

归处理,得回归方程: $\log M_W = -0.8813t_R + 10.3781$ ($r=0.8681$).

表 1 各标样的保留时间 ($n=3$)

Table 1 Retention time of standard samples ($n=3$)		
样品名称	样品相对分子质量	保留时间 t_R/min
葡萄糖	180	9.50
T-10	10 500	7.26
T-40	44 000	5.83
T-70	78 000	5.70
T-500	482 000	5.53
T-2000	2 000 000	5.05

样品 SGPS1, SGPS2的 HPLC 色谱图,由 Echrom 98色谱数据处理工作站的峰面积百分比计算,SGPS1的面积百分比为 100%,即 SGPS1的纯度为 100%,其保留时间 t_R 为 5.38 min; SGPS2的面积百分比为 100%,即 SGPS2的纯度为 100%,其保留时间 t_R 为 5.18 min

由样品的保留时间,用校正曲线计算得各多糖的相对分子质量,见表 2

表 2 HPLC法测定罗汉果多糖的相对分子质量 ($n=3$)

Table 2 Relative polysaccharides of <i>S. grosvenorii</i> by molecular weight in HPLC ($n=3$)		
多糖名称	保留时间 t_R/min	得相对分子质量
SGPS1	5.38	430 000
SGPS2	5.18	650 000

3.2 本研究首次从罗汉果中分离得到 2个多糖,建立了 HPLC法测定其相对分子质量的便捷方法 测定得到多糖 SGPS1,SGPS2的相对分子质量分别为

430 000, 650 000 有关 2个多糖 SGPS1, SGPS2的结构测定和生物活性的测定有待进一步研究.

References

[1] Ch P (中国药典) [S]. 1990.

[2] Guangxi Public Health Agency. *Guangxi Herb Dictionary* (II) (广西中药志) [M]. Nanning: Guangxi People's Publishing House, 1993.

[3] Fan J S. *Practical Food Additives* (实用食品添加剂) [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Publishing House, 1993.

[4] Tsurtematsu T, Shigenobu A. Study on the Constituents from fruits of Momordicae Grosvenori [J]. *J Pharm (Japan)* 药学杂志(日), 1983, 103: 1151-1173.

[5] Kasai R, Nie R L, Nashi K, et al. Sweet cucurbitane-glucosides from fruits of *Siraitia grosve norii* [J]. *Agric Biochem Chem*, 1989, 55: 3347-3349.

[6] Tian G Y, Feng Y C. Study and application of polysaccharid immunoregulators [J]. *Prog Chem* (化学进展), 1994, 6 (2): 114-124.

[7] Zhang L N, Zhang P Y, Li X. Study on components and molecular weights of polysaccharides from lentinus edodes [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1998, 19(9): 1513-1517.

[8] Si S L, Zhao C G. The application of phenol-sulfuric colorimetric estimation to assay sugar [J]. *Prog Biochem Biophy* (生物化学和生物物理进展), 1986, 5: 68-69.

[9] Zhang W J. *Biochemical Study Technics of Polysaccharide* (糖复合物生化研究技术) [M]. 2nd ed, Hangzhou: Zhejiang University Publishing House, 1999.

[10] Lin Z K. *Chromatography* (I) (色谱法) [M]. Beijing: Science Press, 1982.

延边川芎的化学成分研究

陈 赤,王大志*,柏 川,杜蕾蕾*
(四川大学华西药学院,四川 成都 610041)

延边川芎 *Cnidium officinale* Makino,又名东川芎、洋川芎,为地方药材品种,其干燥根茎入药,功效与川芎相同。延边川芎源于日本川芎,是本世纪初经朝鲜传入我国东北地区的,此后主要在吉林省延边朝鲜族自治州栽培,并在局部地区作为川芎使用^[1]。日本川芎根茎的化学成分已见于文献报道,主要为苯酐类、酚类和糖类化合物,而延边川芎的化学成分研究尚属空白。为了进一步了解引种至四川栽培的延边川芎的化学成分,为生药的品质评价奠定基础,本课题

采用不同极性溶剂提取、低压柱色谱等方法对其化学成分进行了分离和纯化,共获得 11个单体化合物。通过熔点测定,IR,MS,¹H-NMR和¹³C-NMR鉴定出 9个成分(化合物I ~ IX),其中化合物I, V, VII, VIII, IX为首次从该种植物中分离获得。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和材料: Buchi旋转蒸发仪(瑞士); ZF-1型三用紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂); PERKIN-ELMER 983型红外光谱仪;美国

* 收稿日期: 2003-05-16
* 通讯作者

HP5988AGC/MS联用仪(EI-MS, 70 eV); Bruker AC- E200和 Varian UNITYINOVA- 400核磁共振仪(CDCl₃, CD₃COCD₃为溶剂, TMS为内标) 薄层色谱用硅胶 G和硅胶 HF₂₅₄(青岛海洋化工厂, 化学纯, 200~ 300目); 柱色谱用硅胶 H(青岛海洋化工厂, 化学纯, 200~ 300目) 提取用试剂为化学纯(CP), 色谱及重结晶用试剂为分析纯(AR) 延边川芎药材采于四川彭县, 经熊荣先教授鉴定, 其原植物为 *C. officinale* Makino

1.2 提取与分离: 延边川芎干燥药材 2 kg, 粉碎后依次用石油醚 乙醚、甲醇回流提取至提取液无色。甲醇提取物 150 g以氯仿-甲醇-水(8: 4: 3)反复萃取除糖, 浓缩氯仿萃取物, 并将其与石油醚 乙醚提取物合并。合并取 90 g在正己烷-甲醇-水(20: 10: 2)中重新分配。浓缩甲醇和水层, 得 30 g粗提物。粗提物以不同配比的石油醚-醋酸乙酯、氯仿-醋酸乙酯、氯仿-甲醇等混合溶液梯度洗脱, 经反复硅胶柱色谱, 薄层色谱检查, 重结晶纯化, 得化合物I ~ IX。

2 结构鉴定

化合物I: 欧当归内酯 A(levistolide A) 无色柱状晶体(醋酸乙酯重结晶), 分子式: C₂₄H₈O₄, mp 122 °C~ 124 °C。氢谱、碳谱数据与文献报道值一致^[2]。

化合物II: senkyunolide A 淡黄色油状物, 有芳香气味。分子式: C₁₂H₆O₂ 氢谱、碳谱数据与文献^[3]基本相符。

化合物III: senkyunolide G 淡黄色油状物。分子式: C₁₂H₆O₃ 氢谱、碳谱与文献^[3]基本相符。

化合物IV: 孕烷醇酮(pregnenolone) 无色针晶(石油醚: 醋酸乙酯= 2: 1重结晶), 分子式: C₂₁H₃₄O₂, mp 186 °C~ 188 °C。IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与文献^[3]基本相符。

化合物V: β-谷甾醇(β-sitosterol) 无色片状晶体(甲醇重结晶), 分子式: C₂₉H₅₀O, mp 138 °C~ 140 °C。¹H-NMR与 EI-MS数据与文献β-谷甾醇标准品图谱^[4]一致, 与β-谷甾醇标准品混合测熔点不下降。

化合物VI: 阿魏酸(ferulic acid): 无色针状晶体

(醋酸乙酯重结晶), 分子式: C₁₀H₁₀O₄, mp 183 °C~ 185 °C。¹H-NMR和 EI-MS光谱数据经解析并与文献^[5]核对, 确定为阿魏酸。

化合物VII: 棕榈酸(palmitic acid): 白色颗粒状固体, 分子式: C₁₆H₃₂O₂, mp 60 °C~ 62 °C。NMR, MS数据和标准图谱数据一致^[6]。

化合物VIII: α-芹子烯(α-selinene) 无色不同状物, 分子式: C₁₅H₂₄ ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃, δppm): 4.70(2H, s, =CH-), 4.43(1H, s, =CH-), EI-MS m/z (%): 204(M⁺, 73.1), 189(M⁺ - CH₃, 51.6), 脱-系列-CH₂和-CH=CH-, 175, 161, 147, 133, 118, 105, 91, 与标准八峰质谱图^[7]数据一致。

化合物IX: 正二十烷(eicosane) 白色蜡状物, 易溶于石油醚, 氯仿等非极性溶剂。分子式: C₂₀H₄₂ ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, δ): 0.83(6H, t, J= 6.4 Hz), 1.23(36H, b) EI-MS m/z (%): 282(M⁺, 1.4), 211, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57(100), 为一系列 15+ 14n的质谱峰, 57为基峰, 丰度随质量上升而下降, 成曲线状, 为长链烃的质谱特征, 故鉴定为正二十烷。

References

- [1] South-China Edition. *Species Systematization and Quality Evaluation of Commonly Used Chinese Traditional Drugs* (常用中药材品种整理和质量研究) [M]. Volume II. Fujian: Fujian's Sciences and Technology Publishing House, 1997.
- [2] Naito T, Katsuhara T, Niitsu K, *et al.* Phthalide dimers from *Ligusticum chuangxiong* Hort [J]. *Heterocycles*, 1991, 32(12): 2433-2442.
- [3] Kobayashi M. Studies on the constituents of *umbelliferae* plants [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(4): 1427-1433.
- [4] Sadtler R Lab Inc. *Standard Infrared Crating Spectra* [M]. Vol 75-76, Philadelphia: Sadtler Research Laboratories Division of Bio-Rad Laboratories Inc, Researchers 1984.
- [5] Ke R T. Study of chemical constituents of *Chuanxiong* [J]. *Acta Chem Sin* (化学学报), 1957, 23(4): 246.
- [6] Sadtler Research Laboratories INC. *Sadtler Proton NMR Collection* [M]. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories Division of Bio-Rad Laboratories Inc.
- [7] The Mass Spectrometry Data Center. *Eight Peak Index of Mass Spectra* [M]. 3rd ed. London: The Royal Society of Chemistry (UK), 1983.