

# 北五味子化学成分研究

王丽薇<sup>1,2</sup>, 周长新<sup>2</sup>, Bernd Schneider<sup>3</sup>, 赵昱<sup>2\*</sup> (1. 杭州师范学院, 杭州 310036; 2. 浙江大学药学院中药与天然药物研究室, 杭州 310031; 3. The Biosynthesis/NMR Group Max-Planck-Institut für Chemische Ökologie, Tena Germany 07745)

**摘要:**目的 对北五味子进行进一步化学研究。方法 采用色谱和光谱法分离鉴定北五味子的化学成分。结果 分离得到四个化合物, 分别鉴定为甘氨酸 (ganwuweizic acid, I), 富马酸单乙酯 (monoethyl fumarate, II), 二十四烷酸 (tetracosanoic acid, III), 内消旋二氢愈疮木酸 (meso-dihydroguaiaretic acid, IV)。结论 I, II, III均为首次从该植物中分离得到, IV的<sup>13</sup>C NMR数据为首次报道。

**关键词:**北五味子; 甘氨酸; 富马酸单乙酯; 二十四烷酸; 内消旋二氢愈疮木酸

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 1007-7693(2006)05-0363-03

## Studies on the chemical constituents from the fruit of *Schisandra chinensis*

WANG Li-wei<sup>1,2</sup>, ZHOU Chang-xin<sup>2</sup>, Bernd Schneider<sup>3</sup>, ZHAO Yu<sup>2\*</sup> (1. Hangzhou Teachers College, Hangzhou 310036, China; 2. Department of Traditional Chinese Medicine and Natural Drug Research, College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310031, China; 3. Biosynthesis/NMR Group Max-Planck-Institut für Chemische Ökologie, Tena Germany 07745)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** Elucidation of the chemical constituents from fruits of *Schisandra chinensis* (Turcz) Baill. **METHODS** Chromatographic means and spectral analysis were applied to identify chemical constituents in the title plant. **RESULTS** Four compounds were isolated and characterized as ganwuweizic acid (I), monoethyl fumarate (II), tetracosanoic acid (III) and meso-dihydroguaiaretic acid (IV) respectively. **CONCLUSION** I ~ III were isolated from *S. chinensis* for the first time and the <sup>13</sup>C NMR data of meso-dihydroguaiaretic acid (IV) was firstly offered and confirmed by 2D NMR analysis.

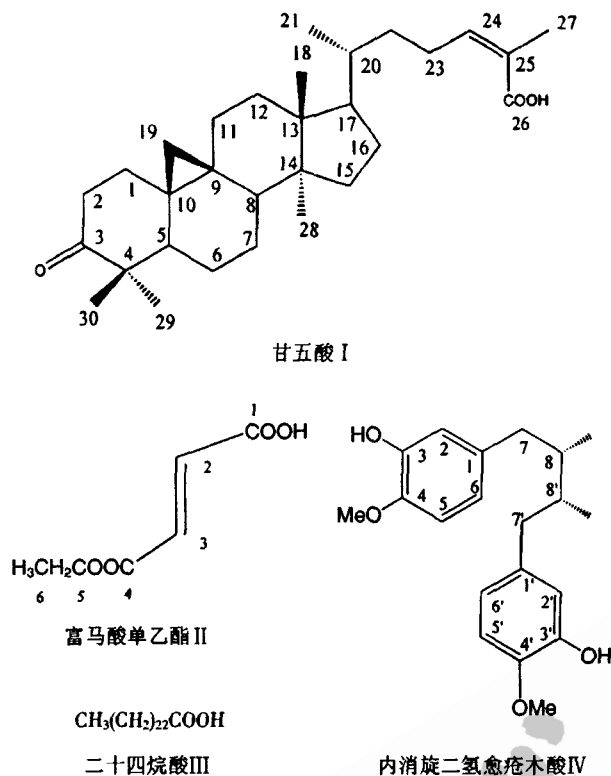
**KEY WORDS:** *Schisandra chinensis* (Turcz) Baill.; ganwuweizic acid; monoethyl fumarate; tetracosanoic acid; meso-dihydroguaiaretic acid

五味子为五味子科北五味子属植物五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz) Baill. 的果实, 习称北五味子, 具有收敛固涩, 益气生津, 补肾宁心之功效。临床用于治疗肺喘虚咳, 心悸失眠等病<sup>[1]</sup>, 近年来发现五味子具有抗氧化、抗肿瘤、抗衰老等多种生物活性<sup>[2-3]</sup>。为了进一步了解该植物生物活性的

物质基础, 笔者对北五味子进行了深入的化学研究, 除了前人已分离到的一些化合物以外, 我们还从其乙醇提取物中分离得到 4 个化合物。通过对它们的理化性质及光谱数据进行分析 (MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, DEPT, NOESY, HMQC 及 HMBC 等), 确证了它们的结构, 其中化合物 I ~ III 为首次从

作者简介: 王丽薇, 浙江大学药学院硕士研究生, 现为杭州师范学院教师。  
通讯作者: 赵昱, Tel: 0571 - 8808449, E-mail: Dryuzhao@126.com

该植物中分离得到。笔者还首次报道了内消旋二氢愈疮木酮(IV)的<sup>13</sup>C-NMR数据。结构见图1。



化合物 I ~ IV 结构图

### 1 仪器和药品

X-4 数字显微熔点测定仪(温度计未校正): Bruker AM-400 型核磁共振仪; ZAB-2F 型质谱仪; 薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 采用瑞典 Amersham pharmacia Biotech AB 公司产品。试剂均为分析纯试剂; 药材购于辽宁省药材公司, 经浙江中医研究院孙静云教授鉴定为 *Schiaand m chinensis* (Turcz) Baill.。

### 2 提取分离

取北五味子 4.5 kg 粉碎, 用 95% 的乙醇渗漉三次, 提取液减压浓缩得粗浸膏 1.6 kg, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取、浓缩, 分别得到石油醚层浸膏(180 g)、乙酸乙酯层浸膏(1.2 kg)和正丁醇层浸膏(100 g)。石油醚与乙酸乙酯层浸膏分别经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 纯化, 从前者得到化合物 I (80 mg) 与 IV (100 mg), 后者得到化合物 II (50 mg) 及 III (40 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 白色结晶(石油醚-乙醚, 2:1), mp 162 ~ 164°C, 溴甲酚绿试验显阳性, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/EtOH 加热反应显紫色。EI-MS (*m/z*): 454 (M<sup>+</sup>, 100), 439, 421, 355, 313, 235, 175, 195, 95。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.68 (1H, dd, *J* = 11.7, 4.1 Hz, H-5), 1.64 (2H, m, H-15), 1.58 (1H, m, H-17), 0.97 (3H, s, H-18), 0.54 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-19<sub>a</sub>), 0.75 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-19<sub>b</sub>), 1.41 (1H, m, H-20), 0.87 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H-21), 6.07 (1H, m, H-24), 1.89 (3H, br s, H-

27), 0.88 (3H, s, H-28), 1.02 (3H, s, H-29), 1.07 (3H, s, H-30)。<sup>13</sup>C-NMR, DEPT, HMQC 及 HMBC 数据见表 1, 其<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 数据经与文献对照<sup>[4]</sup>鉴定为甘五酸。通过 DEPT, NOESY, HMQC 和 HMBC 谱, 本实验对文献[4]中 H-18, H-28, H-29, H-30 的<sup>1</sup>H-NMR 及 C-1, C-15, C-16, C-21, C-22, C-28, C-29 的<sup>13</sup>C-NMR 数据进行了修正。

表 1 化合物的<sup>13</sup>C-NMR, DEPT, HMQC, HMBC 数据 (CDCl<sub>3</sub>)

Table 1 The <sup>13</sup>C-NMR, DEPT, HMQC and HMBC data of Compound I (CDCl<sub>3</sub>)

No	δ <sub>c</sub>	HMQC	HMBC
1	33.4 (t)	1.53, 1.83	0.54, 0.75, 1.68, 2.68
2	37.5 (t)	2.28, 2.68	1.53, 1.83
3	216.8 (s)		1.02, 1.07, 1.51
4	50.2 (s)		1.02, 1.07, 1.68, 2.68
5	48.4 (d)	1.68	1.02, 1.07, 1.54
6	21.5 (t)	0.90, 1.54	1.68
7	28.1 (t)	1.29, 1.89	1.57
8	47.9 (d)	1.57	0.54, 0.75, 0.88, 0.97, 1.16
9	21.0 (s)		0.54, 0.75, 1.14, 1.16, 1.53, 2.02
10	25.9 (s)		0.54, 0.75, 1.57, 1.68, 1.83, 2.02
11	26.7 (t)	1.16, 2.02	0.54, 0.75
12	35.8 (t)	1.14, 1.51	0.88
13	45.3 (s)		0.88, 0.97, 1.14, 1.64
14	48.7 (s)		0.88, 0.97, 1.64
15	32.7 (t)	1.64	0.97, 1.14
16	25.9 (t)	2.38, 2.47	1.58, 1.64
17	52.2 (d)	1.58	0.88, 0.97, 1.64
18	18.1 (q)	0.88	1.53, 1.58, 1.64
19	29.6 (t)	0.54, 0.75	1.16, 1.68, 1.83, 2.02
20	36.0 (d)	1.36	0.87, 1.29, 1.58
21	19.3 (q)	0.87	1.29, 1.58
22	35.5 (t)	1.29	0.87, 6.08
23	26.9 (t)	1.12, 1.35	6.08
24	147.5 (d)	6.08	1.89
25	125.8 (s)		1.89
26	173.5 (q)		1.89, 6.08
27	20.6 (s)	1.89	6.08
28	18.1 (q)	0.97	1.64
29	22.2 (q)	1.02	1.07, 1.68
30	20.8 (q)	1.07	0.90, 1.02, 1.64

化合物 II: 无色片状结晶(丙酮), mp 65 ~ 67°C, 溴甲酚绿试验显阳性。EI-MS (*m/z*): 143 ([M-1]<sup>+</sup>), 99 (100), 71。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 6.82 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-2), 6.92 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-3), 4.25 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, H-5), 1.31 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 170.2 (s, C-1), 132.6 (d, C-2), 135.8 (d, C-3), 164.7 (s, C-4), 61.2 (t, C-5), 14.0 (q, C-6)。其<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 谱数据与标准谱图库中的富马酸单乙酯数据一致。

化合物 III: 白色粉末(氯仿), mp 85 ~ 87°C, 溴甲酚绿试验显阳性, EI-MS (*m/z*): 368 (M<sup>+</sup>), 354, 284, 256, 129, 73 (100)。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>N, 400 MHz) δ: 2.52 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2), 1.79 (2H, m, H-3), 0.85 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-24)。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>N, 100 MHz) δ: 180.0 (s, C-1), 23.0 (t, C-2), 25.7 (t, C-3), 14.3 (q, C-24)。其 EI-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道的二十四烷酸基本一致<sup>[5]</sup>。

化合物 IV:浅黄色针状结晶(石油醚-丙酮, 2:1), mp 87 ~ 88°C, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/EtOH 加热反应显紫色, EI-MS(*m/z*): 330 (M<sup>+</sup>), 137(100), 122, 94。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 6.60 (2H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2, 2'), 5.47 (2H, br s, 3, 3'-OH), 3.85 (6H, s, OMe × 2), 6.80 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5, 5'), 6.64 (2H, dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, H-6, 6'), 2.27 (2H, dd, *J* = 13.5, 9.2 Hz, H-7α, 7'α), 2.71 (2H, dd, *J* = 13.5, 5.0 Hz, H-7β, 7'β), 1.74 (2H, m, H-8, 8'), 0.83 (6H, d, *J* = 6.7 Hz, H-9, 9')。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 133.8 (s, C-1, 1'), 111.4 (d, C-2, 2'), 146.3 (s, C-3, 3'), 143.5 (s, C-4, 4'), 55.8 (q, 4, 4'-OMe × 2), 113.9 (d, C-5, 5'), 121.7 (d, C-6, 6'), 38.9 (t, C-7, 7'), 39.2 (d, C-8, 8'), 16.2 (q, C-9, 9')。其<sup>1</sup>H-NMR 数据与文献报道的内消旋二氢愈疮木酸数据一致<sup>[6]</sup>。本实验通过 DEPT 及 HMQC 谱, 首次归属了该化合物的<sup>13</sup>C-NMR 数据。

## 参考文献

- [1] 戴好富, 周俊, 彭再刚, 等. 北五味子的水溶性化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(1): 24.
- [2] Hancke JL, Burgos RA, Ahumada F. *Schisandra chinensis* (Turcz) Baill [J]. Fitoterapia, 1999, 70(5): 451.
- [3] 宋万忠. 五味子科植物的木脂素类成分及生物活性与国内资源 [J]. 天然产物研究与开发, 1991, 3(1): 68.
- [4] 陈耀祖, 岳建民, 华苏明. 五味子化学成分分析研究 (I) 一种新成分甘五酸的结构 [J]. 高等学校化学学报, 1987, 8(5): 447.
- [5] 李作平, 郜蒿. 合欢花化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(2): 103.
- [6] 游志鹏, 廖玫江, 石玉瑚, 等. 长梗南五味子化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1997, 32(6): 455.

收稿日期: 2005-01-12