

云南琵琶甲脂溶性抗菌活性成分的研究[△]

云南师范大学省农村能源工程重点实验室(昆明 650092)

罗胤芸*

云南大学省工业微生物发酵工程重点实验室

刘勇** 李蕾

摘要 首次从云南琵琶甲 *Balaps japonensis yunnanensis* Mars. 的脂溶性提取物中分得 5 个化合物,分别鉴定为 4-乙基-1,3-苯二醇(4-ethyl-1,3-benzenediol, I),13-丙基二十五烷(13-propylpentacosane, II),胆固醇(cholesterol, III),油酸(oleic acid, IV)和亚油酸(linoleic acid, V),经抗菌活性实验,结果表明化合物 I 具有抗菌活性。

关键词 云南琵琶甲 药用昆虫 抗菌成分 4-乙基-1,3-苯二醇

Studies on the Liposoluble Antibacterial Constituents of Yunnan Balaps (*Balaps japonensis yunnanensis*)

Luo Chuanyun, Liu Yong and Li Lei (Laboratory of Countryside Energy of Yunnan Normal University, Kunming 650092)

Abstract Five compounds were isolated from *Balaps japonensis yunnanensis* Mars., a folk medicinal insect in Yunnan province of China. They were identified as 4-ethyl-1,3-benzenediol (I), 13-propylpentacosane (II), cholesterol (III), oleic acid (IV) and linoleic acid (V). Pharmacological screening showed that I has antibacterial activity.

Key words *Balaps japonensis yunnanensis* Mars. 4-ethyl-1,3 benzenediol

云南琵琶甲 *Balaps japonensis yunnanensis* Mars. 隶属鞘翅目 *Coleoptera* 拟步行虫科 *Tenebrionidae* 琵琶甲族 *Balaptini* 琵琶甲属 *Balaps* Fab., 是云南民间长期使用的一种药用昆虫。云南民间用于治疗发烧、咳嗽、胃炎、疔疮肿痛等疑难杂症。目前国内外未见有关该虫的研究报道。经我们试验表明其脂溶性提取物具良好的抗细菌、真菌效果。本文首次报道从云南琵琶甲的脂溶性提取物中得到 5 个化合物的分离纯化、结构鉴定和抗菌活性测定工作。结果表明化合物 I 具有抗菌活性。其余抗菌活性成分正在研究中。

1 仪器与试剂

折光率用阿贝折光仪(上海光学仪器

厂);熔点用显微熔点测定仪(温度计未校正);IR 用 PE paragon-1000pc 红外光谱仪;NMR 用 Bruker AM-400 核磁共振仪测定;MS 用 VC Autospec 3000 质谱仪测定。柱层析硅胶:100~200 目,200~300 目(青岛海洋化工厂产);HPTLC(青岛海洋化工厂产);显色剂为 H_2SO_4 (5%)-乙醇液;其它试剂均为化学纯或分析纯;云南琵琶甲收集于云南民间并由云南师范大学生科系李碧华鉴定。

2 提取与分离

0.8 kg 甲虫,用乙醚提取 3 次,浓缩提取液得 18.0 g 浸膏。通过闪柱层析分离,以不同比例的石油醚-乙醚和乙醚-氯仿洗脱,分别得到单体化合物 I~V。

* Address: Luo Chuanyun, Yunnan Normal University, Kunming
罗胤芸 女,34 岁,讲师,理学硕士。1985 年毕业于云南大学化学系。主要从事天然产物研究。曾参与完成云南省省基金课题“微生物酶催化消旋费布洛芬酯不对称水解的研究”(1994~1996 年)。现正参与“云南高原湖泊光合细菌菌群构成及 CoQ₁₀ 高产菌株选育(1996~1999 年)和国家自然科学基金“云南民间药用昆虫非诱导抗菌活性成分及机理研究”(1997~2000 年)。在国内公开发刊物上发表文章 8 篇。

** 通讯联系人

△国家自然科学基金项目 No 39760078

3 抗菌活性实验

3.1 载药滤纸片:取定量用滤纸制成直径为10 mm的圆形纸片,放入含100×10⁻⁶被试药物的乙醚液中浸湿,吹干后备用。

3.2 抗菌活性试验:指示菌为枯草杆菌、大肠杆菌、藤黄八叠球菌和巨大芽孢杆菌。试管斜面菌种经营养肉汁培养基增菌20 h,取增菌液1 mL置平皿内,注入25 mL融化并冷至45℃的营养肉汁琼脂培养基,摇匀,待冷却后贴上载药滤纸片,并以浸湿溶剂乙醚吹干的滤纸片为对照,于37℃(藤黄八叠球菌在28℃下)培育48 h后观察抑菌圈大小。实验结果见附表1。

表1 抗菌活性实验结果(抑菌圈滤纸片外mm数)

化学成分	枯草杆菌	大肠杆菌 (n=3)	藤黄八 叠球菌	巨大芽 孢杆菌
I	4	3	2	1.5
II	—	—	—	—
III	—	—	—	—
IV	—	—	—	—
V	—	—	—	—

n 为测定次数

4 结构鉴定

化合物 I:粉红色晶体,mp111.5℃~112.0℃,分子式C₈H₁₀O₂。FeCl₃显蓝紫色。EIMS m/z(%):138(M⁺),123,107,95,67,55。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:3 276 (br, OH), 3 032, 2 926, 1 860, 1 734, 1 617, 1 463, 1 231, 1 195, 1 157, 1 109, 1 051, 848, 720。¹HNMR(CDCl₃)δ:1.47(3 H,t,J=7.5 Hz,C₈-H),2.52(2 H,J=7.5 Hz,C₇-H),6.43(1 H,dd,J=3 Hz,8.5 Hz,C₆-H),6.52(1 H,d,J=2.8 Hz,C₂-H),6.57(1 H,d,J=8.5 Hz,C₅-H)。¹³CNMR(CDCl₃)δ:14.66(C₈),24.24(C₇),113.62(C₆),116.64(C₅),116.82(C₂),132.82(C₄),148.90(C₃),151.16(C₁)。DEPT(CDCl₃)δ:1个CH₃(14.66),1个CH₂(24.24),3个次甲基(113.82,116.64,116.82),3个季碳(132.82,148.90,151.16)。该化合物的¹³CNMR谱数据表明与4-乙基-苯二酚(4-ethyl-1,3-benzenediol)的

数据一致^[1],故 I 的结构得到确定。

化合物 II:白色蜡状物,mp<40℃,分子式C₂₈H₅₈。FABMS m/z:395(M+1)峰。EIMS m/z(%):111,97,85,71,57(100)。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:2 957, 2 850, 1 463, 1 377, 719。¹HNMR(CDCl₃)δ:0.85(6 H,t,J=4 Hz,C₁₁-CH₃和C₂₅-CH₃),1.08(3 H,m,C₃-CH₃),1.24(48 Hz,s,C₂-H至C₁₂-H,C₁₄-H至C₂₅-H,C_{1'}-H和C_{2'}-H),1.60(1 H,m,C₁₃-H)。¹³CNMR(CDCl₃)δ:14.08(C₁,C₂₅),22.67(C₂,C₂₄),24.48(C₃,C₂₃),27.11(C₄,C₂₂),29.38(C₅,C₂₁),29.72(C₆,C₂₀),30.05(C₇,C₈,C₁₈,C₁₉),30.39(C₉,C₁₇),31.95(C₁₀,C₁₆),36.67(C₁₁,C₁₅),37.12(C₁₂,C₁₄),32.78(C₁₃),37.45(C_{1'}'),34.43(C_{2'}'),19.72(C_{3'}')。经光谱鉴定解析为13-丙基-二十五(碳)烷(13-propyl-pentacosane)。

化合物 III:白色针晶,mp148.5℃~149.0℃,分子式C₂₇H₄₆O。FABMS m/z:387(M+1),EIMS m/z:386(M⁺)。该化合物的IR,¹H,¹³CNMR谱数据表明与胆甾醇的数据一致^[2,3],故 III 的结构得到确定。

化合物 IV:白色粉末,mp43℃~44℃,分子式C₁₈H₃₄O₂。该化合物的FABMS,IR,¹H,¹³CNMR数据与文献^[3,4]油酸的数据一致,故 IV 的结构得到确定。

化合物 V:白色脂膏状物,mp<40℃,分子式C₁₈H₃₂O₂,该化合物的FABMS,IR,¹H,¹³CNMR数据与亚油酸的数据^[4]一致,故 V 的结构得到确定。

参考文献

1 Pehk T, *et al.* Eestic NSV Tead,1970,19(4):283
2 龚运淮.天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移.昆明:云南科技出版社,1986:243
3 Sadtler Research Laboratories INC. Nvciear Magnetic Rasonance Spectra. vol 16~18,1971:11902
4 沈其丰.核磁共振碳谱.北京:北京大学出版社,1988:273

(1998-07-20 收稿)