

min, 加 2 滴 0.1% 百里酚蓝指示剂, 滴加 HCl-CH₃OH 至指示剂由深蓝色变为浅黄绿色, 再加入 0.5 mL 甲醇即可。

2.2 仪器及色谱条件: HP5890 GC/HP5972 MS 气质联用仪。色谱柱为 BP1(nonpolar) 石英毛细管柱 (60 m × 0.22 mm × 0.25 μm) (澳大利亚 SGE 公司); 初始温度 160℃, 停留 10 min, 以 1℃/min 一阶升温至 230℃, 保持 10 min。进样口温度 250℃, 柱流量 1 mL/min。电离方式 EI, 电离电压 1965 mV, 离子源温度 188℃, 扫描质量范围 50~550 amu。

2.3 分析结果: 取已甲酯化后的防风超临界萃取物与防风挥发油分别进样 1 μL 用 GC-MS 联用分离, 鉴定脂肪酸。结果见表 2。

从上表可以看到, 防风超临界萃取物与防风挥发油中所含的脂肪酸亦有不同, 防风超临界萃取物主要含 9, 12-十八碳二烯酸甲酯 (Z, Z), 9-十八碳烯酸甲酯, 十六烷酸甲酯等脂肪酸。

表 2 防风超临界 CO₂ 萃取物与防风挥发油中脂肪酸(甲酯)分析结果的比较

编号	名称	含量 (%)	
		防风-SFE	防风-WD
1	2-(E)-壬烯二酸甲酯	—	0.57
2	10-十一碳烯酸甲酯	—	1.532
3	十四烷酸甲酯	—	1.776
4	十五烷酸甲酯	—	2.378
5	7-十六烷酸甲酯	—	1.623
6	9-十六烷酸甲酯	1.589	0.819
7	十六烷酸甲酯	8.649	14.172
8	9, 12-十八碳二烯酸甲酯 (Z, Z)	52.144	14.678
9	9-十八碳烯酸甲酯	25.294	4.458
10	12-十八碳烯酸甲酯	1.199	—
11	十八碳烯酸甲酯	1.447	0.428
12	11-二十碳烯酸甲酯	1.130	—

参考文献:

- [1] 马红. 防风近年研究概况 [J]. 中草药, 1994, 25(8): 438-440.
- [2] 王建华, 楼之岑. 中药防风研究概况 [J]. 中国药学杂志, 1992, 27(6): 323-327.
- [3] 吉力, 徐植灵, 潘炯光. 防风挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 天然产物研究与开发, 1995, 7(4): 5-7.
- [4] 王建华, 周文序. 防风中脂肪酸类的分析鉴定 [J]. 中国中药杂志, 1997, 22(9): 551-552.

锦灯笼化学成分的研究 (II)

李娟¹, 李静¹, 李德坤^{2*}

(1. 吉林大学公共卫生学院, 吉林 长春 130021; 2. 天津天士力集团中药研究所, 天津 300402)

前文^[1]曾报道从通化产茄科植物锦灯笼 *Physalis alkekengi* L. var. *francheti* (Mast.) Makino 中分离鉴定了 4 种化合物即酸浆苦素 A, B, R 及豆甾醇, 我们又对前文的氯仿萃取部分及正丁醇部分进行硅胶柱层析, 分离得到了 3 个化合物, 分别鉴定为酸浆苦素 L(I)、M(II) 及阿魏酸(III), 其中阿魏酸为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

药材采自吉林省通化地区, 原植物由原白求恩医科大学药学院生药教研室张静敏主任鉴定为锦灯笼 *P. alkekengi* L. var. *francheti* (Mast.) Makino。

Kofler 显微熔点测定仪 (未校正); 美国 Nicolet, 5DX-FJ 型红外光谱仪; 美国 LSI 公司, LDI-1700 激光解析飞行时间质谱仪; 美国 FINNIGAN 公司 LCQ 质谱仪; Bruker ARX-300 型核磁共振仪; 柱层析用硅胶与薄层层析硅胶均为青岛海洋化

工厂生产。试剂均为分析纯。

2 提取与分离

锦灯笼 10 kg 粉碎后, 用水加热提取 3 次。提取液浓缩后, 得总浸膏 950 g。对总浸膏分别用氯仿、乙酸乙酯及正丁醇萃取, 将其分为 3 个部分。取氯仿萃取部分 (8 g) 经硅胶柱层析, 氯仿-丙酮-甲醇 (50:1:10) 洗脱部分经活性炭脱色及重结晶得化合物 I (25 mg) 与 II (30 mg)。正丁醇萃取部分 (35 g) 经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇 (20:1) 洗脱部分经活性炭脱色及重结晶得化合物 III (25 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 黄色针状晶体, mp 198℃~199℃ (丙酮)。MALDI-TOF-MS 给出 m/z 529.1, 为 [M+H]⁺, 即化合物 I 的相对分子质量为 528。结合 ¹H NMR、¹³C NMR 谱确定分子式为 C₂₈H₄₂O₁₀。IR (KBr): 3413 cm⁻¹ 为羟基吸收峰, 1786、1748 及

* 收稿日期: 2002-03-27

基金项目: 吉林省科委应用基础研究基金资助项目 (990577-1)

作者简介: 李娟, 女, 博士, 副教授, 主要从事天然药物化学、多金属氧酸盐及新药开发研究工作。

1 651 cm^{-1} 分别为 γ 内酯、五元环酮及 δ -内酯, 1 631 cm^{-1} 为环己烯酮吸收峰。 ^{13}C NMR谱(DMSO- d_6): 给出 28个碳信号, δ 101. 6为连有游离羟基碳, δ 35. 1, δ 16. 5说明 C-25连有甲基, 即 C-27为甲基。C-27与 C-14上氧为未成环的结构, 初步认为符合酸浆苦素类化合物的谱学特征。 δ 209. 3为羰基碳; δ 128. 3, 126. 6为 $\Delta^{3,4}$; δ 142. 3, 127. 8为 $\Delta^{5,6}$; δ 61. 5为羟基取代碳, 推测可能为酸浆苦素 L。进一步分析 ^1H NMR谱(CDCl_3)给出: 3个叔碳上的质子信号(δ 1. 16, 1. 32及 1. 71), 2个叔碳上羟基的质子信号(δ 5. 52及 6. 85), 1个仲碳上羟基的质子信号(δ 5. 07, d, $J=4$ Hz), 3个烯属碳上的质子信号(δ 5. 76, d, $J=5$ Hz; δ 5. 88, brd, $J=10$ Hz; δ 6. 4, d, $J=10$ Hz), 以上数据与文献^[2]报道的酸浆苦素 L相同, 故鉴定化合物I 为酸浆苦素 L。

化合物II: 白色针状晶体, mp 224 $^{\circ}\text{C}$ ~ 225 $^{\circ}\text{C}$ (丙酮)。ESI-MS给出 m/z 513. 0, 为 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 即

化合物IV的相对分子质量为 512。结合 ^1H NMR、 ^{13}C NMR谱确定分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_9$ 。IR, ^1H , ^{13}C NMR数据与文献^[3]报道的酸浆苦素 M基本一致, 故鉴定化合物II 为酸浆苦素 M。

化合物III: 白色正方棱形结晶(甲醇), mp 173 $^{\circ}\text{C}$ ~ 174 $^{\circ}\text{C}$ (丙酮)。MALDI-TOF-MS给出 m/z 195. 3, 为 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 即化合物III的相对分子质量为 194。结合 ^1H NMR、 ^{13}C NMR谱确定分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。IR, ^1H , ^{13}C NMR数据与文献^[4]报道的阿魏酸一致, 故鉴定为化合物III 为反式阿魏酸。

参考文献:

- [1] 李静, 李娟, 李德坤. 锦灯笼化学成分的研究(I) [J]. 中草药, 2002, 33(8): 692.
- [2] Masao K, Taketoshi M, Seiji K, et al. A new physalin from *Physalis alkekengi*. Structure of physalin L [J]. Phytochemistry, 1987, 26(12): 3313-3317.
- [3] Masao K, Toichi O, Masaki N, et al. Structure of physalin M isolated *Physalis alkekengi* var *francheti* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1988, 61(7): 2696-2698.

林问荆化学成分的研究

李淑惠¹, 李平亚², 刘金平², 张颜彤^{1*}

(1. 长春医学高等专科学校 药理学系, 吉林 长春 130031; 2. 吉林大学药学院, 吉林 长春 130021)

林问荆 *Equisetum sylvaticum* L. 为木贼科木贼属植物, 分布于朝鲜、日本、前苏联、北美及中国东北的长白山地区和内蒙古等地。全草入药, 具有收敛止血、利尿镇痛等功能。用于治疗风湿症、痛风、肾炎等^[1]。其根含问荆皂苷、生物碱, 地上部分主含黄酮苷类、高级烷烃^[2]、有机酸^[3]及挥发油^[4]等。近年来, 通过对木贼科问荆、木贼等植物的药理活性研究发现, 本科植物大多具有降血压、降血脂、保肝及抗肿瘤等多方面生物活性^[5]。林问荆的化学成分及药理活性, 国外研究较多, 我国报道甚少, 为开发利用长白山资源, 我们从林问荆乙醇提取物中首次分离得到 3个化合物, 经理化测定和光谱(IR, ^{13}C NMR, ^1H NMR)分析, 确定了结构, 分别是 β -谷甾醇(I), 正十八烷(II)及壬醇(III)。

1 仪器和材料

Kofler显微熔点测定仪(温度计未校正); Nicolet 5MX-FT型红外光谱仪(CDCl_3 为溶剂); Bruker

ARX-300型核磁共振仪(TMS内标); 柱层析、薄层层析用硅胶 G H(200~300目, 青岛海洋化工厂); 溶剂和试剂均为分析纯; 洗脱剂的溶剂系统为 A: 环己烷-石油醚(4~1); B: 石油醚-乙酸乙酯(10~1); 显色剂为 10% H_2SO_4 醇溶液, 110 $^{\circ}\text{C}$ 加热显色; 林问荆样品采自吉林省抚松县(长白山维东地区), 由吉林大学药学院生药教研室张静敏教授鉴定为 *E. sylvaticum* L。

2 提取和分离

取林问荆药材 3.5 kg, 阴干, 破碎成长 3~5 cm, 用 10倍量体积的 95% 乙醇回流提取 3次(2 h/次), 过滤浓缩得总浸膏 510 g, 分别用石油醚、乙醚、氯仿、乙酸乙酯及正丁醇依次进行萃取, 减压浓缩, 分离得 5个部分。其中乙醚萃取物 18 g, 经硅胶柱层析, 洗脱剂 A 梯度洗脱, 薄层检查, 合并相同组分, 共得到 6个组分。其中 2~4组分, 反复多次硅胶柱

(下转第 833页)

* 收稿日期: 2001-06-11

作者简介: 李淑惠(1957-), 女, 吉林长春人, 教授, 毕业于吉林大学药学院, 获医学硕士学位, 现任长春医学高等专科学校药理学系主任, 主要从事中草药有效成分提取、分离及新药工艺研究, 参加省级科研课题 5项, 发表论文 10余篇。Tel: (0431) 4825154