

表1 3个化合物的<sup>13</sup>C-NMR数据  
(δppm, CD<sub>3</sub>OD, TMS内标)

碳位	I	II	III	碳位	I	II	III
2	159.7	159.5	159.6	glc 1"	105.1	105.6	105.3
3	136.2	136.2	136.1	2"	76.5	76.6	76.5
4	180.1	179.6	179.5	3"	79.1	78.9	79.2
5	163.7	163.5	163.9	4"	72.1	73.0	71.9
6	101.2	102.2	101.6	5"	78.8	78.1	78.6
7	168.3	171.0	169.1	6"	63.4	70.5	70.4
8	95.9	96.7	95.8	rha1"		103.2	
9	159.3	159.2	159.5	2"		72.8	
10	106.1	105.2	106.2	3"		72.8	
1'	123.5	123.3	123.5	4"		74.6	
2'	133.1	133.1	133.4	5"		70.5	
3'	116.8	116.9	116.6	6"		18.7	
4'	162.4	162.4	162.4	glc1"		104.5	
						76.7	
5'	116.8	116.9	116.6			79.0	
6'	133.1	133.1	133.4	4"		72.2	
				5"		78.6	
				6"		63.1	

2glc+H)<sup>+</sup>。根据以上数据,确定化合物Ⅲ为山奈酚-3-龙胆二糖甙。

致谢:UV、IR谱由东北林业大学郭连魁教授代测;NMR、MS谱由军事医学科学院测试中心测定。

### 参考文献

- 1 中国药典(一部). 1995. 197
- 2 徐植灵,等. 中药通报, 1986, 11(1): 46
- 3 矢原正治. 生薬学雑誌, 1990, 4. (11): 331
- 4 Sasaki K, et al. Tetrahedron Lett, 1973, 49: 4881
- 5 赵世萍,等. 中草药, 1988. 19(6): 245

## 栾树抗菌有效成分的研究<sup>△</sup>

中国医药研究开发中心(北京 102206) 马广恩 申雅维 鲁学照 庞保强\* 刘亚慧\*

栾树属 *Koelreuteria* Laxm 为无患子科植物, 该属植物全世界共有 4 种, 3 种产于我国, 其中栾树 *K. paniculata* Laxm 分布于我国大部分省区, 台湾栾树 *K. henryi* Dummer 独产于台湾省, 复羽叶栾树 *K. bipinnata* Franch 产于广东、广西、华东和西南地区, 俗名摇钱树, 其变种全缘栾树 *K. bipinnata* var. *integrifoliola* (Merr.) T. Chen. 常见于安徽、浙江等地。另一种产自斐济群岛<sup>[1]</sup>。

人们很早就发现该属植物的花具有药用价值。《神农本草经》记载栾华(花)“主目痛, 泪出伤眦, 消目肿”;《唐本草》记载“合黄连共煎, 疗目赤”<sup>[2]</sup>。我国民间以摇钱树的花和根做“疏风清热, 止咳杀虫”药<sup>[3]</sup>。

1951 年 Carlson, HJ 等人发现栾树叶对多种细菌、真菌有抑制作用, 并证实其含有没食子酸甲酯<sup>[4, 6]</sup>。1985 年陈国联等进一步证实栾树枝叶提取

物对金黄色葡萄球菌、白葡萄球菌和变形杆菌具有较强抑制作用<sup>[5]</sup>, 但未见有效成分报道。

本文对我国产的 2 种栾树, 即复羽叶栾树和栾树的抗菌作用进行了研究, 确定了抗菌有效部位, 并从中分离得到抗菌有效成分没食子酸(I)<sup>[6]</sup>及没食子酸乙酯(II), 其中化合物 II 系首次从上述植物中分离得到。

### 1 栾树抗菌成分的分离

复羽叶栾树 70% 乙醇提取物经 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 提取后水溶液过聚酰胺柱层析, 用水洗脱得到 A, 30%~50% 乙醇、95% 乙醇洗脱并经乙酸乙酯提取得到 B、C。B 经硅胶柱层析进一步分离得到化合物 B<sub>1</sub>、B<sub>3a</sub>。其中 B<sub>1</sub> 抑菌作用较强, 经结构鉴定为没食子酸乙酯(II)。B<sub>3a</sub> 抑菌作用略弱, 结构鉴定为没食子酸(I)。从 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 提取物中分离得到 β-谷甾醇。同上方法对栾树进行分离和测定得到近似结果。

马广恩 男, 天然产物化学研究员, 在本文中负责选题和指导。1960 年毕业于苏联莫斯科第一医科大学药学院; 1960~1990 年, 中国科学院上海药物研究所助理研究员、副研究员, 从事生物碱化学、植物抗癌药物及中草药有效成分的研究。先后参加和负责石蒜科生物碱加兰他敏、三尖杉属植物中生物碱及抗癌新药三尖杉酯碱和高三尖杉酯碱合作与协作研究, 成果分别获得中国科学院新技术新产品三等奖(1964)和上海市重大科技成果奖(1977), 全国科学大会重大科技成果奖(1978)。石蒜科生物碱研究获得中国药学会优秀论文一等奖(1986)。1981~1990 年期间曾在美国密西西比大学和普渡大学药学院, 意大利贝鲁加大学, 瑞士巴塞尔大学任访问研究教授。1991~1997 年在中国医药研究开发中心主持中药免疫调节剂研究。1992 年获国务院颁发的对科学技术作出突出贡献的政府特殊津贴。国内外期刊上发表论文 40 余篇。

\* 沈阳药科大学 1993 和 1994 届实习生

△ 华药基金和本中心新药基金资助项目

## 2 鉴定

没食子酸乙酯( $B_1$ )(I)的鉴定:丙酮中为无色针状结晶,mp 157°C~158°C;FeCl<sub>3</sub>试剂显深蓝色,提示有酚羟基。IR $\nu_{\max}$ cm<sup>-1</sup>:3448,3298(OH),3010,2975,2940,2875,1708(C=O),1602,1535(C=C),1470,1386,1318,1258(-O-C),1200,1100,1004,1030,970,865。<sup>1</sup>H NMR(500MHz,CD<sub>3</sub>OD,ppm) $\delta$ :1.33(3H,三重峰,-CH<sub>3</sub>,J=7.0Hz),4.26(2H,四重峰O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,J=7.0Hz),7.04(2H,单峰,苯环C<sub>2</sub>-H,C<sub>6</sub>-H)。MS m/z:198(M<sup>+</sup>),170(M<sup>+</sup>-CO),153(M<sup>+</sup>-COOH),125,107,79,69。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm:219,275。 $B_1$ 与合成的没食子酸乙酯对照其TLC、理化常数和光谱数据一致,鉴定为没食子酸乙酯。

没食子酸( $B_{3a}$ )(I):丙酮中为无色针状晶,mp 250°C~257°C;UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm:220,275;IR $\nu_{\max}$ cm<sup>-1</sup>:3520,3440~3320(OH),3070,3010,2920,2870,1685(C=O),1550(C=C),1448,1405,1350,1290,1240,1228,1110,1048,970,920,880,810,670-650;<sup>1</sup>H NMR(500MHz,CD<sub>3</sub>OD,ppm) $\delta$ :7.02(2H,单峰,芳环C<sub>2</sub>-H,C<sub>6</sub>-H)。 $B_{3a}$ 与没食子酸对照其TLC、理化常数和光谱数据一致,鉴定为没食子酸。

## 3 结果与讨论

3.1 复羽栲树70%乙醇提取物经聚酰胺柱层析得到A、B、C3个部位,经抑菌试验表明,B部位抑菌作用较强,特别是其对大肠杆菌作用大于黄连素;A部位无作用,C部位作用较弱。因而确定B部位为栲树抗菌有效部位。

3.2 对B部位进一步分离得到2个化合物 $B_1$ 、 $B_{3a}$ 。抑菌实验表明 $B_1$ 有较强的抑菌作用,经鉴定为没食子酸乙酯; $B_{3a}$ 抑菌作用略弱,经鉴定为没食子酸。另

从B部位中得到2个混合物 $B_2$ 、 $B_{3b}$ ,其中 $B_2$ 有较强抑菌活性,尚待进一步分离。

3.3 由于没食子酸乙酯具有较强抑菌活性,为比较没食子酸不同衍生物的抑菌作用,我们合成了没食子酸甲酯、异丙酯并同没食子酸及乙酯比较,结果表明没食子酸乙酯对大肠杆菌及枯草杆菌的抑菌作用均高于其他酯。

3.4 栲树属植物为中国特产树种,资源丰富,其中生物活性物质,包括抗菌活性物质,有广阔的开发前景,有关研究工作我们正在进行中,结果将另行发表。

致谢:复羽叶栲树(*K. bipinnata* Franch)又名摇钱树,由广西中药研究所唐人九研究员提供,学名经该所生药室鉴定;栲树(*K. paniculata* Laxm)由张世伟协助采集自北京市,学名由本中心邱声祥硕士鉴定。

## 参考文献

- 1 中国科学院植物研究所等主编.中国植物志.47卷12分册,北京:北京科学出版社,1985.54
- 2 江苏新医学院编.中药大辞典.下册.上海:上海科技出版社,1977.1167,1911
- 3 全国中草药汇编组编.全国中草药汇编.下册.北京:人民卫生出版社,1978.792
- 4 CA,1952,46:6188c
- 5 陈国联,等.陕西中医,1985,6(3):44
- 6 国家医药管理局中草药情报中心站编.植物药有效成分手册.北京:人民卫生出版社,1986.479.721
- 7 郑钧镛,等.药品微生物学及检验技术.北京:人民卫生出版社,1989.350

(1996-09-10 收稿)

## · 书 讯 ·

由孙文基、绳金房为主编,杨世林、索润堂、李严巍为副主编,赵守训、李华祥、杭秉茜教授主审的《天然活性成分简明手册》一书(约150万字),于1998年元月由中国医药科技出版社出版。全书共收录了2838个天然化合物,分别来自植物、动物、微生物和矿物,主要是植物成分。它是截止1996年世界上天然药物成分活性记录种类最多、范围最广的工具书。全书逐条编写,每个化合物项分为英文名、中文名、异名、结构式、分子式和分子量、来源、活性(或用途)、参考文献。书末有化合物中文名称索引、化合物英文名称索引、活性索引、分子式索引,纲目分明。全书按化合物英文字母顺序排列,查找方便。

本书是药厂新产品开发、医院制剂、天然产物化学和中药药理教学及科研必备的工具书。

欲购者请与孙文基、杨世林先生联系。

孙文基:地址:西安市朱雀大街南段187号 陕西省药品检验所

邮编:710061 电话:(029)5239844

杨世林:地址:北京市海淀区西北旺 中国医学科学院药用植物研究所

邮编:100094 电话:(010)62896772