

## 满山香种子中化学成分研究

李俊, 李甫, 陆园园, 黄锡山, 张艳军

(广西师范大学资源与环境学系, 广西桂林 541004)

**摘要:** 为研究满山香种子的化学成分, 采用满山香种子经 75% 乙醇提取、溶剂萃取、硅胶柱层析、Sephadex LH-20 柱层析和硅胶制备薄层层析等方法, 分离得 5 个单体化合物, 分别鉴定为: 杨梅素(myricetin, I)、对苯二酚(1,4-dihydroxybenzene, II)、香草酸(vanillic acid, III)、β-胡萝卜素(dauosterol, IV)和银杏双黄酮(ginkgetin, V)。以上化合物均为首次从该植物中分得。

**关键词:** 满山香种子; 化学成分; 杨梅素; 银杏双黄酮

**中图分类号:** Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2006)06-0690-02

## Studies on the chemical constituents in seed of *Schisandra propinqua*

LI Jun, LI Fu, LU Yuan-yuan,  
HUANG Xi-shan, ZHANG Yan-jun

(Department of Resource & Environmental Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

**Abstract:** The seed of *Schisandra propinqua* was extracted by 75% ethanol, the extracts were separated with column chromatography of silica gel, Sephadex LH-20 and preparative thin-layer chromatography. Five compounds were obtained and their structures were identified by <sup>1</sup>HNMR and <sup>13</sup>CNMR. They are myricetin (I), 1,4-dihydroxybenzene (II), vanillic acid (III), dauosterol (IV) and ginkgetin (V). All the compounds were isolated from *S. propinqua* for the first time.

**Key words:** Seed of *Schisandra propinqua*; chemical constituent; myricetin; ginkgetin

满山香(*Schisandra propinqua* (Wall) Hook. f. et Thoms)为五味子科(Schisandraceae)植物。满山香广泛分布于我国广西、云南等省区(云南省药材公司, 1993), 它含大量保肝降酶、抗艾滋病毒、抗癌和 PAF 拮抗等活性成分, 其研究日益受到重视(陈业高, 2001a, b, c; Chen, 2001a, b)。主含满山香根和茎的复方注射液曾在云南省几所医院临床用于治疗肺癌。但至今还未有对满山香种子化学成分研究的报道。为探索满山香种子的有效成分, 我们对其进行分离研究, 得到 5 个单体化合物, 经波谱分析鉴定它们的结构为: 杨梅素、对苯二酚、香草酸、β-胡萝

苕和银杏双黄酮。以上化合物均为首次从该植物中分得。

### 1 仪器与材料

熔点用 X-6 型显微熔点测定仪测定(温度未校正)。<sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR 谱用 Bruker-500 型核磁共振仪测定, 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生产, 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为上海安玛西亚生物技术有限公司生产。溶剂均由广州化学试剂二厂生产。满山香种子

收稿日期: 2005-09-22 修回日期: 2005-12-28

基金项目: 广西自然科学基金(桂科自 0339032)资助[Supported by Natural Science Foundation of Guangxi(0339032)]

作者简介: 李俊(1964-), 男, 广西浦北人, 硕士生导师, 从事天然产物的化学成分及生物活性研究, (E-mail): lijun9593@163.com。

于 2002 年 10 月采自广西桂林龙胜。

## 2 提取和分离

满山香种子 2 kg, 粉碎, 用 75% 乙醇 10 L 回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩得粗提物 268 g。将该提取物用水混悬后依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇各萃取 3 次, 回收溶剂后得乙酸乙酯萃取物 48 g。将乙酸乙酯萃取物经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇(体积比 100:0~50:50)进行梯度洗脱。将 95:5 洗脱部分合并, 经反复硅胶柱层析、Sephadex LH-20 柱层析和硅胶制备薄层层析分离得化合物 I (22 mg)、II (8mg)、III (9 mg)、IV (21 mg)、V (32 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末, mp > 350 °C。<sup>1</sup>HNMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ: 7.41 (2H, s, H-2', 6'), 6.50 (1H, d, J = 2.04 Hz, H-6), 6.26 (1H, d, J = 2.04 Hz, H-8)。<sup>13</sup>CNMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ: 146.26 (C-2), 135.91 (C-3), 175.63 (C-4), 161.03 (C-5), 98.19 (C-6), 164.28 (C-7), 93.56 (C-8), 156.85 (C-9), 103.06 (C-10), 121.80 (C-1'), 107.41 (C-2', 6'), 145.48 (C-3', 5'), 135.47 (C-4')。以上数据与曹延怀等(2000)报道的数据一致, 故鉴定化合物 I 为杨梅素。

化合物 II: 白色针状晶体, mp: 171 ~ 173 °C。<sup>1</sup>HNMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ: 6.65 (4H, s, H-2, 3, 5, 6), 3.34 (2H, brs, -OH)。<sup>13</sup>CNMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ: 115.61 (C-1, 4), 150.18 (C-2, 3, 5, 6)。以上数据与王素娟等(2000)报道的数据一致, 故鉴定化合物 II 为对苯二酚。

化合物 III: 无色针状晶体, mp: 210 ~ 212 °C。<sup>1</sup>HNMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.59 (1H, d, J = 8.03 Hz, H-5), 7.49 (1H, dd, J = 8.03 Hz, 2.05 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, J = 2.05 Hz, H-2), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>CNMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 122.81 (C-1), 112.61 (C-2), 146.65 (C-3), 148.58 (C-4), 113.74 (C-5), 124.53 (C-6), 167.76 (-COOH), 54.86 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与王明安等(2002)报道的数据一致, 故鉴定化合物 III 为香草酸。

化合物 IV: 白色粉末, mp: 295 ~ 297 °C。

<sup>1</sup>HNMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD + CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.70 ~ 1.02 (18H, 18, 19, 21, 26, 27, 29-CH<sub>3</sub>), 5.33 (1H, d, J = 5.1 Hz, H-6), 3.72 (1H, m, H-3α), 4.41 (1H, d, J = 7.82 Hz, H-1')。<sup>13</sup>CNMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD + CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.75 (C-1), 30.02 (C-2), 79.53 (C-3), 46.41 (C-4), 140.88 (C-5), 122.43 (C-6), 32.39 (C-7), 34.43 (C-8), 50.75 (C-9), 37.17 (C-10), 29.67 (C-11), 40.27 (C-12), 42.79 (C-13), 57.27 (C-14), 26.60 (C-15), 29.96 (C-16), 56.58 (C-17), 12.12 (C-18), 19.98 (C-19), 32.39 (C-20), 19.57 (C-21), 36.58 (C-22), 24.68 (C-23), 39.12 (C-24), 19.25 (C-25), 12.16 (C-26), 23.52 (C-27), 21.50 (C-28), 101.64 (C-1'), 74.12 (C-2'), 76.49 (C-3'), 70.85 (C-4'), 77.09 (C-5'), 62.31 (C-6')。以上数据与王恒山等(2004)报道的数据一致, 故确定化合物 IV 为 β-胡萝卜苷。

化合物 V: 黄色粉末, Shinoda 反应呈阳性, mp: 313 ~ 315 °C。<sup>1</sup>HNMR (500 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) δ: 8.22 (1H, dd, J = 8.90 Hz, 2.20 Hz, H-2'), 8.10 (1H, d, J = 2.20 Hz, H-5'), 7.36 (1H, d, J = 8.90 Hz, H-3''), 6.80 (1H, d, J = 2.15 Hz, H-8), 6.36 (1H, d, J = 2.15 Hz, H-6), 7.50 (2H, d, J = 8.65 Hz, H-2, 6), 6.72 (2H, d, J = 8.65 Hz, H-3, 5), 6.81 (1H, s, H-3), 7.01 (1H, s, H-3''), 6.42 (1H, s, H-6''), 12.92 (1H, s, H-5), 13.10 (1H, s, H-5''), 3.83 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.80 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与孙朋悦等(1998)报道的数据一致, 故确定化合物 V 为银杏双黄酮。

致谢: 核磁共振由广西师范大学核磁共振测试中心吴强老师测定。满山香种子由中国科学院广西植物研究所黄定中副研究员鉴定。

## 参考文献:

- 云南省药材公司. 1993. 云南中药资源名录[M]. 北京: 科技出版社.
- 陈业高, 秦国伟, 谢毓元. 2001a. 满山香木脂素成分的研究[J]. 中药材, 2: 105-106.
- Cao YH (曹延怀), Huang YZ (黄远征), Ding LS (丁立生). 2000. Flavonoids from *Shutteria pampanianna* Hand.-Mazz (草红藤中的黄酮成分)[J]. *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 25(5): 290-291.
- Chen YG (陈业高), Qin GW (秦国伟), Xie YY (谢毓元). 2001b. Studies on chemical constituents of *Schisandra propinqua* (满山香化学成分的研究)[J]. *China J Chin Mat* (下转第 649 页 Continue on page 649)

被逐步得到恢复,从而构筑具有较高生态效益的生态防护林体系。

桂西南岩溶区主要处在南亚热带气候范围内,其地带性植被为常绿落叶阔叶林。为此,桂西南岩溶区的生态建设尤其是石漠化治理应以建立常绿落叶混交林为主的岩溶森林植被体系,才能发挥岩溶植被最佳的生态效益。

本所生态室苏宗明研究员、区智同志、叶文培硕士研究生参加了部分野外调查工作,分类室韦发南研究员、李光照研究员、黄德爱副研究员对鉴定物种提供帮助,在此特致谢意!

### 参考文献:

- 王 辉,任继周. 2004. 子午岭主要森林类型土壤种子库研究[J]. 干旱区资源与环境,18(3):130-135.
- Davies A, Waite S. 1998. The persistence of calcareous grassland species in the soil seed bank under developing and established scrub[J]. *Plant Ecol*, 136(1):27-39.
- Huang ZL(黄忠良), Kong GH(孔国辉), Wei P(魏 平), et al. 1996. A study on the soil seed banks at the different succession stages of south subtropical forests(南亚热带森林不同演替阶段土壤种子库的初步研究)[J]. *J Trop Subtrop Bot*(热带亚热带植物学报), 4(4):42-49.
- Li EX(李恩香), Jiang ZC(蒋忠诚), Cao JH(曹建华), et al. 2004. The comparison of properties of karst soil and karst erosion ratio under different successional stages of karst vegetation in Nongla, Guangxi(广西弄拉岩溶植被不同演替阶段的主要土壤因子及溶蚀率对比研究)[J]. *Acta Ecol Sin*(生态学报), 24(6):1131-1139.
- Shen YX(沈有信), Liu WY(刘文耀), Zhang YD(张彦东). 2003a. The effect of rehabilitation on vegetation species composition and soil seed bank at a degraded dry valley in Dongchuan, Yunnan Province(东川干热退化山地不同植被恢复方式对物种组成与土壤种子库的影响)[J]. *Acta Ecol Sin*(生态学报), 23(7):1454-1460.
- Shen YX(沈有信), Chen SG(陈胜国), Jiang J(江 洁), et al. 2003b. Storage and dominants in soil seed banks under karst secondary forests in Southeastern Yunnan(滇东南岩溶山地次生林土壤种子库储量与优势成分)[J]. *Guihaia*(广西植物), 23(6):528-532.
- Shen YX(沈有信), Jiang J(江 洁), Chen SG(陈胜国), et al. 2004. Storage and composition of soil seed banks of different degraded karst vegetation types in southeastern Yunnan(滇东南岩溶山地退化植被土壤种子库的储量与组成)[J]. *Acta Phytoecol Sin*(植物生态学报), 28(1):101-106.
- Tang Y(唐 勇), Cao M(曹 敏), Sheng CY(盛才余). 2000. Seasonal soil seed bank dynamics in tropical forests in Xishuangbanna(西双版纳热带森林土壤种子库的季节变化)[J]. *Guihaia*(广西植物), 20(4):371-376.
- Yang YJ(杨跃军), Sun XY(孙向阳), Wang BP(王保平). 2001. Forest soil seed bank and natural regeneration(森林土壤种子库与天然更新)[J]. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), 12(2):304-308.
- Yu LF(喻理飞), Zhu SQ(朱守谦), Wei LM(魏鲁明), et al. 1998. Study on the natural restoration process of degraded karst communities—Successional sere(退化喀斯特群落自然恢复过程研究—自然恢复演替系列)[J]. *J Mount Agric Biol*(山地农业生物学报), 17(2):71-77.
- Yu SL(于顺利), Jiang GM(蒋高明). 2003. The research development of soil seed bank and several hot topics(土壤种子库的研究进展及若干研究热点)[J]. *Acta Phytoecol Sin*(植物生态学报), 27(4):552-560.
- Zeng YJ(曾彦军), Wang YR(王彦荣), Nan ZB(南志标), et al. 2003. Soil seed banks of different grassland types of Alashan arid desert region, Inner Mongolia(阿拉善干旱荒漠区不同植被类型土壤种子库的研究)[J]. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), 14(9):1457-1463.
- Zhang L(张 玲), Li GH(李广贺), Zhang X(张 旭). 2004. A review on soil seed banks study(土壤种子库研究综述)[J]. *Chin J Ecol*(生态学杂志), 23(2):114-120.
- Med(中国中药杂志), 26(10):694-697.
- Chen YG(陈业高), Qin GW(秦国伟), Xie YY(谢毓元). 2001c. Dibenzocyclooctadiene lignans from *Schisandra propinqua*(满山香中的联苯环辛二烯木脂素)[J]. *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报), 22(9):1518-1520.
- Chen YG, Qin GW, Cao L, et al. 2001a. Triterpenoid acids from *Schisandra propinqua* with cytotoxic effect on rat luteal cells and human decidual cells *in vitro*[J]. *Fitoterapia*, 19(2):435-437.
- Chen YG, Qin GW, Xie YY, et al. 2001b. A novel triterpenoid lactone, schiprolactone A, from *Schisandra propinqua* (Wall.) Hook. f. et Thoms[J]. *Chin J Chem*, 19(3):304-307.
- Sun PY(孙朋悦), Xu Y(徐颖), Wen Y(文 晔). 1998. 朝鲜淫羊藿的化学成分(I)[J]. *Chin J Med Chem*(中国药物化学杂志), 8(2):122-125.
- Wang HS(王恒山), Wang GR(王光荣), Tan MX(谭明雄). 2004. Studies on the chemical constituents from the Chinese traditional medicine *Nephrolepis cordifolia*(中药马骝卵的化学成分研究)[J]. *Guihaia*(广西植物), 24(2):155-157.
- Wang MA(王明安), Wang MK(王明奎), Peng SL(彭树林). 2002. Chemical constituents from the barks of *Pteroceltis tatarinowii*(青檀树皮中的化学成分)[J]. *Nat Product Res Development*(天然产物研究与开发), 13(6):5-8.
- Wang SJ(王素娟), Pei YH(裴月湖). 2000. Studies on the chemical constituents of the leaves of *Betula platyphylla* Suk(白桦叶化学成分的研究)[J]. *J Shenyang Pharm Univ*(沈阳药科大学学报), 17(4):256-257.

(上接第 691 页 Continue from page 691)