

青岛老鹳草化学成分的研究

山东中医药大学药学院(济南 250014)

胜利石油管理局胜利医院

威海市中医医院

李琳波 马天波

肖月星 崔宝国*

王玉丽

老鹳草系牻牛儿苗科老鹳草属植物 *Geranium tsingtauense* Yabe. 的地上部分, 是我国一味传统中药材, 具有祛风胜湿、通经活络、解毒止痢之功效。我国品种繁多, 资源丰富, 以该属的多种植物入药, 然而目前国内对该属植物化学成分研究报道较少, 我们对广泛分布于山东烟台、青岛等地的青岛老鹳草的化学成分进行了研究, 从其乙醚、乙酸乙酯部位分得 3 种成分。

1 仪器和材料

X4 型显微熔点测定仪(未校正); Nicolet 750 红外分光光度计; 日本岛津 UV 2201 紫外分光光度计; Varian XR300 型核磁共振仪; Finigan MAT-40 与 Finigan MAT-90 质谱仪; 柱层析聚酰胺为湖南澧县一中试剂厂产品; 柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品; 药材于 1997 年 9 月采自烟台昆仑山。

2 提取与分离

药材粗粉 5 kg, 以 80% 工业乙醇回流提取 2 次, 减压浓缩至小体积, 冷藏过夜, 过滤, 滤液依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。乙醚、乙酸乙酯萃取液浓缩至小体积均有大量沉淀析出, 以吡啶重结晶 I, 母液分别用中性醋酸铅沉淀完全, 脱铅后的合并浓缩物经聚酰胺柱(不同浓度乙醇梯度洗脱)与硅胶柱(不同配比氯仿-甲醇梯度洗脱)层析得晶 II 与粗晶 III, 粗晶 III 再经聚酰胺柱 70% 乙醇洗脱得纯品 III。

3 鉴定

晶 I: 黄棕色针晶(吡啶), mp > 330 °C, FeCl₃ 反应阳性。几乎不溶于除吡啶外的其它常用有机溶剂与水。FD-MS 给出分子离子峰 302(M⁺) IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 475 (OH), 1 724 (C=O), 1 621, 1 584, 1 509, 1 447 (-Ar) ¹H NMR (DMSO-d₆) δ 7.44 (s) (因结构对称只给出单峰), ¹³C NMR (DMSO-d₆) δ 159.1 (C=O), 148.1 (C-3, 3'), 139.6 (C-5, 5'), 136.3 (C-4, 4'), 112.3 (C-6, 6'), 110.2 (C-1, 1'), 107.5 (C-2, 2')。红外光谱与鞣花酸标

准品一致。

晶 II: 黄色颗粒状结晶(甲醇), mp 236 °C ~ 237 °C。HCl-Mg 粉与 Molish 反应均呈阳性。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 256, 267sh, 300sh, 358; λ_{max}^{MeOH NaOMe} nm: 272, 327sh, 411; λ_{max}^{MeOH AlCl₃} nm: 274, 433; λ_{max}^{MeOH AlCl₃+ HCl} nm: 269, 300, 363, 402; λ_{max}^{MeOH NaOAc} nm: 271, 421; λ_{max}^{MeOH NaOAc+ H₃BO₃} nm: 262, 380, 示为典型的 3 羟基被取代的黄酮醇类化合物, 在 C-5, C-7 及 C-3', 4' 位均有游离的羟基。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 475, 1 657, 1 608, 1 502。FD-MS m/z 465 (M⁺), 302 (苷元), ¹H NMR (DMSO-d₆) δ 12.63 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 9.75 (1H, s, 4'-OH), 9.17 (1H, s, 3'-OH), 7.66 (1H, dd, J= 8.4, 2.1 Hz, H-6), 7.51 (1H, d, J= 2.4 Hz, H-2), 6.81 (1H, d, J= 8.4 Hz, H-5), 6.39 (1H, d, J= 2.1 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J= 2.1 Hz, H-6), 5.38 (1H, d, J= 7.8 Hz, H-1'), 4.5~5.15 (4H, 糖上的 OH), 3.1~3.9 (m, 糖上质子), ¹³C NMR (DMSO-d₆) δ 177.4 (C=O), 164.0 (C-7), 161.2 (C-5), 156.2 (C-2, 9), 148.4 (C-4), 144.8 (C-3'), 133.5 (C-3), 121.9 (C-6), 121.1 (C-1'), 115.9 (C-5'), 115.1 (C-2'), 103.9 (C-10), 101.8 (C-1'), 98.6 (C-6), 93.4 (C-8), 75.8 (C-5'), 73.2 (C-3'), 71.2 (C-2'), 67.9 (C-4'), 60.1 (C-6')。mp UV 及 ¹³C NMR 数据均与文献^[1,2]报道一致。

晶 III: 黄色针晶(甲醇), mp > 330 °C, FeCl₃ 反应阳性。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 279, 290sh, 350, 360, 与短叶苏木酚一致。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 450, 3 200 (-OH), 1 374, 1 690, 1 665 (C=O), 1 594, 1 580, 1 522 (-Ar), 1 386, 1 329, 1 277, 1 194, 1 090 (C-O-C), ¹H NMR (CD₃OD) δ 1.24 (3H, -OCH₂CH₃), 2.49 (1H, dd, ABX 系, J_{AB}= 18.5 Hz, J_{AX}= 1.8 Hz, H-2), 3.01 (1H, dd, ABX 系, J_{AB}= 18.9 Hz, J_{BX}= 7.8 Hz, H-2'), 4.17 (2H, q, -OCH₂CH₃),

* 现在胜利石油管理局卫生处

4.52 (1H, dd, ABX 系, $J_{\text{AX}} = 7.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{AX}} = 1.8 \text{ Hz}$, H-1), 7.34 (1H, s, Ar-H). EI-MS (m/z): 320 (M^+), 294 ($M^+ - C_2H_5OH$), 246 ($M^+ - C_2H_5OH - CO$), 218 ($M^+ - C_2H_5OH - 2CO$), 204, 190, 163, 89, 77, 63, 51, 31 以上数据均与文献^[3]报道一致。

致谢: 药材由我校徐凌川老师采集并鉴定。

参考文献

- 1 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981: 110, 481
- 2 Harborne J. B., et al. The Flavonoids Advances in Research. Printed in Great Britain at the University Press & Cambridge, 1982: 63
- 3 郭佳生, 等. 药学报, 1987, 22(1): 28

(1999-10-04 收稿)

赤芝孢子中油酸的分离及鉴定^{△(20)}

北京理工大学材料科学研究中心 (100081)
无锡三联高科技开发公司

赵东旭 杨新林 陈霖 朱鹤孙
徐建兰

赤芝为多孔菌科灵芝属真菌植物^[1]。目前, 人们在重视灵芝保健作用和药用成分研究的同时, 对灵芝的生殖细胞-孢子药用价值的研究也逐渐加强, 现有的临床应用及研究表明, 其粗制剂试用于多种疑难疾病和萎缩性肌强直、多发性硬化、内脏多动症等均有较满意的疗效^[2~4]。新近的研究结果也表明了灵芝孢子在体外可以抑制多种肿瘤细胞的生长并可抑制艾滋病 (HIV-1) 的蛋白酶活性^[5,6]。目前已从灵芝孢子中分离到了二十四烷酸、二十二烷酸、硬脂酸、硬脂酸硫、棕榈酸等长链脂肪酸以及蛋白质、糖肽类、维生素类、胡萝卜素、固醇类、三萜类、生物碱类、无机离子等成分^[6~8], 但尚未看到从孢子中分离出油酸的报道, 本文将对灵芝孢子中油酸的分离及鉴定结果予以报道。

1 材料及方法

破壁灵芝 (赤芝) (*Ganoderma lucidum*) 孢子粉由江苏无锡三联高科技开发公司提供。

1.1 孢子破壁情况检测: 标本自然干燥 2 h 后, 用导电胶将样品贴于样品托上, 然后用 SBC-2 试样表面处理机进行离子溅射镀膜 (5 min) AMRAY 1000 B 型扫描电镜观察并照相 (中国科学院科学仪器厂产)。

1.2 孢子中油酸的分离: 称取一定量的破壁灵芝孢子粉, 用无水乙醇于 0℃ 浸提 3 次, 浸提液 40℃~50℃ 减压蒸干得油状物, 用反复硅胶柱层析法对该提取物进行分离。

160~200 目硅胶 (青岛化工厂生产) 用正己烷溶胀后装柱 (直径: 高 = 1: 10), 破壁孢子醇提物用

正己烷溶后上样, 石油醚和氯仿分别洗脱, 收集氯仿洗脱下来的红色部分, 再次柱层析, 石油醚-氯仿 (1: 1) 混合液洗脱, 收集红色洗脱液部分, 再次柱层析, 正己烷-乙醚 (1: 9) 混合液洗脱, 再次收集红色部分, 经活性炭热乙醇回流脱色后得油状物 (I)。上述的每次洗脱液均用硅胶 F₂₅₄ 薄层板 (烟台化工研究所产) 分析 (TLC) 检测其成分组成。

1.3 气相色谱 (GC) 及气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用分析: 上述经过多次柱层析得到的油状物 (I) 经氯仿溶后用于 GC/MS 分析 (日本岛津 GC-MS GP5050A 型), 色谱结果显示两个峰, 将其质谱图与标准样品比较, 其中一个 (I-1) 与油酸基本一致, 另一个 (I-2) 与软脂酸基本一致。为此, 取标准油酸样品和软脂酸样品以及上述油状物在相同条件下进行 GC 分析 (SP-3700 气相色谱仪, 配有氢火焰离子检测器, 北京分析仪器厂生产), 色谱条件: 液化室温度 240℃, 检测器温度 260℃, 载气: 氮气 (99.9%)。

2 结果与讨论

2.1 破壁及未破壁灵芝孢子的形态观察: 从图 1 可以看出, 破壁孢子粉中几乎看不出孢子的完整轮廓, 而未破壁孢子则形态完整、饱满。经粗略统计, 孢子



图 1 破壁孢子 (A) 及未破壁灵芝孢子 (B) 的扫描电镜观察
(下转第 109 页)