



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. Obtusilobin and obtusilobin two new triterpene saponins from *Anemone obtusiloba* [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(6): 1539-1542.
 [6] Trwari K P, Masood M. Obtusilobicinin, 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, 罗胤芸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, ¹HNMR, ¹³CNMR 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。

* A folk medicinal insect popular in Yunnan Province for the treatment of fever, cough, gastritis and some other refractory diseases.

云南琵琶甲 *Balaps japonensis yunnanensis*

Mars. 隶属鞘翅目 (Coeoptera)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,民间用于治疗发烧、咳嗽、胃炎、疔疮、肿瘤等疑难杂症。目前国内外未见有关该虫的研究报道。我们在前期工作的基础上^[1,2],继续对其化学成分进行深入研究。通过将脂溶性部分用极性不同的溶剂分别萃取,得到石油醚、乙醚、氯仿、正丁醇 4 个部位,并对这 4 个部位进行活性实验,结果表明石油醚、乙醚部位有好的抗细菌、真菌效果。本文报道从云南琵琶甲的乙醚部位中得到 4 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、II 具有抗菌活性。

1 仪器与试剂

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); 显色剂为碘和硫酸; 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物系李碧华鉴定。

2 提取与分离

3.5 g 甲虫,用工业乙醇提取 3 次,浓缩后分别用石油醚、乙醚、氯仿、正丁醇萃取,经活性测试,表明石油醚、乙醚部位有抗菌活性。我们通过对乙醚部位进行硅胶柱层析,以不同比例的石油醚-苯-丙酮,石油醚-氯仿和乙醚-氯仿反复洗脱,分别得到单体化合物 I~V。

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 mg/L 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、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,待冷却后贴上载药纸片,并以浸湿溶剂乙醚吹干的滤纸为对照,于 37℃ (藤黄八叠球菌在 28℃ 下) 培育 48 h 后观察抑菌圈大小。结果见表 1。

4 结构鉴定

表 1 抗菌活性实验结果 (抑菌圈滤纸片外毫米数)

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	4	4
II	2	1	3	3
III	-	-	-	-
IV	-	-	-	-
V	-	-	-	-

化合物 I: 白色晶体, mp 105.5℃~106.0℃, 分子式 C₇H₈O₂, FeCl₃ 显紫色。EIMS m/z (%): 124 (M⁺), 123, 107, 95, 77, 67, 55 IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 252 (br, O-H), 3 032, 2 926, 1 624, 1 503, 1 469, 1 385, 1 326, 1 281, 1 237, 1 201, 1 158, 1 106, 999, 948, 876, 862, 818, 811, 771, 726, 580 ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.03 (3H, s, H-7), 6.45 (1H, dd, J = 3.0 Hz, 8.5 Hz, H-5), 6.57 (1H, d, J = 3 Hz, H-3), 6.62 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), ¹³C NMR (CDCl₃) δ 15.82 (C-7), 112.97 (C-3), 115.52 (C-5), 117.54 (C-6), 125.24 (C-2), 147.77 (C-4), 149.5 (C-1) DEPT (CDCl₃) δ 1 个 CH (15.82), 3 个次甲基 (112.97, 115.52, 117.54), 3 个季碳 (125.24, 147.77, 149.5)。故确定为 2-甲基-1,4-苯二酚。

化合物 II: 白色针晶, mp 171℃~173℃, 分子式 C₆H₆O₂, 三氯化铁-铁氰化钾试液显蓝色, 在空气中易变黑, 提示有酚羟基。 ¹³C NMR 谱仅在 δ116 和 150 出现两种类型的信号, ¹H NMR 谱亦只有两组芳质子的单峰信号, 分别在 δ6.6 和 8.6, 峰高比为 2:1, 提示分子具有高度对称性, 与对苯二酚标准品对照, 混合熔点不降低, 故确认为对苯二酚。

化合物 III: 白色蜡状固体, mp 68℃, 分子式 C₃₂H₆₄O₂ IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 446, 2 916, 2 848, 1 707, 1 462, 720 EIMS m/z 480 (M⁺), 424, 410, 368, 129, 115, 87, 73, 60, 57, 43, 符合饱和脂肪酸的一般裂解规律, 故鉴定为三十二烷酸。

化合物 IV: 白色颗粒状晶体, mp 57℃~59℃, 分子式 C₁₆H₂O₂ IR, EI-MS, ¹H NMR 数据与文献^[3]报道的棕榈酸光谱数据一致, 故确定化合物 IV 为棕榈酸。

化合物 V: 白色针晶, mp 72℃~73℃, 分子式 C₃₀H₆₂O IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 330, 2 917, 2 847, 1 470, 1 461, 1 063, 730, 720 ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.86 (3H, t, CH₃), 1.24 (56H, s, 28×CH₂), 3.62 (2H, t, CH₂OH) EIMS m/z 438 (M⁺), 422, 408, 364, 336

及一系列相差 14 amu 的碎片峰, 峰强度随 m/z 增加而减弱 因此确定此化合物为三十烷醇, 其 IR, ¹H NMR 图谱与标准图谱^[4,5]对照一致。

参考文献:

[1] 罗佩芸, 刘勇, 李蕾, 等. 云南琵琶甲氨基酸及无机元素分析 [J]. 氨基酸和生物资源, 1999, 2(3): 38-40.
 [2] 罗佩芸, 刘勇, 李蕾, 等. 云南琵琶甲脂溶性抗菌活性成分

的研究 [J]. 中草药, 1999, 30(8): 566-567.
 [3] 果德安, 楼之岑, 高从元, 等. 祁州漏芦脂溶性化学成分研究 [J]. 中草药, 1992, 23(4): 178-179.
 [4] Sadtler Research Laboratories. The Sadtler Standard Infrared Grating Spectra [M]. Philadelphia: Sadtler research laboratories, 1974 68095K, 25732K, 215 K.
 [5] Sadtler Research Laboratories. The Sadtler Standard Infrared Grating Spectra [M]. Philadelphia: Sadtler research laboratories, 1974 40765M, 12920M.

文冠果果壳中两种甾醇成分的结构研究

程文明¹, 杨柏珍¹, 李春如^{2*}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110015; 2. 安徽农业大学 经济昆虫菌物研究所, 安徽 合肥 230036)

摘要: 目的 首次研究文冠果果壳的化学成分. 方法 采用柱色谱和光谱方法. 结果 从文冠果果壳中分得 2 种甾醇, 经鉴定为: (3β, 5α, 20R, 24S)-豆甾-7, 反-22-二烯-3-醇和 (3β, 5α, 20R, 24R)-豆甾-7-烯-3-醇. 结论 2 种甾醇在文冠果中均为首次分得。

关键词: 文冠果; (3β, 5α, 20R, 24S)-豆甾-7, 反-22-二烯-3-醇; (3β, 5α, 20R, 24R)-豆甾-7-烯-3-醇; 甾醇
 中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)03-0199-03

Two new sterols in the husk of *Xanthoceras sorbifolia*

CHEN G Wen-ming¹, YANG Bai-zhen¹, LI Chun-ru²

(1. Shenyang Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang Liaoning 110015, China; 2. Institute of Economic Insect and Fungus, Anhui Agricultural University, Hefei Anhui 230036, China)

Abstract Object An attempt to study, for the first time, on the chemical constituents of the husk of *Xanthoceras sorbifolia* Bge. **Methods** The husk was extracted with ethyl acetate-water, separated on silica column, and structurally elucidated by spectral analysis (IR, MS, ¹H NMR, and ¹³C NMR, DEPT). **Results** 2 sterols were identified as (3β, 5α, 20R, 24S)-stigmasta-7, trans-22-dien-3-ol (I) and (3β, 5α, 20R, 24R)-stigmasta-7-en-3-ol (II). **Conclusion** This is the first time to report the presence of the 2 sterols in this plant.

Key words *Xanthoceras sorbifolia* Bge.; (3β, 5α, 20R, 24S)-stigmasta-7, trans-22-dien-3-ol; (3β, 5α, 20R, 24R)-stigmasta-7-en-3-ol; sterol

文冠果 *Xanthoceras sorbifolia* Bge. 为无患子科文冠果属植物, 一属一种, 是我国特有的油用和民间药用植物^[1]. 它主要分布在我国北方地区, 具有祛风湿, 消肿止痛作用, 已列入 1977 年版的中国药典. 文冠果的种仁、茎、叶和花这几个部位的化学成分前人已做过部分研究^[2], 而文冠果果壳的化学成分目前尚未见报道. 本文首次报道了文冠果果壳中两种甾醇成分即化合物 I 和 II, 它们的相对含量为 6: 1 下面着重阐述化合物 I 的结构鉴定。

质谱: m/z 412 [M]⁺ (46%), 397 [M - C₃H₇]⁺,

369 [M - C₃H₇]⁺, 35 [M - C₃H₇ - H₂O]⁺, 273 [M - C₁₀H₁₉]⁺, 27 [M - C₁₀H₁₉ - 2H]⁺, 255 [M - C₁₀H₁₉ - H₂O]⁺, 253 [M - C₁₀H₁₉ - H₂O]⁺, 示为 7 烯-甾核^[3]; 81 (84%) 示其连有 22 烯 -C₁₀ 边链^[4]. 与其乙酰化物的质谱中 m/z 454, 439 [M - C₃H₇]⁺, 411 [M - C₃H₇]⁺, 313 [M - C₁₀H₁₉ - 2H]⁺, 255 [M - C₁₀H₁₉ - CH₂COOH]⁺, 229 诸峰相印证

红外光谱: ν (cm⁻¹) 3 450 (ν_{O-H}), 1 040 (ν_{C-O}); 1 370~ 1 380 为偕二甲基的变形振动频率 (δ_{C-H}); 3 040 (ν_{C-H}), 1 638 ($\nu_{C=C}$), 971 (ν_{C-H}) 示有反式二取

* 收稿日期: 2000-05-22

作者简介: 程文明 (1974 年 9 月 -), 女, 皖籍, 硕士学位. 1999 年 7 月毕业于中国科学院沈阳应用生态研究所植物学专业植物化学方向, 在学期间曾获二等地奥奖学金. 毕业后到安徽医科大学从事教学与科研工作, 研究方向为植物化学. 通讯方法: E-mail cheng-wenming@ 263.net 230032 安徽医科大学临床药理研究所