

具有鼠李糖的 3 种甾体皂苷,即重楼皂苷 I、重楼皂苷 II、纤细薯蓣皂苷作为底物,采用新月弯孢霉(3.438 1)进行生物转化研究,初步实验结果表明,该菌株具有水解末端鼠李糖的能力,且选择性较高。目前,进一步的研究工作正在进行。

本实验首次发现了 *C. lunata* (3.438 1)对甾体皂苷的 C-3 位糖链末端糖基的选择性水解活性,为甾体皂苷去糖基衍生物的制备提供了有力工具,也为拓宽该菌株的应用范围提供了依据。

References:

[1] Zheng H Z, Dong Z H, She J. *Modern Study and Application of Chinese Materia Medica* (中药现代研究与应用) [M]. Vol

4. Beijing: Xueyuan Press, 1998.

[2] Tang H F, Zhao Y P, Jiang Y P. Survey of studies on genus *Paris* (*Paris* L.) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(12): 839-842.

[3] Wilzmanska D, Milcazarek K, Rumijowska A, et al. Elimination of byproducts in 11 β -hydroxylation of substance S using *Curvularia lunata* clons regenerated from NTG-treated protoplasts [J]. *Appl Microbi Biotechnol*, 1992, 37(5): 626-630.

[4] Chen K C, Wey H C. 11 β -Hydroxylation of cortexolon by *Curvularia lunata*. [J]. *Enzyme Microb Technol*, 1990, 12(4): 305-308.

[5] Agrawal P K, Jain D C, Gupta R K, et al. Carbon-13-NMR spectroscopy of steroidal saponins and steroidal saponins [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(11): 2479-2496.

[6] Mahato S B, Niranjana P, Ganguly A N. Steroidal saponins from *Dioscorea floribunda*; structures of floribunda saponins A and B [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(8): 1943-1946.

南板蓝根的化学成分研究

吴煜秋, 钱斌, 张荣平*, 邹澄, 刘光

(昆明医学院药学院, 云南 昆明 650031)

南板蓝根为中国华南和西南地区的常用中药,来源于爵床科马蓝属植物马蓝 *Strobilanthes cusia* (Nels) Bremk. 的根及根茎(茎)。《中国药典》自 1995 年版起将其作为新增中药品种收载。南板蓝根性寒、味苦,归心、胃经,具有清热解毒凉血的功效,用于温病发斑,丹毒,流感,流脑等。南板蓝根的化学成分报道有白桦脂醇、羽扇豆醇、羽扇烯酮和大黄酚等^[1,2]。笔者目前从石油醚部分得到 3 个甾醇类化合物和 1 个三萜类化合物,分别鉴定为豆甾醇-5,22-二烯-2 β -二烯-3 β ,7 β -二醇(I)、豆甾醇-5,22-3 β ,7 α -二烯-2 β -二烯-3 β ,7 β -二醇(II)、 β -谷甾醇(III)和羽扇烯酮(IV)。其中前两个化合物系首次从南板蓝根中得到,也未见其在南板蓝根来源植物马蓝中报道过。有关文献报道这两个化合物具有一定的抗肿瘤活性^[3]。

化合物 I: 白色粉末,在 Liebermann-Burchard 反应中呈现红 \rightarrow 紫 \rightarrow 蓝 \rightarrow 绿等颜色变化,示为甾体类化合物, TLC 显蓝色斑点(15%硫酸)。¹³C-NMR 谱中显示有 29 个碳信号, DEPT 谱表明它们为 6 个甲基(δ 12.3, 19.4, 21.5, 21.5, 20.2 和 12.6), 8 个亚甲基, 12 个次甲基(包括两个羟基碳 δ 72.1 和 73.8 和 3 个双键碳 δ 127.4, 139.8, 130.6)和 3 个季碳(包括一个双键碳 δ 144.1)。结合 EI-MS 所提供的相对分子质量 428,可推断化合物 I 分子式为

$C_{29}H_{48}O_2$, 6 个不饱和度分别被 2 个双键和甾醇的 4 个骨架环所承担。¹H-NMR 谱特征的 δ 0.71 和 1.05 归属为 C-18 和 C-19 两个角甲基的氢信号, δ 0.85 (3H, d, $J=6.6$ Hz) 和 0.81 (3H, d, $J=6.6$ Hz) 归属为 C-26 和 C-27 两个偕甲基的氢信号, 同时 δ 5.29 (1H, t, $J=2.0$ Hz, H-6) 及 δ 5.03 (1H, dd $J_1=15$, $J_2=8.5$ Hz, H-23) 和 δ 5.17 ($J_1=15$, $J_2=8.5$ Hz) 确认了两组双键的存在, 并提示有 1 组双键为反式结构。对照文献报道^[4,5], 进一步确认化合物 I 为豆甾醇-5,22-二烯-3 β ,7 β -二醇。

化合物 II: 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈现与化合物 I 类似的颜色变化, 在 TLC 中与化合物 I 蓝色斑点成对出现, Rf 值仅相距 0.03。EI-MS 给出与化合物 I 相同的相对分子质量 428。将化合物 II 的光谱数据与化合物 I 进行比较发现, 两者结构类型十分相似, 可能互为异构体。在 ¹³C-NMR 谱中观察到 C-7 向高场位移 Δ 7.9, 推断两者不同之处在于 C-7 位的羟基构型。C-6、C-8、C-9 分别向高场位移 Δ 2.4, 2.7, 4.1 也证实了 C₇-OH 立体构型的改变。对照文献报道^[4,5], 进一步确认化合物 II 为豆甾醇-5,22-二烯-3 β ,7 α -二醇, 它和化合物 I 互为对映异构体。

1 仪器和材料

收稿日期: 2004-10-28

作者简介: 吴煜秋(1979-), 女, 江苏南京人, 硕士研究生, 主要方向为中药的化学成分研究。

* 通讯作者 张荣平 Tel: (0871)5338784 Fax: (0871)5338894

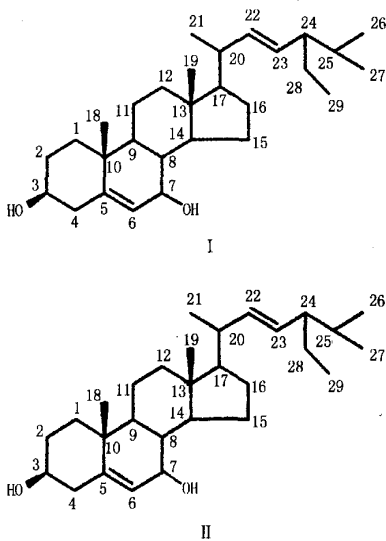


图 1 化合物 I 和 II 的化学结构

Fig. 1 Structures of compounds I and II

质谱(EI-MS)用 VG—Auto Spec—3000 型质谱仪测定。核磁共振用 Bruker AM—400 型或 Bruker DRX—500 型核磁共振仪测定, TMS 内标。柱色谱用硅胶 G 以及薄层色谱用硅胶 G 和 GF₂₅₄ 薄层色谱板均为青岛海洋化工厂产品。南板蓝根饮片于 2004 年 1 月购自云南药材有限公司中药饮片厂。

2 提取和分离

取南板蓝根饮片 5.5 kg, 粉碎, 石油醚反复浸泡提取 4 次, 每次浸泡两周, 合并提取液, 减压回收溶剂后得到棕褐色浸膏 56 g。将所得提取物进行硅胶柱色谱分离(200~300 目), 石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱, 每 500 mL 收集 1 份, 根据 TLC 合并相同的流份。流份 3 用石油醚-醋酸乙酯(50:1)洗脱, 得到化合物 IV 30 mg; 流份 7~9 合并, 有白色针晶析出, 重结晶得到化合物 III 2 g; 流份 16~20 合并, 用石油醚-醋酸乙酯(7:3)洗脱, 得到化合物 I 7 mg 和化合物 II 4 mg。

3 结构鉴定

化合物 I: C₂₉H₄₈O₂, 白色粉末, EI-MS *m/z*: 428 [M]⁺ (9), 411 (33), 410 (100), 398 (22); ¹H-NMR(400.13 MHz CDCl₃): 3.55(1H, m, H-3), 2.36(1H, m, H-4), 5.29(1H, t, *J* = 2 Hz, H-6), 3.85(1H, m, H-7), 0.71(3H, s, Me-18), 1.05(3H, s, Me-19), 0.93(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 5.17(1H, dd, *J*₁ = 15, *J*₂ = 8.5 Hz, H-22), 5.03(1H, dd, *J*₁ = 15, *J*₂ = 8.5 Hz, H-23), 0.85(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.81(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-27), 0.85(3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-29); 碳谱数据见表 1。

表 1 化合物 I、II、IV 的¹³C-NMR 数据(100.6 MHz, CDCl₃)

Table 1 ¹³C-NMR data for compounds I, II, and IV (100.6 MHz, CDCl₃)

碳位	I	II	IV	碳位	I	II	IV
1	38.3t	38.1t	39.6t	16	27.3t	30.8t	35.6t
2	32.3t	32.2t	34.2t	17	57.4d	57.3d	43.0s
3	72.1d	72.1d	218.0s	18	12.3q	12.1q	48.3d
4	42.6t	42.9t	47.3s	19	19.4q	19.4q	48.0d
5	144.1s	146.6s	55.0d	20	37.5d	37.5d	150.9s
6	127.4d	125.0d	19.7t	21	21.5q	21.5q	29.9t
7	73.8d	65.9d	33.6t	22	139.8d	139.8d	40.0t
8	41.2d	38.5d	40.8s	23	130.6d	130.7d	26.7q
9	47.3d	47.3d	49.8d	24	50.1d	50.8d	21.0q
10	37.4s	35.2s	36.9s	25	30.4d	30.4d	16.0q
11	22.2t	21.8t	21.5t	26	21.5q	20.2q	15.8q
12	41.1t	40.6t	25.2t	27	20.2q	18.6q	14.5q
13	44.1s	43.2s	38.2d	28	24.2t	24.2t	18.0q
14	56.9d	52.8d	42.9s	29	12.6q	12.4q	19.3q
15	26.5t	25.1t	27.5t	30	—	—	109.4t

化合物 II: C₂₉H₄₈O₂, 白色粉末, EI-MS *m/z* (%): 428[M]⁺(10), 411(31), 410(100), 398(32); ¹H-NMR(400.13 MHz CDCl₃): 3.59(1H, m, H-3), 2.34(1H, m, H-4), 5.61(1H, dd, *J*₁ = 5, *J*₂ = 1.8 Hz, H-6), 3.85(1H, H-7), 0.71(3H, s, Me-18), 1.00(3H, s, Me-19), 0.93(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 5.17(1H, dd, *J*₁ = 15, *J*₂ = 8.5 Hz, H-22), 5.03(1H, dd, *J*₁ = 15, *J*₂ = 8.5 Hz, H-23), 0.83(3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-26), 0.83(3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-27), 0.85(3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-29); 碳谱数据见表 1。

化合物 III: C₂₉H₅₀O, 无色针状结晶, 与 β-谷甾醇对照品 EI-MS 图谱对照一致, 共薄层色谱分析 R_f 值相同, 故鉴定化合物 III 为 β-谷甾醇。

化合物 IV: C₃₀H₄₈O, 无色棱柱状结晶, ¹³C-NMR 数据见表 1。对照文献报道^[1]推定化合物 IV 为羽扇烯酮。

致谢: 所有光谱数据均由中国科学院昆明植物研究所仪器中心测定

References:

[1] Chen R, Lu Z X, Guan D Q, et al. Study on the chemical constituents of *Rhizoma et Radix Baphicacanthis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1987, 18(11): 488-489.
 [2] Chen R, Jiang S. Isolation and identification of chrysophanol from *Rhizoma et Radix Baphicacanthis* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1990, 13(5): 29-30.
 [3] Schroeder G, Rohmer M, Beck J P, et al. 7-Oxo-, 7a-hydroxy- and 7β-hydroxystigmasterols from *Euphorbia fischeriana* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 2213-2215.
 [4] Achenbach H, Benirschke G. Joannesialactone and other compounds from *Joannesia princeps* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 149-157.
 [5] Tan N H, Wang S M, Yang Y B, et al. Anticancer activity and principles of *Hedyotis diffusa* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2002, 14(5): 33-36.