

## 1 提取和分离

美丽绿绒蒿根粉 465g, 用 90% 乙醇回流提取 4 次, 回收乙醇后得 66g 浸膏, 再用氯仿从浸膏中溶解出 39g 氯仿部位, 经硅胶柱层析和硅胶 G 制备薄层分离出 15mg(I), 12.5mg(II) 和 56mg(III)。

## 2 鉴定

I: 无色针晶, mp 213°C; IR<sub>max</sub>v(薄膜)cm<sup>-1</sup>: 2924, 2860, 1673, 1645, 1603(这 3 个强峰是结合环己二烯酮系统特征吸收峰), 1511, 1483, 1377, 1223, 1173, 1138, 1100, 1040, 934, 857, 829, 723, 527, 435; <sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)δppm: 6.82, 6.6, 6.33, 6.28(各 1H, s, C<sub>1</sub>-H, C<sub>4</sub>-H, C<sub>5</sub>-H, C<sub>8</sub>-H), 5.93 和 5.9(2H, J = 1.5Hz, OCH<sub>2</sub>O), 3.78(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.5(3H, s, NCH<sub>3</sub>), 1.7~3.8(7H, m, 脂肪族质子簇), <sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>)δppm: 123(C<sub>11</sub>), 118.5(C<sub>5</sub>), 107.6(C<sub>1</sub>), 105(C<sub>4</sub>), 101.2(OCH<sub>2</sub>O), 60.6(C<sub>9</sub>), 55.1(OCH<sub>3</sub>), 45.5(C<sub>13</sub>), 41.2(NCH<sub>3</sub>), 40.3(C<sub>16</sub>), 33.1(C<sub>15</sub>), 29.7(C<sub>10</sub>); EIMS m/z(%): 325(100, M<sup>+</sup>), 324(18), 310(23, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 297(30, M<sup>+</sup>-CO), 282(52, M<sup>+</sup>-[CH<sub>2</sub>=NCH<sub>3</sub>]), 266(28), 240(22), 152(17), 139(28), 115(10), 77(8)。以上数据与 amurine 的已知物和文献<sup>[2]</sup>数据相符。

II: 无色针晶, mp 158~160°C; UV<sub>λ</sub>max<sup>MeOH</sup>nm: 255, 278; IR<sub>max</sub>v(薄膜)cm<sup>-1</sup>: 2861, 1659, 1602, 1511, 1483, 1455, 1370, 1230, 1124, 1040, 931, 864; <sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)δppm: 6.75, 6.68, 6.6, 6.45(各

1H, s, C<sub>9</sub>-H, C<sub>4</sub>-H, C<sub>1</sub>-H, C<sub>6</sub>-H), 5.83 和 5.8(2H, J = 1.5Hz, OCH<sub>2</sub>O), 5.35(1H, br, OH), 3.85(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3~3.8(6H, m, 脂肪族质子簇), 2.45(3H, s, NCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>)δppm: 129.8(C<sub>12</sub>), 113(C<sub>4</sub>), 111(C<sub>1</sub>), 108(C<sub>9</sub>), 107(C<sub>6</sub>), 100.6(OCH<sub>2</sub>O), 61.9(C<sub>10</sub>), 59.7(OCH<sub>3</sub>), 56(C<sub>13</sub>), 45.5(NCH<sub>3</sub>), 45.2(C<sub>5</sub>), 39.4(C<sub>11</sub>); EIMS m/z(%): 325(48, M<sup>+</sup>), 282(50), 239(16), 190(100, 羟基, 氧甲基-氮甲基异啉啉碎片离子峰), 148(15), 91(6), 77(11)。以上数据与文献<sup>[3,4]</sup>报道的 reframolone 相符。

III: 白色片晶, mp 137°C; IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 3410, 2960, 2870, 1625, 1460, 1365, 1345, 1060, 760; EIMS m/z(%): 414(90), 399(40), 396(45), 303(43), 255(35), 231(30), 213(75)。上述数据与文献<sup>[5]</sup>报道的 β-谷甾醇相符。

致谢: 本所周立华研究员鉴定植物样品, 兰州大学分析测试中心测定光谱数据。

## 参考文献

- 1 王恒山, 等. 高原生物学集刊, 1994(12): 207
- 2 Sariyar G, et al. *Planta Medica*, 1983, 49(1): 43
- 3 Dolejs L, et al. *Collect Czech Chem Commun*, 1968, 33(11): 3917
- 4 Slavik J, et al. *Collect Czech Chem Commun*, 1968, 33(12): 4066
- 5 陈迪华, 等. *中草药*, 1985, 16(10): 2

(1995-05-16 收稿)

# 铁钉菜化学成分的研究

山东省医学科学院药物研究所(济南 250001)

杨尚军 左春旭

中国药科大学天然药化教研室

吴知行

铁钉菜为褐藻门铁丁菜科铁钉菜 *Ishige oka-murai* Yendo 的全藻, 俗称铁钉、破网、海苔。具有清热解毒, 软坚散结, 驱蛔等作用, 民间有捣碎后加调味品拌食习惯。主要分布于日本、朝鲜及我国的东海和南海。迄今未见对其化学成分进行系统分离鉴定的报道。

我们对其石油醚可溶部分及乙酸乙酯可溶部分进行了分析, 共得分化合物 8 个(I~VIII), 经波谱学

方法鉴定为岩藻甾醇(fucoesterol), II 为 D-甘露醇(D-mannitol), III 为正十六烷酸(hexadecanoic), IV~VI 为长链脂肪酸及其酯。

## 1 提取和分离

铁钉菜(1991-07 采自浙江南麂岛, 由浙江省苍南县水产研究所孙建璋同志鉴定)1870g 适当粉碎, 置索氏提取器中, 以石油醚浸泡过夜, 提取, 回收溶剂得浸膏 88g。药粉挥去石油醚提取部分, 以乙酸乙

酯提取,回收溶媒得浸膏 37g。药粉挥尽乙酸乙酯后,以 95%乙醇提取,浓缩,放置,析出粗晶,经纯化得晶 I。石油醚提取部分,上硅胶柱,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得晶 I, II~V。乙酸乙酯提取部分,上硅胶柱,以石油醚-乙酸乙酯及氯仿-甲醇系统梯度洗脱得晶 V~VII。

## 2 鉴定

I: 无色针状结晶, mp124°C, IR $\nu_{\text{max}}$  cm<sup>-1</sup>: 3400 (OH), 2920 (CH), 1638 (C=C), 1460, 1370, 1050 (C-O)。EI-MS m/z: 412 (M<sup>+</sup>), 314, 296, 281, 229, 145, 55。<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.69, 1.01 (各 3H, s, C<sub>18,19</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98, 0.99 (9H, d, J=8.08Hz, 3 $\times$ CH<sub>3</sub>), 1.57 (3H, d, J=6.51Hz, C<sub>21</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.52 (1H, m, C<sub>3</sub>-H), 5.18 (1H, q, J=6.77Hz, C<sub>28</sub>-H), 5.35 (1H, d, J=5.22Hz, C<sub>6</sub>-H)。经与文献 [Kobayashi M, et al. Chem

Pharm Bull, 1985, 33(9): 4012] 波谱数据对照, 鉴定其为岩藻甾醇。

II: 无色针晶, mp166°C, IR $\nu_{\text{max}}$  cm<sup>-1</sup>: 3300 (OH), 2960 (CH), 1020, 1080 (C-O), <sup>13</sup>CNMR (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 65.48 (C<sub>1</sub>, C<sub>5</sub>), 71.95 (C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>), 73.23 (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>)。<sup>1</sup>HNMR (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 4.35 (2H, s, C<sub>1,6</sub>-H), 4.53 (2H, d, J=6.84Hz, C<sub>3,4</sub>-H), 鉴定为 D-甘露醇。

III: 白色结晶, mp60°C (石油醚-乙酸乙酯), IR $\nu_{\text{max}}$  cm<sup>-1</sup>: 3300 (OH), 2890 (CH), 1690 (C=O)。EIMS m/z: 256 (M<sup>+</sup>), 213, 185, 171, 157, 129, 73, 60, 43, 符合饱和脂肪烷酸的裂解规律, 鉴定为正十六烷酸。

IV~VII: 由 IR 谱图可知均为长链脂肪酸及其酯, 具体结构有待进一步鉴定。

(1995-01-18 收稿)

# 冀地鳖无机元素和氨基酸的分析

长春中医学院中药系(130021)  
吉林省医药经销公司

王淑敏 邓明鲁 常兆生  
白玉昆

中药土鳖虫为活血散瘀、通经止痛药。中国药典载土鳖虫正品药材为鳖蠊科昆虫地鳖 *Eupolyphaga sinensis* Walker 和冀地鳖 *Steleophaga plancyi* (Boleny) 的雌虫干燥体<sup>[1]</sup>。关于土鳖虫的化学成分, 报道较多的是地鳖, 而冀地鳖除挥发油的成分报道外<sup>[2]</sup>, 未见其它报道。因此本文对冀地鳖的无机元素和氨基酸进行了分析测定。

## 1 材料与仪器

1.1 材料: 冀地鳖购于河北安国药材市场, 经烘干粉碎后使用。

1.2 仪器: 日立 Z-8000 型偏振塞曼原子吸收分光光度计, 配套石墨炉; 自动进样装置和微机处理机; XDY- I 型原子荧光光谱仪 (测汞) (北京地质仪器厂); 灯电流 7.5mA; 测量方式: 塞曼扣背景记录峰高; 进样体积 20 $\mu$ l; 分析线波长, 根据不同元素选择不同波长; 石墨炉加热程序: 根据不同元素选择不同的干燥、灰化、原子化、净化条件; 保护气: 氩气; 流速: 200ml/min。

日立 835-50 型氨基酸自动分析仪; 层析柱内径 2.6mm, 柱高 150mm, 离子交换树脂 2619 型 (日本

日立株式会社产); 分析时间 50min; 缓冲液流速 0.225ml/min; 茚三酮显色液流速 0.3ml/min; 柱压 7848.32~12748.65kPa, 茚三酮泵压 1471.0~3453.3kPa, 柱温 53°C, 进样量 50 $\mu$ l; 标准品 3nmol/50 $\mu$ l, 氮气压力 27.46kPa。

## 2 方法与结果

2.1 冀地鳖无机元素的含量测定: 精密称取 0.5g 样品, 用适量硝酸浸泡 24h, 加 1~2 滴高氯酸 (测锗时不加), 使溶液透明, 放入电热板小火加热至完全透明, 取下, 倒入 10ml 比色管, 用去离子水稀释后测定。实验结果如下 ( $\mu$ g/g): 必须宏量元素: K4780, Ca2370, Na10400, Mg981, P3790; 必须微量元素: Ba0.15, Zn148, Fe749, Co0.70, Cu32.3, Cr19.9, Mn31.8, Ni5.46, Sr7.96, Se370, Ge2.49; 非必须微量元素: Al961, B7.46, Li0.10, Ti21.9; 有毒微量元素: Pb0.03, Hg0.16, As 无, Cd 无。

## 2.2 冀地鳖氨基酸的含量测定

2.2.1 蛋白质氨基酸样品的制备与测定: 精密称取样品 25.3mg, 置安瓿内, 加入 6mol/L 盐酸 20ml, 抽真空密封, 恒温 110°C 水解 20~24h, 过滤水浴蒸干,