

满山香子中水杨酸甲酯 2-O-β-D-木糖基(1→6)-β-D-葡萄糖苷的分离与鉴定*

Isolation and Identification of Methyl Salicylate 2-O-β-D-xylosyl(1→6)β-D-glucopyranoside from the Seed of *Schisandra propinqua*

李俊,李甫,陆园园,张艳军,黄锡山

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

(广西师范大学资源与环境学系,广西桂林 541004)

(Department of Resource and Enviromental Science, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 满山香子 75%乙醇提取物的正丁醇萃取物,经大孔树脂柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、硅胶柱色谱和制备薄层色谱等色谱方法分离,得到 1 个糖苷类化合物,其化学结构经 UV、IR、¹HNMR、¹³CNMR、MS 和元素分析确定为水杨酸甲酯 2-O-β-D-木糖基(1→6)-β-D-葡萄糖苷。该化合物为首次从该植物中分离得出。

关键词: 满山香子 水杨酸甲酯 2-O-β-D-木糖基(1→6)-β-D-葡萄糖苷 分离 结构鉴定

中图分类号:O656.4 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2006)03-0217-02

Abstract: The *n*-butanol extracts of the seed of *Schisandra propinqua* (Wall) Hook. f. et Thoms. were separated with column chromatography of macro-porous adsorption resins, Sephadex LH-20, silica gel and preparative thin-layer chromatography. One compound was obtained and its structure is identified as methyl salicylate 2-O-β-D-xylosyl(1→6)β-D-glucopyranoside on the basis of UV, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, MS spectroscopic analysis and element analysis. The compound is isolated from this plant for the first time.

Key words: seed of *Schisandra propinqua*, methyl salicylate 2-O-β-D-xylosyl(1→6)β-D-glucopyranoside, isolated, structure identify

满山香子为五味子科植物满山香 [*Schisandra propinqua* (Wall) Hook. f. et Thoms.] 的种子。满山香广泛分布于我国广西、云南等地^[1]。满山香根和茎的复方注射液临床用于治疗肺癌^[2]。由于它含大量保肝降酶、抗艾滋病毒、抗癌和 PAF 拮抗等活性成分,已有学者对其根和茎的化学成分进行研究^[3~7]。我们从满山香子中分离得到 1 个结晶化合物,经波谱分析鉴定为水杨酸甲酯 2-O-β-D-木糖基(1→6)-β-D-葡萄糖苷,为首次从该科植物中分离得出,结构如图 1 所示。本文报道该化合物的分离与结构鉴定。

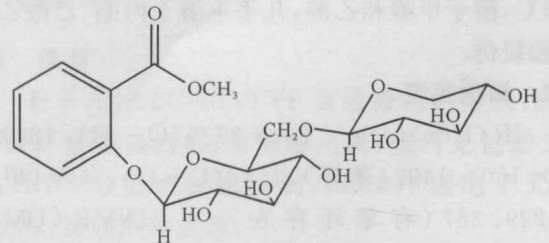


图 1 水杨酸甲酯 2-O-β-D-木糖基(1→6)-β-D-葡萄糖苷的结构式

Fig. 1 Structure of methyl salicylate 2-O-β-D-xylosyl(1→6)β-D-glucopyranoside

1 实验部分

1.1 样品

满山香子于 2002 年 10 月采自广西桂林市龙胜县,由广西植物研究所黄定中副研究员鉴定。

收稿日期:2006-02-27

修回日期:2006-04-06

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。

* 广西自然科学基金项目(桂科自 0339032)资助。

1.2 仪器与试剂

仪器:国产 X-6 型显微熔点测定仪(温度未校正),瑞士 Bruker500 型核磁共振波谱仪(TMS 为内标),美国 AVATAR 360 型傅立叶变换红外分析仪,国产 TU 1901 型双光束紫外可见分光光度计,美国 PE2400 II 型元素分析仪,VG AutoSpec 3000 双聚焦三扇型磁质谱仪。

试剂: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,D101 大孔树脂购自山东鲁抗,溶剂均由广州化学试剂二厂生产(分析纯)。

1.3 提取和分离

满山香子 2kg,粉碎,用 75%乙醇 10L 回流提取 3 次,每次 2h,得粗提物 268g。将粗提物用水混悬,然后依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇各萃取 3 次,取正丁醇提取液回收溶剂后得正丁醇萃取物 42g。将正丁醇萃取物经大孔树脂柱层析,以水-乙醇(体积比 100:0~0:100)进行梯度洗脱,体积比为 30:70 的洗脱物经 Sephadex LH-20 柱层析,以水-甲醇(体积比 100:0~50:50)进行梯度洗脱,体积比为 50:50 的洗脱物经硅胶柱层析,以水-甲醇-乙酸乙酯(体积比为 0:0:100~10:50:50)进行梯度洗脱,体积比为 5:20:80 的洗脱物经制备薄层层析(展开剂体积比为甲醇:氯仿=30:70)分离得化合物(34mg)。

2 结果与分析

2.1 理化常数

该化合物为无色片状结晶化合物,熔点 187~189℃,溶于甲醇和乙醇,几乎不溶于丙酮、乙酸乙酯、水和氯仿。

2.2 结构鉴定

IR (KBr) ν/cm^{-1} 3418-3529 (O-H), 1649 (酯基), 1603、1497 (苯环), 1183 (C-O)。UV (甲醇) nm 229、267 (有苯环存在)。¹HNMR (DMSO, 500MHz, TMS) δ : 7.35 (1H, d, J=8.33Hz, 3-H), 7.53 (1H, ddd, J=8.33Hz, 7.13 Hz, 1.02 Hz, 4-H), 7.09 (1H, dd, J=7.64Hz, 7.13Hz, 5-H), 7.63 (1H, dd, J=7.64Hz, 1.02Hz, 6-H), 4.86 (1H, d, J=6.33Hz, 1'-H), 4.96 (1H, d, J=6.63Hz, 1''-H), 3.96 (1H, d, J=10.1Hz, 6'-H), 3.66 (1H, dd, J=10.1Hz, 3.12Hz, 6'-H), 2.95-3.67 (m, 糖基 H), 3.81 (3H, s, 甲氧基氢)。 ¹³CNMR (DMSO, 125MHz, TMS) δ : 121.58 (C, C-1), 156.56 (C, C-

2), 117.14 (CH, C-3), 134.06 (CH, C-4), 122.09 (CH, C-5), 130.68 (CH, C-6), 101.43 (CH, glc C-1'), 73.89 (CH, glc C-2'), 76.87 (CH, glc C-3'), 70.06 (CH, glc C-4'), 76.97 (CH, glc C-5'), 68.69 (CH₂, glc C-6'), 104.39 (CH, xyl C-1''), 73.79 (CH, xyl C-2''), 76.57 (CH, xyl C-3''), 70.12 (CH, xyl C-4''), 66.09 (CH₂, xyl C-5''), 52.44 (CH₃, 甲氧基碳), 166.91 (C, 羰基碳)。DEPT 谱显示该化合物有 1 个伯碳, 2 个仲碳, 13 个叔碳, 3 个季碳。FAB/MS: m/z 469 [M+Na]⁺, EI/MS m/z 446 [M]⁺ 可推知该化合物的分子量是 446。元素分析表明该化合物含有 C、H、O 三种元素, 综合 MS、¹HNMR 和 ¹³CNMR 数据及元素分析结果, 推测分子式为 C₁₉H₂₆O₁₂, 不饱和度 $\Omega=(2\times 19+2-26)/2=7$ 。

根据 ¹HNMR 谱中 $\delta(7.63\sim 7.09)\times 10^{-6}$ 处信号峰的耦合裂分关系, 可推出该化合物含有 1,2-二取代苯环结构片断。HSQC 谱显示 $\delta 4.86\times 10^{-6}$ 和 4.96×10^{-6} 处的氢信号与 $\delta 101.43\times 10^{-6}$ 和 104.39×10^{-6} 处的碳信号相关, 为糖的端基氢, 再结合 HMBC 的碳氢相关关系, 确定两组糖的碳信号: $\delta(\times 10^{-6})$ 101.43, 76.97, 76.87, 73.89, 70.06, 68.69 和 $\delta(\times 10^{-6})$ 104.39, 76.57, 73.79, 70.12, 66.09, 从而确定这两个糖分别为 β -D-葡萄吡喃糖和 β -D-木吡喃糖^[8]。葡萄吡喃糖基 6 位上碳的化学位移值由于苷化位移作用而增加至 68.69×10^{-6} , 表明 β -D-葡萄吡喃糖的 6 位与 β -D-木吡喃糖的 1 位相连。HMBC 谱中显示 $\delta 4.86\times 10^{-6}$ 处的氢与苯环上 2 位碳存在相关关系, 确定为葡萄吡喃糖与苯环相连; HMBC 谱同时显示 $\delta 166.8$ 处的碳信号分别与 $\delta 7.35$ 、 3.81 氢信号相关, 表明该化合物含有与苯环直接相连的甲酸甲酯结构片断。

3 结论

化合物经 FAB/MS 和 EI/MS 确定分子量为 446, 再结合碳谱、氢谱数据和元素分析结果, 确定分子式为 C₁₉H₂₆O₁₂, UV、IR、¹HNMR 和 ¹³CNMR 均提示该化合物中含有 O-H、酯基和苯环。综合各光谱数据和理化常数, 确定化合物为水杨酸甲酯 2-O- β -D-木糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖苷, 与文献[9]报道的数据一致。

参考文献:

- [1] 云南省药材公司. 云南中药资源名录[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1993: 151.

(下转第 225 页 Continue on page 225)

分、蛋白质和脂肪高于低温下,而灰分则是低温下高。(2)大獭蛤蛋白质的氨基酸组成中富含呈味氨基酸,常温下,呈味氨基酸占干基的质量分数为 35.83%、氨基酸总量的 46.01%;低温下相应为 30.34%和 44.72%,其鲜味在常温状态浓于低温状态。(3)必需氨基酸的组成丰富,常温下,必需氨基酸占干基总量的 28.91%、氨基酸总量的 37.12%;低温下,相应为 25.63%和 37.89%,常温下的氨基酸价优于低温下,但必需氨基酸的百分含量相对稳定。由此证明,大獭蛤是一种优良、但不均衡的蛋白质食品。

致谢

本研究的大獭蛤营养成分和氨基酸组成由广西分析测试研究中心的黄岛平等分析测试,在此表示衷心感谢!

参考文献:

[1] 李琼珍,童万平,苏琼,等.大獭蛤的胚胎、幼虫及稚贝的形态发育[J].广西科学,2003,10(4):296-299.

[2] 李琼珍,陈瑞芳,童万平,等.盐度对大獭蛤胚胎发育的影响[J].广西科学院学报,2004,20(1):33-34.
 [3] FAO/WHO Ad Hoc Expert Committee. Energy and protein requirements[R]. Rome:FAO Nutrition Meeting Report Series,1973.
 [4] 章超华,吴红棉,洪鹏志,等.马氏珠母贝肉的营养成分及其游离氨基酸组成[J].水产学报,2000,24(2):180-184.
 [5] 戴聪杰.大竹蛏软体部分的氨基酸组成分析[J].莆田学院学报,2002,9(3):32-35.
 [6] 雷晓凌,吴红棉,范秀萍,等.缢蛏肉的食品化学特性及其营养液的研制[J].海洋科学,2004,28(12):4-7.
 [7] 腾瑜,王彩理.牡蛎的营养和降糖作用研究[J].海洋水产研究,2005,26(6):39-44.
 [8] 郑斌,何中央,丁雪燕,等.大黄鱼肌肉必需氨基酸组成模式的研究[J].浙江海洋学院学报,2003,22(3):218-221.

(责任编辑:韦廷宗)

(上接第 218 页 Continue from page 218)

[2] LIU J S,HUANG M F,TAO Y,et al. Anwuweizonic acid and manwuwizic acid, the putative anticancer active principle of *Schisandra propinqua* [J]. Canada J Chemistry,1988,66(3):414.
 [3] 陈业高,秦国伟,谢毓元.满山香化学成分的研究[J].中国中药杂志,2001,26(10):694-697.
 [4] 陈业高,秦国伟,谢毓元.满山香中的联苯环辛二烯木脂素[J].高等学校化学学报,2001,22(9):1518-1520.
 [5] 陈业高,秦国伟,谢毓元.满山香木脂素成分的研究[J].中药材,2001,24(2):105-107.
 [6] CHEN Y G,QIN G W,CAO L,et al. Triterpenoid acids from *Schisandra propinqua* with cytotoxic effect on rat

luteal cells and human decidual cells in vitro [J]. Fitoterapia,2001,19(2):435.
 [7] CHEN Y G,QIN G W,XIE Y Y,et al. A Novel Triterpenoid Lactone, Schiprolactone A, from *Schisandra propinqua* (Wall.) Hook. F. et Thoms [J]. Chinese J Chemistry,2001,19(3):304.
 [8] 于德泉,杨峻山.分析化学手册[M].北京:化学工业出版社,2002.
 [9] 吴志军,欧阳明安,杨崇仁.黄花远志茎皮的寡糖酯和酚类成分[J].云南植物研究,2000,22(4):482-494.

(责任编辑:邓大玉)