

- suarictin, strictinin, casuarinin, casuariin and stachyurin [J]. J Chem Soc Perkin Trans, 1983, 1: 1765-1772.
- [5] Tsutomu Hatano, Noboru Ogawa, Taeko Yasuhara. Tannins of rosaceous plants. VIII. hydrolyzable tannin monomers having a valoneoyl group from flower petals of *Rosa rugosa* Thunb [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(12): 3308-3313.

- [6] Takashi Yoshida, Jin ZX, Takuo Okuda. Heterophyllins A, B, C, D and E, ellagitannin monomers and dimers from corylus heterophylla FISCH [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(1): 49-54.
- [7] Wilkins C K, Bohm B A. Euagitanins from *Teuima grandiflora* [J]. Phytochemistry, 1976, 15: 211.

皂角皂苷元化学成分研究

陈晓岚¹, 屈凌波², 韩维诚², 王继扬^{3*}

(1. 河南医科大学 基础医学院, 河南 郑州 450052; 2. 郑州大学 应用化学重点实验室, 河南 郑州 450052; 3. 山东大学 晶体重点实验室, 山东 济南 340040)

摘要: 目的 研究皂角皂苷元的化学结构。方法 通过提取、完全水解、层析等方法, 从皂角中获得 2 种皂苷元, 制备系列衍生物并进行红外、核磁共振、质谱和晶体衍射等分析。结果 2 种皂角皂苷元分别为 3-羟基-12-齐墩果烯-28-酸和 3, 16-二羟基-12-齐墩果烯-28-酸。结论 首次确定了 2 种皂角皂苷元的化学结构和晶体结构。

关键词: 皂角; 3-羟基-12-齐墩果烯-28-酸; 3, 16-二羟基-12-齐墩果烯-28-酸

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)03-0195-03

Studies on structure of sapogenins from pod of *Gleditsia sinensis*

CHEN Xiao-lan¹, QU Ling-bo², HAN Wei-cheng², WANG Ji-yang³

(1. Basic Medical College, Henan University of Medical Sciences, Zhengzhou Henan 450052, China; 2. Key Laboratory of Applied Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan 450052, China; 3. Key Laboratory of Crystal, Shandong University, Jinan Shandong 340040, China)

Abstract Object To study on the structure of sapogenins from pod of *Gleditsia sinensis* Lam. **Methods** Pod of *G. sinensis* was extracted with solvents and the constituents in the extraction isolated, after hydrolysed completely, with the aid of flash chromatography to obtain 2 gledgenins. **Results** The structures of the 2 gledgenins were proved to be 3-hydroxy-12-oleanen-28-oic acid and 3, 16-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid respectively as shown by IR, NMR, MS and crystallographic data. The structures were further verified by acylation, methylation and followed by reaction with 3, 5-dinitro-benzoyl chloride.

Conclusion New crystalline derivatives were obtained to provide further evidence of their structures.

Key words pod of *Gleditsia sinensis* Lam.; 3-hydroxy-12-oleanen-28-oic acid; 3, 16-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid

皂角是广泛存在于中国的一种天然植物皂荚 *Gleditsia sinensis* Lam. 的果实, 很久以来民间作为一种治疗多种疾病的药物应用, 例如哮喘、咳嗽等^[1]。皂苷作为一种重要化合物, 主要存在于多种植物中, 特别是东方的植物中。皂苷可以作为洗涤用的表面活性化合物, 在多种工业领域应用。在药物研究中它还具有抗炎、杀菌、溶血等多种药理活性^[2]。皂苷类化合物的药效活性和生物活性及其应用一直是一个重要的研究课题, 但研究较有限^[3]。进一步的研究其成分和确定其结构是一个有意义的工作, 本文

报道了从河南淅川皂角皮中提取两种皂苷元, 它们分别为 3-羟基-12-齐墩果烯-28-酸和 3, 16-二羟基-12-齐墩果烯-28-酸, 再通过它们的酰化、甲基化以及进一步与 3, 5-二硝基苯甲酰氯的反应所合成的衍生物, 通过波谱分析和晶体衍射测定, 进一步确定了化合物的结构, 探索了这类三萜化合物结构研究和衍生物合成的新途径。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂: 药材由河南省淅川县药材公司提供, 河南医科大学药学系鉴定。

* 收稿日期: 2000-02-25

基金项目: 山东大学晶体重点实验室和河南省自然科学基金资助项目

作者简介: 陈晓岚 (1964年-), 女, 河南郑州, 副教授, 留学于英国 READING 大学化学系, 主要从事天然药物化学教学和科研工作, 已在国内外发表文章 15篇。通讯地址: 河南医科大学有机化学教研室, 郑州, 450052, HYCHENXI@371.net

XRC熔点测定仪(日本岛津)、红外光谱测定仪 Shimadzuir-408(日本岛津)、核磁共振测定仪(Bruker-DTX-400)、质谱测定仪(QP5000)(日本岛津)、胶硅(青岛海洋化工厂)、乙醇、石油醚、无水乙醚、乙酸乙酯、正己烷、氯仿、丙酮皆为分析纯

1.2 提取与分离:将 290 g 皂荚粉碎,用 70% 乙醇浸泡两周,回收乙醇,浸膏用乙醚洗涤。再用正丁醇萃取数次,合并萃取液,蒸除溶剂,得 16.9 g 棕色粗品。然后用氯仿-乙醇-水(2:3:0.5)为洗脱剂,再经硅胶柱分离,得棕色固体。

1.3 皂苷的水解:取粗皂苷 2.869 g,加 30 mL H_2SO_4 ,回流 6 h,静置过夜,过滤得到棕色固体粉末,用乙醚洗涤数次,合并浅黄色乙醚洗涤液并蒸除溶剂,得黄色固体。将所得黄色固体用甲醇溶解,无色苷元析出,取出约 200 mg 所得无色苷元,用石油醚-乙酸乙酯(7:3)为洗脱剂经硅胶柱分离出化合物I 和化合物II。其中化合物I: mp 308 °C~ 310 °C, IR ν_{max} cm^{-1} : 3 480(OH), 2 950, 2 850, 1 691(COOH), 1 464, 1 275 $MS m/z$ 456(M^+), 441, 441, 410, 395, 248(base peak), 203, 189, 133 $^1HNM R(CDCl_3)$: δ 5.25(1H, m, H-12), 0.75(3H, s, -CH₃), 0.77(3H, s, -CH₃), 0.90(3H, s, -CH₃), 0.91(3H, s, -CH₃), 0.93(3H, s, -CH₃), 0.96(3H, s, -CH₃), 1.13(3H, s, -CH₃)($M \times 7$) 化合物II 经元素分析确定分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$

1.4 化合物I 的乙酰化:向化合物I (107 mg)加入 2 mL 吡啶和 1 mL 乙酸酐,室温下搅拌过夜,然后将反应液倒入冰水中,乙酰化产物(0.085 g)析出,以石油醚-DM SO-乙酸乙酯(8:5:1)为流动相,用色谱柱分离提纯,得到化合物I 的酰化产物化合物I -t: mp 261 °C~ 263 °C; IR ν_{max} cm^{-1} : 1 745, 1 700; $MS m/z$ 498, 452, 440, 392, 248(基峰), 203; $^1HNM R(CDCl_3)$: δ 5.27(H-12), 2.02(OAc)

1.5 苷元甲酯化:再取剩余苷元 200 mg,溶于甲醇中,加入过量的重氮甲烷的乙醚溶液,室温下反应过夜,减压蒸除溶剂,得到白色固体,经分离得到 2 个化合物,量大组分为化合物I 的甲酯(I -2), $C_{31}H_{50}O_3$; mp 202 °C~ 204 °C; $MS m/z$ 470, 455, 411, 410, 262, 249, 207, 203, 189, 133; $^{13}CNM R(CDCl_3)$: δ 178.699(COOMe); 144.169(C-13); 122.760(C-12); $^1HNM R(CDCl_3)$: δ 5.280(H-12), 3.620(COOMe) 化合物II 的甲酯(II -2), $C_{31}H_{48}O_3$, $MS m/z$ 468, 407, 260, 207, 201 $^1HNM R(CDCl_3)$: δ 5.39(m, H-12), 4.516, 3.612(COOMe), 1.350

(3H, s, -CH₃), 0.992(3H, s, -CH₃), 0.972(3H, s, -CH₃), 0.917(3H, s, -CH₃), 0.906(3H, s, -CH₃), 0.781(3H, s, -CH₃), 0.729(3H, s, -CH₃)

1.6 化合物II -2和 3,5-二硝基苯甲酰氯的反应:30 mg 3,5-二硝基苯甲酰氯和 36 mg II -2溶解在吡啶中,反应 2 d,用水洗除吡啶,以石油醚-乙酸乙酯(8.5:1.5)为流动相,经柱层析分离,得到纯品化合物II -3,在同样溶剂下培养晶体,得到针状单晶,结构用 X-晶体衍射测定,用 SHELX 86程序解析。

2 结果与讨论

皂荚用 70% 乙醇提取,再用硅胶柱分离,得到皂苷粗品,酸化水解,再经硅胶柱层析,得到 2 个化合物,化合物I 为苷元 $C_{30}H_{48}O_3$ (M^+ , m/z 456), mp 308 °C~ 310 °C, Liebermann-Burchardt 反应呈阳性,被确定为 3-羟基-12-齐墩果烯-28-酸,见图 1-1 该结构可以通过 $^1HNM R$, 质谱裂解类型和 IR 光谱在 ν_{max} 3 480(羟基), 1 701(酮基)的震动所证实 通过衍生化产物的反应也证实了该结构 乙酰化和其甲酯化结构分别是 $C_{32}H_{50}O_4$ 见图 1-2 和 $C_{31}H_{50}O_3$ 见图 1-3

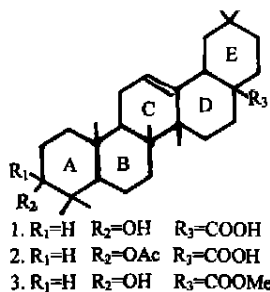


图 1 化合物I 及其乙酰化、甲酯化产物的化学结构式

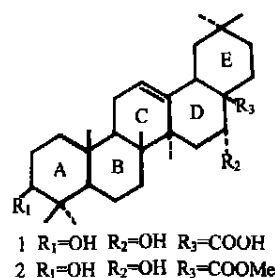


图 2 化合物II 及其甲酯的化学结构式

在质谱图中,分子离子峰在 m/z 456, 质谱中另外一个重要的特征是经 C 环裂解再经 retro-Diels-Alder 重排后碎片特征,证实了其三萜结构,核磁共振 $^1HNM R$ 谱中存在 7 个甲基 δ 0.75, 0.77, 0.90, 0.91, 0.93, 0.96, 1.13($M \times 7$), 另外的一个质子峰在 δ 5.25(H-12)和一个多重峰在 δ 4.12是 $>CHOH$ 的峰,在衍生化化合物中,生成单甲酯,质子峰在 δ 2.02和乙酰羟基峰 δ 3.64,以上结果表明化合物I 为 3-羟基-12-齐墩果烯-28-酸

化合物II 被确证为 3,16-二羟基-12-齐墩果烯-28-酸(结构式见图 2-1),它的甲酯分子式为 $C_{31}H_{48}O_3$, 结构式见图 II -2, 质谱数据 $MS m/z$ 468, 470, 260, 207, 201 $^1HNM R(CDCl_3)$: δ 5.39(m, H-12),

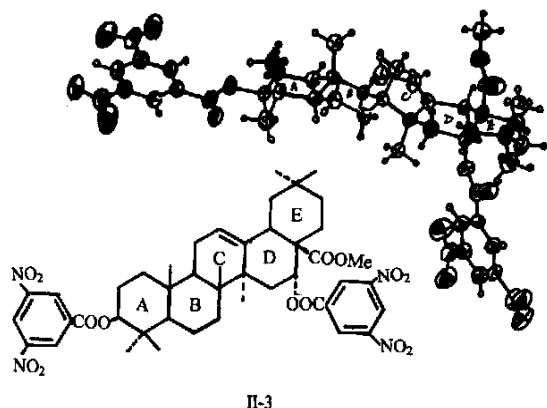


图 3 化合物II-3的 X射线衍射图

4. 52, 3. 61(COOMe) 7 个甲基峰 δ 1. 35, 0. 99, 0. 97, 0. 91, 0. 91, 0. 78, 0. 73($M \times 7$), 用其甲酯化

衍生物再与 3, 5-二硝基苯甲酰氯反应进一步制备了其双甲酯的酰化物, 为针状无色晶体, 晶体结构如图 3 所示, 从其晶体结构证实化合物II 的结构。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1979.
- [2] 北京中医学院. 中药化学 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1976.
- [3] Seo S, Tomita Y, Torik. Carbon-13 NMR spectra of urs-12-enes and application to structural assignment of components of *Isodon japonicus* Hara tissue cultures [J]. *Tetrahedron Letter*, 1975, (1): 7-10.
- [4] Mukherjee K S, Bhattacharya M K, Ghosh P K. A triterpene acid constituent of *salvia Lanata* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(9): 2416-2417.
- [5] Masood M, Pandey A, Tiwari K P. Obtusilobinin and obtusilobin two new triterpene saponins from *Anemone obtusiloba* [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(6): 1539-1542.
- [6] Trwari K P, Masood M. Obtusilobinin, a new saponin from *Anemone obtusiloba* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(4): 1244-1247.

云南琵琶甲抗菌活性成分研究

李 蕾¹, 罗允芸², 刘 勇^{1*}

(1. 云南大学 省工业微生物发酵工程重点实验室, 云南 昆明 650091; 2. 云南师范大学 省农村能源工程重点实验室, 云南 昆明 650092)

摘要: 目的 研究云南琵琶甲的抗菌活性成分。方法 通过溶剂提取、硅胶柱层析分离, 应用光谱方法鉴定结构。结果 所得的 5 个化合物分别鉴定为 2-甲基-1, 4-苯二酚 (2-methyl-1, 4-benzenediol, I), 对苯二酚 (hydroquinone, II), 三十二烷酸 (dotriacontanoic acid), 棕榈酸 (palmitic acid, IV) 和三十烷醇 (triacontanol, V), 经抗菌活性实验, 结果表明 I 和 II 具有抗菌活性。结论 以上 5 个化合物为首次从云南琵琶甲中分得。

关键词: 云南琵琶甲; 药用昆虫; 抗菌成分; 2-甲基-1, 4-苯二酚; 对苯二酚

中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)03-0197-03

Studies on antibiotic active constituents of *Yunnan Balaps japonensis yunnanensis*LI Lei¹, LUO Chuan-yun², LIU Yong¹

(1. Key Laboratory of Fermentive Engineering of Microbiology of Yunnan University, Kunming Yunnan 650091, China; 2. Key Laboratory of Countryside Energy of Yunnan Normal University, Kunming Yunnan 650092, China)

Abstract **Object** To study on the antibiotic active constituents of *Balaps japonensis yunnanensis* Mars.*. **Methods** 5 compounds were obtained by solvent extraction, and silica gel column chromatography. **Results** They were identified as 2-methyl-1, 4-benzenediol (I); hydroquinone (II); dotriacontanoic acid (lacceroic acid) (III); palmitic acid (IV) and triacontanol (V), by spectroscopic analysis (IR, FABMS, EIMS, ¹H NMR, ¹³C NMR and DEPT). Pharmacological screening showed that compounds I and II showed antibiotic activities. **Conclusion** The above 5 compounds were isolated from *B. japonensis yunnanensis* for the first time.

Key words *Balaps japonensis yunnanensis* Mars.; medicinal insect; antibiotic constituents; 2-methyl-1, 4-benzenediol; hydroquinol

* 收稿日期: 1999-12-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 No 39760078

作者简介: 李 蕾 (1971-), 女, 云南丽江人, 助理研究员。1994年和 1997年于云南大学化学系分别获理学学士和硕士学位。现在云南大学微生物发酵工程重点实验室工作, 主要从事微生物代谢产物研究。现正参与国家自然科学基金“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) 在国内公开发行人物上发表文章 5 篇。