

60 开始,以 5 /min 升到 260 。

质谱条件:电离源为 EI,电离电压 70 eV,离子源温度 230 ,扫描范围:30 ~ 500 amu,进样量 1.0  $\mu$ L,分流比 50 :1。

## 2 结果与讨论

对乌头挥发油进行 GC-MS 分析的结果:GC 共分离出 116 个组分,化合物的定量使用 Hewlett-Packard 软件按峰面积归一化法计算各峰峰面积的相对体积分数。根据 GC-MS 联用所得质谱信息经计算机用 NIST 98 MS 数据库检索与标准谱图对照分析<sup>[3]</sup>,确认了其中的部分化学成分,结果见表 1。

表 1 乌头挥发油的化学成分

编号	化合物名称	相对体积分数 (%)
1	糠醛	1.16
2	3-甲基丁酸	0.50
3	2-甲基丁酸	0.47
4	糠醇	1.61
5	乙基苯	0.18
6	苯甲醛	0.63
7	5-甲基糠醛	0.47
8	苯酚	0.48
9	E-3-己烯酸	0.24
10	1-氢-吡咯-2-carboxaldehyde	0.95
11	E-2-己烯酸	0.18
12	苯甲醇	2.04
13	苯乙醛	6.22
14	2-乙酰基吡咯	0.24
15	2-甲氧基苯酚	0.47
16	芳樟醇	0.59
17	苯乙醇	3.84
18	苄基甲基甲酮	2.81
19	苯甲酸	0.51
20	$\alpha$ -松油醇	0.29
21	1,1,6-三甲基-1,2,3,4-四氢萘	0.18
22	2,3-二氢苯并吡喃	2.38
23	苯并噻唑	2.61
24	吡啶	0.40
25	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	5.48

编号	化合物名称	相对体积分数 (%)
26	对烯丙基苯酚	0.26
27	香兰素	2.12
28	异丁香酚	0.16
29	2-甲氧基-4-丙基苯酚	0.61
30	5,6,7,7a-三甲基-2(4H)-苯并咪唑酮	0.63
31	2-甲硫基苯并噻唑	0.32
32	2(3H)-苯并噻唑酮	0.27
33	2-苯乙基苯酚	1.50
34	十四酸	0.80
35	4-苯乙基苯酚	0.31
36	1,6,10-二甲基-2-十一烷酮	0.47
37	十五酸	0.77
38	邻苯二甲酸二丁酯	0.18
39	十六酸甲酯	0.32
40	亚麻酸甲酯	2.28
41	十六酸	24.90
42	乙酰基-9H-吡啶并[3,4- $\beta$ ]咪唑	0.24
43	亚油酸甲酯	0.16
44	植醇	1.64
45	亚油酸	6.72
46	亚麻酸	7.94
47	二十一烷	1.25

由表 1 可知,已鉴定的成分占色谱总流出峰面积的 87.14%。乌头挥发油中主要含 benzyl alcohol、苯乙醛、苯乙醇、苄基甲基甲酮、2,3-二氢苯并吡喃、苯并噻唑、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、香兰素、亚麻酸甲酯、十六酸、亚油酸、亚麻酸等。

中药的神奇功效体现在多种成分的协调作用上。笔者认为,对中草药进行多个部位、多种成分的综合研究才是中药现代研究的发展方向。

### 参考文献:

- [1] 江苏植物志编委会. 江苏植物志[M]. 南京:江苏科学技术出版社,1982.
- [2] 安徽植物志编委会. 安徽植物志[M]. 北京:中国展望出版社,1987.
- [3] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1987.
- [4] 徐任生. 天然产物化学[M]. 北京:科学出版社,1997.

## 锦灯笼化学成分的研究( )

李 静<sup>1</sup>, 李 娟<sup>1</sup>, 李德坤<sup>2\*</sup>

(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)

锦灯笼又名灯笼草、红姑娘、酸浆、挂金灯等,为茄科植物酸浆 *Physalis alkekengi*. var. *francheti*

(Mast.) Makino 的干燥宿萼或带果实的宿萼。酸苦,寒<sup>[1]</sup>。生于田野、路旁及宅旁。产于长白山区各

\* 收稿日期:2002-02-24

基金项目:吉林省科委应用基础基金资助项目(990577-1)

作者简介:李 静,女,副教授,主要从事天然药物化学及新药开发研究工作。

县,多为人工栽培。分布于中国各省区<sup>[2]</sup>。本品具有清热解毒、利咽、化痰、利尿作用。用于咽痛、音哑、痰热咳嗽、小便不利;外治天疱疮、湿疹<sup>[3]</sup>。锦灯笼浆果酸甘可食,可用作水果,酸浆果红素还可用作食品着色剂<sup>[4]</sup>。我们对锦灯笼进行了化学成分的研究,并从中得到了4个化合物,分别为酸浆苦素A( )、B( )、R( )及豆甾醇( )。其中豆甾醇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*. 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)。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 6)洗脱部分经活性炭脱色及重结晶得化合物(30 mg)、(30 mg)与(20 mg)。乙酸乙酯部分(30 g)经硅胶柱层析,氯仿-甲醇(50 1)洗脱部分经活性炭脱色及重结晶得化合物(30 mg)。

### 3 鉴定

化合物 :无色无定型晶体, mp 265 ~ 266 (丙酮)。ESI-MS 给出  $m/z$ : 572.2 为  $[M+H]^+$ , 即化合物的分子量为572。结合<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 谱确定分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>。IR (KBr): 在 1 600 ~ 1 800 cm<sup>-1</sup>间,出现4个红外吸收峰。<sup>13</sup>CNMR 谱(DMSO-d<sub>6</sub>): 给出28个碳信号, δ160 以上出现4个碳信号,提示存在4个羰基。按化学位移规律,归属 δ201.5 为 α, β 不饱和酮的羰基碳信号(C-1), δ171.6, δ161.7 为酯羰基碳信号(C-18, C-26), δ212.9 为酮的碳信号,较正常酮的碳信号向高场位移约8,提示该酮基应受到临近基团的屏蔽作用。δ101.1 为连有游离羟基碳;δ137.5, 133.1 是与羰基

相共轭的双键化学位移,即化合物 为 Δ<sup>25,27</sup> 的结构,并且 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。δ125.9, 145.5 为与羰基共轭的 Δ<sup>2,3</sup>; δ140.1, 127.3 为 Δ<sup>5,6</sup>; δ1.4 为羟基取代碳;相邻碳化学位移为 δ127.3 为受羟基取代影响,化学位移向低场移动,推测可能为酸浆苦素 A。进一步分析<sup>1</sup>HNMR 谱(CDCl<sub>3</sub>) 给出:5个烯属碳原子上的多峰质子信号(δ.63, 5.70, 5.84, 6.43, 6.94);及3个叔碳上的单峰质子信号(1.03, 1.55, 1.72)。以上数据与文献<sup>[5]</sup>报道的酸浆苦素 A 一致,故鉴定化合物 为酸浆苦素 A。

化合物 :无色针状晶体, mp 250 ~ 251 (丙酮)。ESI-MS 给出  $m/z$ : 533.2 为  $[M+Na]^+$ , 即化合物的分子量为510。结合<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 谱确定分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub>。IR、<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[6]</sup>报道的酸浆苦素 B 的数据基本一致,故鉴定为化合物 为酸浆苦素 B。

化合物 :无色针状晶体, mp > 300 (丙酮)。ESI-MS 给出  $m/z$ : 509.1 为  $[M-H]^+$ , 即化合物的分子量为510。结合<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 谱确定分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub>。IR、<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[7]</sup>报道的酸浆苦素 R 的数据基本一致,故鉴定为化合物 为酸浆苦素 R。

化合物 :白色针状晶体, mp 139 ~ 140 (MeOH)。将化合物 与豆甾醇标准品同板薄层层析,使用三种不同展开剂,二者 R<sub>f</sub> 值均一致。故鉴定化合物 为豆甾醇。

#### 参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 下册. 上海:上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 严仲凯, 李万林. 中国长白山药用彩色图志[M]. 北京:人民卫生出版社, 1997.
- [3] 中国药典. [S]. 1995 年版. 一部.
- [4] 周静, 王莉, 李艳, 等. 酸浆果实营养成分分析[J]. 营养学报, 1997, 19(2): 244-245.
- [5] Matsuura T, Kawai M, Nakashima R, et al. Bitter principles of *Physalis alkekengi* var *francheti*: Structure of physalin A [J]. Tetrahedron Lett, 1969, 14: 1083-1086.
- [6] Matsuura T, Kawai M. *Physalis alkekengi* var *francheti*: Structure of physalin B [J]. Tetrahedron Lett, 1969, 22: 1765-1766.
- [7] Bunsho Makino, Masao Kasao, Koji Kito, et al. New physalins possessing an additional carbon-carbon bond from *Physalis alkekengi* var *francheti* [J]. Tetrahedron, 1995, 51 (46): 12529-12538.

欢 迎 投 稿      欢 迎 订 阅