别用岛津UV-210A和IR-450光谱仪测定;质谱用VG Auto Spec-3000质谱仪及LCMS-QP1000色质联用仪测定;NMR用Bruker AM-500 Hz核磁共振仪测定(TMS作内标).

1.2 植物样品 异型南五味子(*Kadsura heteroclita* (Roxb.) Craib)藤茎于2006年11月采于云南绿春黄连山自然保护区.样品经云南大学胡志浩教授鉴定,现存放于云南大学教育部植物资源药物化学重点实验

* 收稿日期:2009-01-07

基金项目:云南省自然科学基金资助项目(2005B0001Q);云南省教育厅科学研究基金项目(06Z018A).

作者简介:罗艺萍(1964-),女,云南人,副教授,主要从事天然药物化学方面的研究.

通讯作者:李良(1965-),男,云南人,教授,主要从事天然药物化学方面的研究,E-mail:liliang5758@hotmail.com.

室.

1.3 提取与分离 17.5 kg 异型南五味子藤茎粗粉用 95% 的工业乙醇冷浸提取(4 × 30 L), 合并提取液后, 减压蒸馏回收提取液, 得粗提物. 将粗提物悬浮于水中, 分别以石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚部分 50 g, 乙酸乙酯部分 290 g, 正丁醇部分 155 g. 其中乙酸乙酯部分反复通过硅胶柱层析, 分别得到化合物 1 (103.1 mg)、2 (31 mg)、3 (1.272 g)、4 (15 mg)、5 (1.1 g)、6 (185.3 mg)、7 (231 mg)、8 (200 mg), 经各种波谱数据以及与标准品对照的方法鉴定其结构.

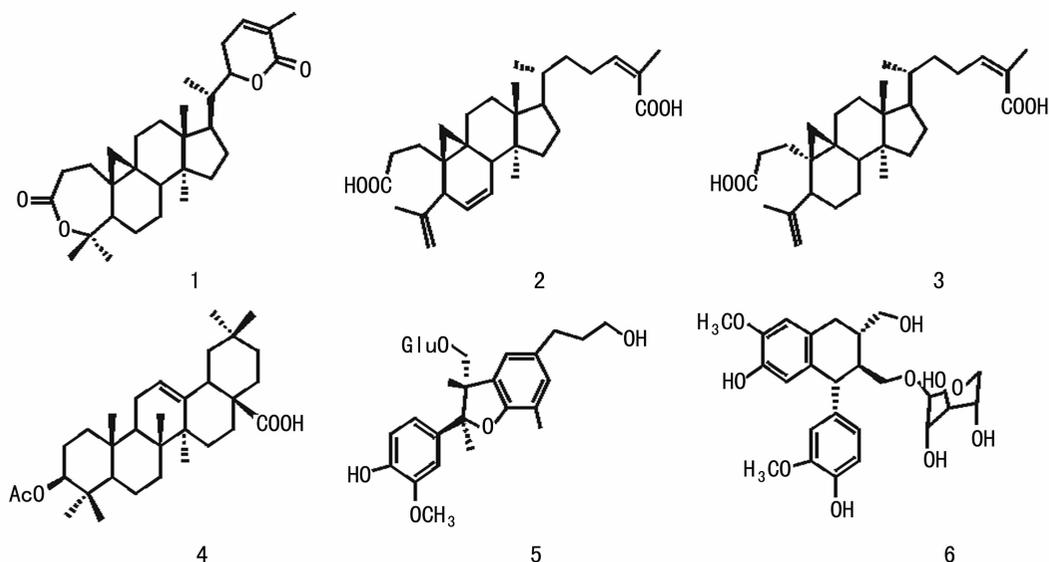


图 1 异型南五味子中的化合物 1~6 的结构

Fig. 1 The structures of compounds 1—6 from *Kadsura heteroclita*

2 结构鉴定

2.1 化合物 1 白色粉末, 分子式为: $C_{30}H_{44}O_4$, 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 6.60 (1H, d, $J = 6.02$ Hz, H - 24), 4.46 (1H, H - 22), 3.65 (2H, H - 23), 1.91 (3H, H - 27), 1.46 (3H, H - 29), 1.40 (3H, H - 30), 1.22 (3H, H - 21), 1.01 (3H, H - 18), 0.91 (3H, H - 28); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 26.6 (t, C - 1), 34.6 (t, C - 2), 175.0 (s, C - 3), 86.8 (s, C - 4), 48.2 (d, C - 5), 25.5 (t, C - 6), 29.1 (t, C - 7), 47.7 (d, C - 8), 26.9 (s, C - 9), 22.5 (s, C - 10), 29.7 (t, C - 11), 32.3 (t, C - 12), 47.9 (s, C - 13), 44.9 (s, C - 14), 26.7 (t, C - 15), 35.3 (t, C - 16), 49.3 (d, C - 17), 16.5 (q, C - 18), 24.9 (t, C - 19), 38.6 (d, C - 20), 12.6 (q, C - 21), 80.1 (d, C - 22), 23.0 (t, C - 23), 138.9 (d, C - 24), 127.9 (s, C - 25), 166.1 (s, C - 26), 17.7 (q, C - 27), 19.1 (q, C - 28), 30.5 (q, C - 29), 19.1 (q, C - 30). 以上波谱数据与 kadsudilactone^[5]一致, 故化合物 1 确定为 kadsudilactone.

2.2 化合物 2 白色针状晶体, 分子式为: $C_{30}H_{44}O_4$, 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H - 24), 5.46 (1H, ddd, $J = 10.6, 2.8$ Hz, 2.3 Hz, H - 6), 5.40 (1H, $J = 10.6$ Hz, H - 7), 5.01, 4.87 (各 1H, s, CH_2 - 28), 3.27 (1H, br, H - 5), 1.90 (3H, s, CH_3 - 27), 1.68 (3H, s, CH_3 - 29), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, CH_3 - 21), 0.94, 0.77 (各 3H, s, 18 - CH_3 , CH_3 - 30), -0.10 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H - 19), 0.78 (1H, d, covered, H - 19); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 33.6 (t, C - 1), 33.4 (t, C - 2), 175.9 (s, C - 3), 148.9 (s, C - 4), 51.0 (d, C - 5), 130.2 (d, C - 6), 128.5 (d, C - 7), 44.5 (d, C - 8), 26.4 (s, C - 9), 29.8 (s, C - 10), 36.6 (t, C - 11), 29.6 (t, C - 12), 45.6 (s, C - 13), 50.4 (s, C - 14), 28.9 (t, C - 15), 29.2 (t, C - 16), 46.3 (d, C - 17), 20.0 (q, C - 18), 25.5 (t, C - 19), 36.4 (d, C - 20), 27.0 (q, C - 21), 31.6 (t, C - 22), 28.1 (t,

C-23), 142.5(d, C-24), 128.7(s, C-25), 170.6(s, C-26), 21.5(q, C-27), 112.9(t, C-28), 20.4(q, C-29), 21.3(q, C-30). 以上波谱数据与长南酸^[6]一致, 故化合物 2 确定为长南酸.

2.3 化合物 3 白色针状晶体, 分子式为: $C_{30}H_{46}O_4$, 1H NMR($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 6.07(1H, t, H-24), 4.80, 4.72(each 1H, br s, H-28), 1.89(3H, s, H-27), 1.64(3H, s, H-29), 0.94(3H, s, H-18), 0.92(3H, s, H-30), 0.89(3H, d, H-21), 0.73, 0.37(each 1H, d, H-19); ^{13}C NMR($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 28.9(t, C-1), 31.7(t, C-2), 180.9(s, C-3), 149.5(s, C-4), 46.0(d, C-5), 27.9(t, C-6), 21.5(t, C-7), 49.1(d, C-8), 28.2(s, C-9), 26.9(s, C-10), 35.9(t, C-11), 35.7(t, C-12), 45.3(s, C-13), 47.8(s, C-14), 33.2(t, C-15), 27.2(t, C-16), 52.2(d, C-17), 19.5(q, C-18), 30.1(t, C-19), 36.2(d, C-20), 17.9(q, C-21), 27.0(t, C-22), 25.1(t, C-23), 147.6(d, C-24), 126.0(s, C-25), 174.0(s, C-26), 19.9(q, C-27), 111.7(t, C-28), 20.6(q, C-29), 18.0(q, C-30). 以上波谱数据与 nigranoic acid^[7]一致, 故化合物 3 确定为 nigranoic acid.

2.4 化合物 4 白色粉末, 分子式为: $C_{32}H_{52}O_2$, 1H NMR($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 5.22(1H, m, H-12), 4.49(1H, dd, $J=8$ Hz, 4Hz, H-3), 2.02(3H, s, Ac), 1.08($6 \times CH_3$), 0.97, 0.88, 0.87, 0.86, 0.77; ^{13}C NMR($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 32.5(t, C-1), 22.8(t, C-2), 80.9(d, C-3), 37.7(s, C-4), 55.3(d, C-5), 18.2(t, C-6), 33.8(t, C-7), 39.3(s, C-8), 47.5(d, C-9), 37.0(s, C-10), 23.3(t, C-11), 122.5(d, C-12), 143.6(s, C-13), 41.5(s, C-14), 27.7(t, C-15), 23.4(t, C-16), 46.5(s, C-17), 40.9(d, C-18), 45.8(t, C-19), 30.7(s, C-20), 38.0(t, C-21), 32.4(t, C-22), 17.2(q, C-23), 16.7(q, C-24), 25.9(q, C-25), 15.4(q, C-26), 21.3(q, C-27), 184.4(s, C-28), 28.0(q, C-29), 33.1(q, C-30), 171.1(s, C-31), 23.6(q, C-32). 以上波谱数据与 acetyl aleuritolic acid^[8]一致, 故化合物 4 确定为 acetyl aleuritolic acid.

2.5 化合物 5 白色粉末, 分子式为: $C_{26}H_{34}O_{11}$, 1H NMR(CH_3DH , 300 MHz) δ : 2.88(2H, t, $J=8.0$ Hz, H-7'), 3.83, 3.66(each 3H, s, $2 \times OCH_3$), 3.92(2H, t, $J=6.0$ Hz, H-9), 4.97(1H, d, $J=7.0$ Hz, Glu, H-1''), 5.97(1H, d, $J=6.0$ Hz, H-7), 6.92, 7.09(each 1H, d, $J=1.0$ Hz, H-2', 6'), 7.14(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 7.25(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.37(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2); ^{13}C NMR($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 133.8(s, C-1), 111.4(d, C-2), 148.0(s, C-3), 149.2(s, C-4), 116.2(d, C-5), 122.1(d, C-6), 83.8(d, C-7), 54.1(d, C-8), 73.7(t, C-9), 130.1(s, C-1'), 113.4(d, C-2'), 142.3(s, C-3'), 147.5(s, C-4'), 136.5(s, C-5'), 119.6(d, C-6'), 33.6(t, C-7'), 36.4(t, C-8'), 60.5(t, C-9'), 56.7(OCH_3), 56.4(OCH_3), 102.9(d, C-1''), 74.9(d, C-2''), 78.2(d, C-3''), 71.4(d, C-4''), 77.9(d, C-5''), 62.5(t, C-6''). 以上波谱数据与 (+)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O- β -D-glucopyranoside^[9]一致, 故化合物 5 确定为 (+)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O- β -D-glucopyranoside.

2.6 化合物 6 白色粉末, 分子式为: $C_{25}H_{32}O_{10}$, 1H NMR(Pyridine, 300 MHz) δ : 7.23(1H, s, H-2), 7.25(1H, d, $J=19$ Hz, H-5), 7.01(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 6.85(2H, s, H-2', H-5'), 4.59(4H, H-1'', H-9', H-8), 4.25(5H, m, H-9, H-4'', H-3'', H-2''), 3.79(3H, OCH_3), 3.72(3H, OCH_3), 3.61(2H, H-5''), 3.20(2H, H-7'), 2.43(2H, H-8', H-7); ^{13}C NMR(Pyridine, 75 MHz) δ : 136.0(s, 116.4(d, C-2), 148.9(s, C-3), 148.0(s, C-4), 118.5(d, C-5), 124.6(d, C-6), 47.4(d, C-7), 49.4(d, C-8), 66.2(t, C-9), 130.1(s, C-1'), 114.5(d, C-2'), 150.5(s, C-3'), 148.4(s, C-4'), 119.9(d, C-5'), 139.8(s, C-6'), 35.8(t, C-7'), 41.2(t, C-8'), 70.5(t, C-9'), 108.0(d, C-1''), 77.1(d, C-2''), 80.4(d, C-3''), 73.1(d, C-4''), 69.1(d, C-5''), 58.0(q, OCH_3). 以上波谱数据与 isolariciresinol-9-O- β -D-xylopyranoside^[10]一致, 故化合物 6 确定为 isolariciresinol-9-O- β -D-xylopyranoside.

2.7 化合物 7 无色针状晶体, m. p. 136.5~137 °C, 与 β -谷甾醇标准品进行对照, 混合熔点不下降; 在多种溶剂系统中进行薄层层析(TLC)检测, R_f 值一致, 且显色相同, 故确定为 β -谷甾醇(β -sitosterol).

2.8 化合物 8 白色粉末, 与胡萝卜苷标准品进行对照, 在多种溶剂系统中进行薄层层析(TLC)检测, R_f

值一致,且显色相同,故确定为胡萝卜苷(daucosterol)。

3 结果与讨论

本文从产于云南绿春的异型南五味子藤茎中,分离得到了8个化合物,其中化合物1,5和6为首次从该植物中分离得到。文献[5]报道,化合物1(kadsudilactone)在同属植物长梗南五味子(*Kadsura longipedunculata*)中分离得到;而化合物5和6则首次从南五味子属植物中分离得到。南五味子属植物含有丰量的木脂素和三萜类化合物^[3]。联苯环辛烯类木脂素和三萜是该属植物的主要活性成分。据文献报道,该属植物中木脂素类化合物具有拮抗血小板活化因子(PAF)、抗肿瘤、抗HIV、抗脂质过氧化以及抗肝损伤等活性^[2,3];三萜类化合物具有抗艾滋病毒、抗癌、抑制胆固醇生物合成和抗生育等作用^[2]。本文中所分离得到的化合物1,2,3和4为三萜类化合物,化合物5和6为木脂素类化合物,我们将进一步对其进行生物活性研究,从而为该药用植物的利用提供科学依据。

参考文献:

- [1] 侯宽昭. 中国种子植物科属词典[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 蒋仕丽, 章蕴毅, 陈道峰. 异型南五味子丁素、五味子酚和(+)-安五脂素对血小板聚集的影响[J]. 复旦学报: 医学版, 2005, 32(4): 467-478.
- [3] 陈道峰, 徐国钧, 徐珞珊. 中药鸡血藤的原植物调查与商品鉴定[J]. 中草药, 1993, 24(1): 34-37.
- [4] PU J X, YANG L M, XIAO W L, et al. Compounds from *Kadsura heteroclita* and related anti-HIV activity[J]. Phytochemistry, 2008, 69(5): 1266-1272.
- [5] TAN R, XUE H, LI L N. Kadsulactone and kadsudilactone, two new triterpenoid lactones from *Kadsura species*[J]. Planta Med, 1991, 57(1): 87-90.
- [6] 刘嘉森, 黄梅芳. 五内酯E和长南酸的分离与结构[J]. 化学学报, 1991, 49: 502-506.
- [7] SUN H D, QIU S X, LIN L Z. Nigranoic acid, a triterpenoid from *Schisandra sphaerandra* that inhibits HIV-1 reverse transcriptase[J]. J Nat Prod, 1996, 59(5): 525-527.
- [8] MUHAMAD B Z, JEFFREYS J A D, WATERMAN P G., et al. Naphthoquinones and triterpenes from some Asian diospyros species[J]. Phytochemistry, 1984, 23(7): 1481-1484.
- [9] WANG C Z, JIA Z J. Lignan, phenylpropanoid and iridoid glycosides from *Pedicularis torta*[J]. Phytochemistry, 1997, 45(1): 159-166.
- [10] 左国营, 何红平, 洪鑫, 等. 民间草药椭圆叶绣线菊的非生物碱成分[J]. 云南植物研究, 2005, 27(1): 101-106.

Study on the chemical constituents of *Kadsura heteroclita*

LUO Yi-ping^{1,2}, WANG Su-juan¹, ZHAO Jing-feng¹, YANG Xiang-dong¹, LI-Liang¹

(1. Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resources(Yunnan University), Ministry of Education,

School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. The Faculty of Life Sciences, Simao Teachers' College, Puer 665000, China)

Abstract: The chemical constituents of *Kadsura heteroclita* (Roxb.) Craib were studied and eight compounds were isolated by silica column chromatography and recrystallization. The structures of the compounds were elucidated as kadsudilactone (1), changnanic acid (2), nigranoic acid (3), acetyl aleuritolic acid (4), (+)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O-D-glu-copyranoside (5), isolaricresinol-9-O-β-D-xylopyranoside (6), β-sitosterol (7) and daucosterol (8) by spectral analysis. Compounds 1, 5 and 6 were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Kadsura heteroclita*; chemical constituents; triterpenoid