一锅法制备三降达玛烷型三萜*

张　滢[1]，赵声定[2]，邹　澄[1△]，赵　庆[2]，苑家鑫[1]，解宇环[1]，唐丽萍[1]，朱华结[3]

（1. 昆明医学院药学院，云南昆明　650500；2. 云南中医学院中药学院，云南昆明　650500；
3. 中国科学院昆明植物研究所，云南昆明　650204）

［摘　要］三七原人参三醇型总皂苷用琼斯试剂氧化，“一锅法”得到一个三降达玛烷三萜。

［关键词］原人参三醇型总皂苷；一锅法；三降达玛烷型三萜
中图分类号：Q946　　文献标志码：A　　文章编号：1000—2723(2011)06—0018—03

丰产易得天然产物结构改造可以高效率地制备衍生物库供活性筛选[1]。三七位居云南名药之首，资源丰富，活性成分皂苷含量高[2]，药农愿栽，制药企业积极生产，但三七的研发以皂苷提取分离为主，对皂苷元的结构改造研究与开发很有限，且主要集中在 C_{30} 型碳骨架的达玛烷三萜上[3,4]。三七皂苷抗肿瘤活性有苷元 > 单糖苷 > 双糖苷 > 三糖苷 > 四糖苷的特点[5]，故研究三七皂苷元结构改造具有重要意义。

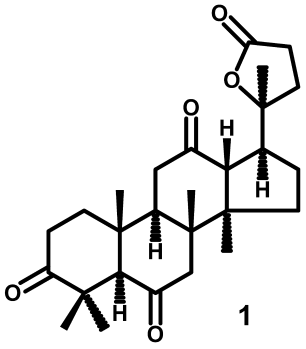

图 1　产物化合物 1

三七皂苷元的结构修饰一般采用皂苷水解后分离苷元再衍生化的方法，操作比较复杂，且只得到 C_{30} 型苷元衍生物。我们用原人参二醇型总皂苷为原料“一锅法”制备了 C_{27} 型和 C_{24} 型苷元衍生物[6]。本文报道对三七原人参三醇型总皂苷直接用琼斯氧化，即将水解反应与氧化反应合并为“一锅”，简明得到一个三降达玛烷型三萜（C_{27} 型）衍生物。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

三氧化铬（AR）；硫酸（AR）；丙酮（AR）；氯仿（AR）；石油醚（AR）；乙酸乙酯（AR）；层析硅胶（青岛海洋化工厂）；高效硅胶 G 板（青岛海洋化工厂）；显色剂（V（硫酸）∶V（乙醇）＝100∶5）；原人参三醇型总皂苷购自云南昆明圣火制药厂。

瑞士 AM－400 型核磁共振波谱仪（中国科学院昆明植物研究所仪器测定中心）。

1.2　Jones 试剂的制备

称取三氧化铬固体 26.72g，加入适量蒸馏水使其溶解，再分批加入 23mL 浓硫酸，并不断搅拌，最后加入适量水稀释至 100mL。

1.3　原人参三醇型总皂苷的琼斯氧化

取原人参三醇型总皂苷 6g，加入约 50mL 水和约 50mL 的丙酮充分溶解，再加入 56mL 琼斯试剂，置室温下搅拌反应 1h 后，加入 0.5 倍液体体积的水后，用氯仿萃取 3 次，合并回收得 3.5g 反应物。反应物经硅胶 H 柱层析分离，用石油醚：乙酸乙酯（2：3）洗脱，经浓缩、重结晶得到化合物 1，无色结晶，重 480mg（见图 1）。

* 基金项目：国家自然科学基金（81160388），云南省高校药学重点实验室（2010ZL002）资助
收稿日期：2011—04—18　　修回日期：2011—10—25
作者简介：张滢（1988～），女，安徽宿州人，硕士研究生，主要从事天然药物化学研究工作。△通讯作者：邹澄，Tel：15334398300，E－mail：zouchengkm@126.com

1.4　光谱数据

1　$C_{27}H_{38}O_5$ 为无色结晶。$[\alpha]_D^{21} = +52.5$（c =7.65mg/mL，CD_3CI）；

MS：442^+，442（30），385（12），343（17），181（38），163（20），124（25），109（27），99（100）；

IR（KBr）：ν_{max} 3435，2980，1771，1706，1455，1385，1257，1209，1163，1088，916，621cm^{-1}；

^{13}C－NMR（400MHz，CD_3OD），δ：40.5（t，C－1）；33.5（t，C－2）；209.3（s，C－3）；55.2（s，C－4）；64.6（s，C－5）；208.6（s，C－6）；42.7（s，C－7）；45.9（s，C－8）；39.5（d，C－9）；42.7（s，C－10）；51.6（t，C－11）；213.4（s，C－12）；56.3（s，C－13）；46.9（s，C－14）；32.2（t，C－15）；24.0（d，C－16）；53.3（d，C－17）；16.6（q，C－18）；15.9（q，C－19）；88.2（s，C－20）；21.5（q，C－21）；31.5（t，C－22）；28.8（t，C－23）；176.7（s，C－24）；24.0（q，C－25）；25.0（q，C－26）；16.3（q，C－27）。

2　结果与讨论

谱图分析：红外光谱表明，3 000cm^{-1}以上无峰，说明不含双键。1 771cm^{-1}，1 706cm^{-1}，为两个羰基峰。质谱（EIMS）给出分子量为 442。^{13}C－DEPT 谱显示共有 27 个碳，包括 6 个 CH_3，8 个 CH_2，4 个 CH，8 个季碳，累计为 $C_{27}H_{38}$。其中还有 4 个羰基信号，其中 176.7 单峰应该为新生成的季碳上的羰基。

化合物的生成机理为：

6、20 位糖链在反应条件下脱去，6 位羟基与 3、12 位羟基被氧化成酮；24、25 位双键先被氧化成邻二羟基，再继续氧化断链脱去 25、26、27 三个碳原子（碳架因而改变），24 位碳氧化成羧酸，与 20 位羟基脱水生成 γ－内酯（见图 2）。

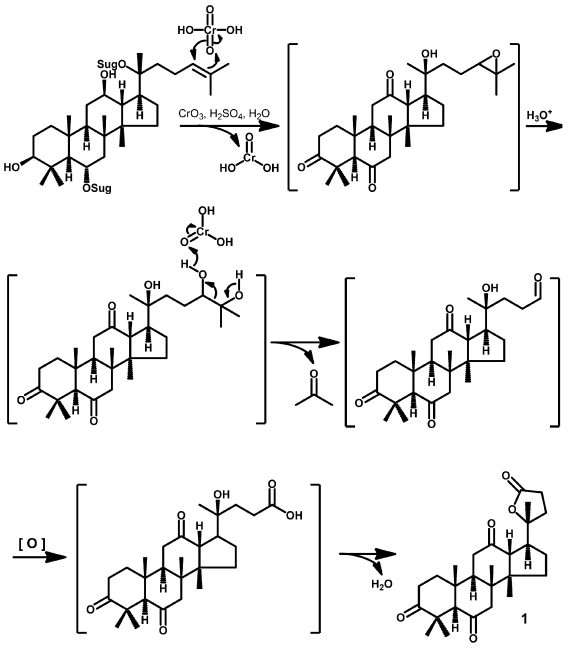

图 2　生成机理

由于该化合物简明易得，除值得研究其本身的生物活性外，更可以方便地用作进一步结构改造的原料，新碳架的生成意味着可以制备大量新衍生物供活性研究。

［参考文献］

［1］邹澄，赵庆，郝小江，等．丰产易得天然产物结构改造值得重视［J］．中国民族民间医药杂志，2004，68：135－137.

［2］浦湘渝，张荣平，邹澄．不同产地三七总皂甙的含量研究［J］．云南中医中药杂志，2001，22（4）：36.

［3］Wei J X，Chen W S，BreitmaierE，Two new dammaran sapogenins from leaves of Panax notoginseng［J］．Planta Medica，1982，45（3）：167－171.

［4］Wei J X，Chen W S，Breitmaier E，*et al*，An oxepane derivative of panaxadiol from the leaves of Panax notoginseng［J］．Planta Medica，1984，48（1）：47－52.

［5］陈英杰，王红燕，徐绥绪，等．人参化学成分及其抗癌抗心律失常构效关系的研究［J］．中国科学基金，1995，(4)：46－48.

［6］邵曰凤，赵庆，邹澄，等．三七原人参二醇型总皂苷的琼斯氧化［J］．中国民族民间医药，2009，18（17）：33－34.

（编辑：岳胜难）

Jones' Oxidation of Protopanaxatriol Type Crude Saponin from *Panax notoginseng*

ZHANG Ying[1], ZHAO Sheng - ding[2], ZOU Cheng[1△], ZHAO Qing[2],
YUAN Jia - xin[1], XIE Yu - huan[1], TANG Li - ping[1], ZHU Hua - jie[3]
(1. School of Pharmaceutical Sciences, Kunming Medical College, Kunming Yunnan 650500, China;
2. Faculty of Pharmacy, Yunnan Traditional Chinese Medical College, Kunming Yunnan 650500, China;
3. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

[**ABSTRACT**] Protopanaxatriol type crude saponin of *Panax notoginseng* was oxidized directly with Jones' reagent and a trinordammarane triterpenoid was obtained.

[**KEY WORDS**] protopanaxatriol type crude saponin; one pot; trinordammarane triterpenoid

(上接第 6 页)

[3] 曾文星, 徐静. 心理治疗: 理论与分析 [M]. 北京: 北京医科大学出版社, 1994: 20 - 74.
[4] 秦竹, 陈嵘, 杨卫东, 等. 气功疗法与佛洛依德潜意识论的相关性探讨 [J]. 中医药学刊, 2005, (7): 1235 - 1236.

(编辑: 左媛媛)

The Research about Relevance between Psychological Adjustment Methods with Modern Psycho - theraphy of Dissemination - southern Buddhism of Dai Ethnic Minority

QIN Zhu, MA Ding - song
(Yunnan University of TCM, Kunming Yunnan 650500, China)

[**ABSTRACT**] Thousands of years, the Dai people hold the unique way consciously or unconsciously to carry through their psychological adjustment, which maintains the national mental health and social stability. This paper will analyze and research the dissemination - southern Buddhism of Dai ethnic minority, to find a reasonable meaning with the psychological adjustment of its functions and to the modern interpretation of its relevance, to complement and improve the academic content of minority psychology in Yunnan province, and establish the basis for promoting the compatible and complementary of Han and minority psychological adjustment methods.

[**KEY WORDS**] Buddhism of Dai ethnic minority Dai; psychological adjustment methods; modern psychotheraphy; relevance

(原文见第 15 页)

The Study on Introduction and Cultivation of Trollius yunnanensis

GU Jin[1], PENG Xiao - bing[2], WAN Guang - sheng[2],
JI Pi - quan[1], Dai Yun - song[1], YAO Min[1]
(1. Yunnan Universitiy of TCM, Kunming Yunnan 650500, China;
2. Yunnan tourism Limited liability company, Kunming Yunnan 650500, China)

[**ABSTRACT**] *Trollius yunnanensis* (Franch.) Ulbr, it is an unaltered wild species in high altitudes, its flower has beautiful in design and golden, and it has important value of medicine, economy and ecology. The population distribution of the plant have wreaked dreadful have among the wildlife by excessive collecting, the most immediate problem is to cultivation the plant. This experiment cultivated *Trollius yunnanensis* from Li - jian to Kun - ming and the author chose the data of the annual mean precipitation by the hydrometric station of this county and the meteorological stations nearby 2009 and the longitude, latitude and altitude of each station as the study objects, The experimental results indicate that *Trollius yunnanensis* introduction and cultivation is a feasible way.

[**KEY WORDS**] *trollius yunnanensis*; introduction; cultivation