

$J = 10.3$ Hz, H-3), 7.95 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 7.64 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 7.73 (1H, s, H-15), 2.16 (3H, s, 17-Me), 1.32 (3H, s, 18-Me), 4.85 (1H, s, OH-3), 5.11 (1H, s, OH-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6): 26.2 (C-1), 27.0 (C-2), 72.0 (C-3), 72.6 (C-4), 148.0 (C-5), 133.6 (C-6), 120.1 (C-7), 127.5 (C-8), 125.0 (C-9), 141.4 (C-10), 182.2 (C-11), 174.8 (C-12), 120.0 (C-13), 160.2 (C-14), 119.6 (C-15), 142.3 (C-16), 8.5 (C-17), 24.8 (C-18)。利用 HMBC 谱进行定位和确认取代基位置,与文献报道^[1]对照,确定化合物为丹参二醇 C (tanshindiol C)。

化合物:无色针状结晶(石油醚-氯仿),mp 178~179; HR-EFMS: 269.1537 [M + H]⁺; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl₃): 3.11 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-1), 1.95~1.97 (2H, m, H-2), 1.72~1.74 (2H, m, H-3), 7.56 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 7.59 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 8.06 (1H, s, H-11), 7.97 (1H, s, H-15), 2.49 (3H, s, 16-Me), 1.38 (6H, s, 17-Me and 18-Me); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃): 28.8 (C-1), 19.6 (C-2), 38.0 (C-3), 34.6 (C-4), 148.7 (C-5), 127.1 (C-6), 132.3 (C-7), 131.2 (C-8), 133.9 (C-9), 134.0 (C-10), 113.2 (C-11), 153.7 (C-12), 179.8 (C-13), 135.9 (C-14), 144.0 (C-15), 22.2 (C-16), 31.6 (C-17 和 -18)。利用 HMBC 和 HMQC 谱进行归属和确定取代基位置,与文献报道^[2]对照,

确定化合物为鼠尾草酚酮(salviolone)。

化合物:无色方晶(石油醚-氯仿),mp 183~184; ESFMS m/z : 313.4 [M + H]⁺; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl₃): 2.77~3.00 (2H, m, H-1), 1.81~1.88 (2H, m, H-2), 1.70~1.72 (2H, m, H-3), 7.59~7.62 (2H, m, H-6 and H-7), 3.60~3.66 (1H, m, H-15), 4.22 (1H, dd, $J = 7.1, 11.7$ Hz, H-16), 4.22 (1H, dd, $J = 7.1, 11.7$ Hz, H-16), 1.36 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 17-Me), 1.32 (3H, s, 18-Me), 1.34 (3H, s, Me-19); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃): 28.3 (C-1), 19.0 (C-2), 38.1 (C-3), 34.8 (C-4), 151.7 (C-5), 130.2 (C-6), 123.5 (C-7), 122.2 (C-8), 130.3 (C-9), 135.4 (C-10), 163.0 (C-11), 156.6 (C-12), 108.7 (C-13), 163.8 (C-14), 38.4 (C-15), 78.0 (C-16), 18.7 (C-17), 31.6 (C-18), 31.8 (C-19)。利用 HMBC 谱进行定位和确认取代基位置,与文献报道^[2,3]对照,确定化合物为 1,2,6,7,8,9-hexahydro-1,6,6-trimethyl-3,11-dioxanaphtho[2,1-e]azulene-10,12-dione。

参考文献:

- [1] Luo H W, Wu B G, Wu M Y, et al. Pigments from *Salvia miltiorrhiza* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(4): 815~817.
- [2] Chang H M, Cheng K P, Choang T F, et al. Structure elucidation and total synthesis of new tanshinones isolated from *Salvia miltiorrhiza* Bunge (Danshen) [J]. *J Org Chem*, 1990, 55(11): 3537~3543.
- [3] 覃江克. 丹参酮类化合物的分离及化学转化研究 [A]. 中山大学博士学位论文 [D]. 广州: 中山大学, 2005.

酸浆化学成分的研究

许 栋¹, 王 冰¹, 周 翎², 康廷国^{1,*}

(1. 辽宁中医药大学, 辽宁 沈阳 110032; 2. 大连海港医院, 辽宁 大连 116013)

摘要:目的 研究酸浆 *Physalis alkekengi* var. *franchetii* 的活性成分。方法 酸浆的宿萼经乙醇渗漉提取, 提取物经硅胶、Sephadex L H-20 色谱分离, 并通过理化常数和波谱学方法鉴定化合物结构。结果 分离鉴定了 11 个化合物, 分别为 -谷甾醇()、酸浆苦素 A()、酸浆苦素 B()、酸浆苦素 O()、酸浆苦素 L()、酸浆苦素 M()、胡萝卜苷()、商陆素()、5,4,5-三羟基-7,3-二甲氧基黄酮醇()、木犀草素()、木犀草素-7-O-D-葡萄糖苷()。结论 化合物为新化合物, 命名为酸浆黄酮醇(physaflavonol)。

关键词:酸浆; 酸浆苦素; 酸浆黄酮醇

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2009)02-0175-04

* 收稿日期: 2008-07-15

基金项目: 科技部基础平台项目(2005DKA21004)

作者简介: 康廷国(1955—), 男, 辽宁省赤峰人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为中成药鉴定。

Tel: (024) 31207058 E-mail: kangtg@lnutcm.edu.cn

Chemical constituents of *Physalis alkekengi* var. *franchetii*

XU Dan¹, WANG Bing¹, ZHOU Ling², KANG Ting-guo¹

(1. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Shenyang 110032, China;

2. Dalian Harbour Hospital, Dalian 116013, China)

Abstract: Objective To study the active constituents of *Physalis alkekengi* var. *franchetii*. **Methods**

The compounds were separated by silica gel and Sephadex LH-20 chromatography method, their structures were identified on the spectral analyses and physical data. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as -sitosterol (), physalin A (), physalin B (), physalin O (), physalin L (), physalin M (), daucosterol (), ombuine (), 5, 4 , 5-trihydroxy-7, 3-dimethoxy-flavonol (), luteolin (), and luteolin-7-O-D-glucopyranoside (). **Conclusion** Compound is a new compound named physaflavonol.

Key words: *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino; physalin; physaflavonol

酸浆为茄科酸浆属植物酸浆 *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino 的干燥宿萼或带果实的宿萼。味苦、酸,性寒。具有清热解毒、利咽、化痰、利尿作用。酸浆中的酸浆苦素类成分是目前发现我国仅有的醉茄内酯药物资源,有关其质量研究鲜有报道。另外,这类化合物性质不稳定,在光照或酸性条件下会发生一系列化学反应^[1,2],提取时长时间加热也会变化。以往化学成分研究中得到的酸浆苦素 P 等成分在原植物中难以检出,推测与提取工艺有关。因此,首次采用条件温和的渗漉法,对其活性部位化学成分深入研究,借此为酸浆的质量控制、栽培、储存以及生产工艺提供科学依据。

经测试酸浆提取物的氯仿层有较强抗菌活性,本实验从中分离得到 11 个化合物,分别鉴定为 -谷甾醇()、酸浆苦素 A()、酸浆苦素 B()、酸浆苦素 O()、酸浆苦素 L()、酸浆苦素 M()、胡萝卜苷()、商陆素()、5,4 ,5-三羟基-7,3-二甲氧基黄酮醇()、木犀草素()、木犀草素-7-O-D-葡萄糖苷()。化合物 为新化合物,命名为酸浆黄酮醇。

1 仪器与材料

A LCQ DECA XP 型脉冲质谱仪; PDF-MALDI 质谱仪; Bruker ARX-600 型核磁共振仪 (TMS 为内标); 安捷伦 110 型高效液相色谱仪; Zobax ODS 柱 (250 mm × 10 mm); 薄层色谱用硅胶 G(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 色谱甲醇(美国天地公司); 试剂均为分析纯。

药材采自沈阳市苏家屯区栽培基地,原植物由辽宁中医药大学康廷国教授鉴定为酸浆 *P. alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino。

2 提取与分离

酸浆宿萼 10 kg 粉碎后,用 95% 乙醇渗漉,渗漉液浓缩后,得浸膏 650 g。总浸膏分别用氯仿、醋酸乙酯萃取,分为 3 部分。氯仿萃取部分 (100 g) 经硅胶柱色谱,石油醚 (30~60)-丙酮 (1:1) 梯度洗脱,石油醚-丙酮的洗脱部分再经氯仿-丙酮-甲醇 (10:1:0.6) 和氯仿-丙酮-甲醇 (10:1:1) 洗脱,得到化合物 (50 mg)、(500 mg)、(60 mg)、(400 mg)、(500 mg)、(50 mg)、(20 mg)、(10 mg)。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇 (50:1) 洗脱部分经反复柱色谱和凝胶柱色谱得到化合物 (20 mg)、(5 mg)、(100 mg)。

3 结构鉴定

化合物 :无色针状结晶。该化合物与 -谷甾醇标准品混合后,熔点不下降,故鉴定为 -谷甾醇。

化合物 :无色无定形粉末(丙酮)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆) : 1.01 (3 H, s, CH₃-19), 1.54 (3 H, s, CH₃-28), 1.17 (3 H, s, CH₃-21), 4.46 (1 H, br. d, *J* = 6.0 Hz, H-7), 4.58 (1 H, dd, *J* = 4.0, 2.0 Hz, H-22), 5.00 (1 H, s, OH-7), 5.60 (1 H, s, OH-13), 5.82 (1 H, dd, *J* = 10.0, 2.0 Hz, H-2), 5.68 (1 H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6), 6.92 (1 H, m, H-3), 6.83 (1 H, OH-14), 5.58 (1 H, br s, H-27), 6.43 (1 H, s, H-27)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) : 202.0 (C-1), 126.9 (C-2), 146.6 (C-3), 32.1 (C-4), 139.4 (C-5), 127.3 (C-6), 61.4 (C-7), 46.4 (C-8), 29.0 (C-9), 54.0 (C-10), 54.0 (C-11), 23.3 (C-12), 29.7 (C-13), 82.1 (C-14), 213.8 (C-15), 52.7 (C-16), 79.4 (C-17), 171.8 (C-18), 14.0 (C-19), 82.1 (C-20), 21.3 (C-21), 75.6 (C-22), 30.8 (C-23), 35.6 (C-24), 138.0 (C-25), 132.3 (C-26), 26.4 (C-27)。ESI-MS *m/z*: 527 [M +

$\text{H}]^+$ 。上述数据与文献报道的酸浆苦素 A 基本一致^[3,4], 鉴定化合物为酸浆苦素 A。

化合物 :无色针晶(丙酮), mp 252~253 °C。
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : 1.07(3H,s,CH₃-19), 1.15(3H,s,CH₃-28), 1.76(3H,s,CH₃-21), 3.58(1H,br d,J=13.2 Hz,H-27), 4.24(1H,dd,J=13.2,4.4 Hz,H-27), 4.55(1H,brs,H-22), 5.57(1H,br d,J=5.9 Hz,H-6), 5.78(1H,dd,J=10.0,2.1 Hz,H-2), 6.30(1H,s,OH-13), 6.89(1H,m,H-3)。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) : 202.6(C-1), 127.0(C-2), 146.3(C-3), 32.4(C-4), 135.7(C-5), 123.5(C-6), 24.6(C-7), 40.3(C-8), 33.2(C-9), 52.1(C-10), 24.3(C-11), 25.8(C-12), 80.8(C-13), 106.4(C-14), 209.5(C-15), 54.2(C-16), 78.3(C-17), 171.9(C-18), 16.8(C-19), 80.5(C-20), 21.8(C-21), 76.4(C-22), 31.5(C-23), 30.6(C-24), 49.5(C-25), 167.4(C-26), 60.7(C-27), 24.4(C-28)。
ESI-MS m/z: 533[M+Na]⁺。上述数据与文献报道的酸浆苦素 B 基本一致^[3,4], 鉴定化合物为酸浆苦素 B。

化合物 :无色无定形粉末(丙酮)。
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : 1.03(3H,s,CH₃-19), 1.14(3H,d,J=7.6 Hz,CH₃-27), 1.30(3H,s,CH₃-28), 1.68(3H,s,CH₃-21), 4.51(1H,br d,J=6.0,1.5 Hz,H-7), 4.53(1H,br d,J=3.0 Hz,H-22), 5.00(1H,OH-7), 5.84(1H,dd,J=10.0,2.0 Hz,H-2), 6.94(1H,m,H-3), 5.72(1H,d,J=6.0 Hz,H-6), 5.57(1H,s,OH-13), 6.80(1H,s,OH-14)。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) : 202.0(C-1), 126.9(C-2), 146.5(C-3), 32.0(C-4), 139.5(C-5), 127.2(C-6), 61.4(C-7), 46.3(C-8), 29.0(C-9), 53.9(C-10), 23.3(C-11), 29.7(C-12), 82.1(C-13), 100.9(C-14), 215.8(C-15), 53.2(C-16), 79.4(C-17), 171.7(C-18), 14.0(C-19), 82.1(C-20), 21.3(C-21), 76.2(C-22), 26.0(C-23), 34.5(C-24), 40.7(C-25), 171.8(C-26), 16.7(C-27), 25.0(C-28)。
ESI-MS m/z: 529[M+H]⁺。上述数据与文献报道的酸浆苦素 O 基本一致^[5], 鉴定化合物为酸浆苦素 O。

化合物 :无色针晶(丙酮), mp 267~268 °C。
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : 1.13(3H,s,CH₃-19), 1.14(3H,s,CH₃-27), 1.30(3H,s,CH₃-28), 1.68(3H,s,CH₃-21), 3.45(1H,br d,J=20.0 Hz,H-2), 2.66(1H,dd,J=20.0,3.0 Hz,H-2), 4.55(1H,m,H-22), 4.58(1H,m,H-7), 5.03(d,J=4.0 Hz,OH-7), 5.49(s,OH-13), 5.74(1H,br d,J=5.8

Hz,H-6), 5.86(1H,m,H-3), 6.12(1H,d,J=8.7 Hz,H-4), 6.82(s,OH-14)。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) : 208.9(C-1), 40.8(C-2), 126.1(C-3), 127.7(C-4), 142.6(C-5), 128.2(C-6), 61.6(C-7), 45.2(C-8), 28.0(C-9), 56.4(C-10), 23.7(C-11), 29.5(C-12), 82.2(C-13), 101.1(C-14), 215.9(C-15), 53.5(C-16), 82.4(C-17), 172.0(C-18), 21.5(C-19), 79.6(C-20), 25.3(C-21), 76.5(C-22), 25.9(C-23), 34.6(C-24), 39.7(C-25), 172.0(C-26), 16.8(C-27), 15.6(C-28)。
ESI-MS m/z: 529[M+H]⁺, 551 [M+Na]⁺。上述数据与文献报道的酸浆苦素 L 基本一致^[6], 鉴定化合物为酸浆苦素 L。

化合物 :无色无定形粉末(丙酮)。
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : 1.14(3H,d,J=7.0 Hz,CH₃-27), 1.18(3H,s,CH₃-19), 1.27(3H,s,CH₃-28), 4.48(1H,d,J=3.0 Hz,H-22), 5.67(1H,m,H-3), 5.70(1H,br d,J=6.0 Hz,H-6), 6.08(1H,br d,J=10.0 Hz,H-4), 6.20(1H,s,OH-13), 6.47(1H,s,OH-14)。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) : 209.5(C-1), 39.4(C-2), 122.5(C-3), 126.4(C-4), 140.4(C-5), 128.0(C-6), 25.6(C-7), 40.8(C-8), 32.3(C-9), 55.0(C-10), 24.2(C-11), 26.0(C-12), 78.9(C-13), 101.2(C-14), 215.7(C-15), 54.0(C-16), 82.0(C-17), 171.6(C-18), 20.7(C-19), 82.2(C-20), 25.4(C-21), 76.3(C-22), 29.0(C-23), 4.2(C-24), 40.8(C-25), 172.1(C-26), 16.5(C-27), 18.0(C-28)。
ESI-MS m/z: 513[M+H]⁺。上述数据与文献报道的酸浆苦素 M 基本一致^[7], 鉴定化合物为酸浆苦素 M。

化合物 :无色粉末。该化合物与胡萝卜苷对照品经 3 种色谱系统, 同板薄层色谱, R_f 值一致, 鉴定化合物为胡萝卜苷。

化合物 :黄色粉末。盐酸-镁粉反应呈阳性。
ESI-MS m/z: 329 [M-H]⁻。
 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, 12.47 为 5 位羟基质子信号, 6.36(1H,d,J=2.0 Hz) 和 6.79(1H,d,J=2.0 Hz) 为 6 位和 8 位的质子信号, 3.87(6H,s) 提示结构中有 2 个甲氧基存在, 7.79(1H,d,J=1.9 Hz), 6.96(1H,d,J=8.4 Hz) 和 7.75(1H,dd,J=8.4,1.9 Hz) 为 B 环上的 3 个质子信号。上述数据与文献报道基本一致^[8], 鉴定化合物为商陆素。

化合物 :淡黄色针晶(甲醇)。盐酸-镁粉反应阳性, 可知该化合物为黄酮类化合物。mp 272~273 °C。
HR-MS 给出相对分子质量为 346.0683, 可

知该化合物的分子式为 $C_{17}H_{14}O_8$ 。ESI-MS $m/z: 347 [M + 1]^+$, $369 [M + Na]^+$ 。氢谱在低场处给出 : 12.45(1H,s), 9.27(3H,br s)的活泼质子信号, 推测该化合物有4个羟基, 其中一个为5位羟基。另外, 在低场处还给出 : 7.46(1H,d,J=1.0 Hz), 7.36(1H,d,J=1.0 Hz), 6.74(1H,br s), 6.35(1H,br s)的4个苯环上的质子信号, 根据 7.46和7.36两个偶合的质子化学位移较大, 故可以归属为B环上的2、6位质子信号, 6.74和6.35为A环上的6位、8位质子信号。在高场处给出 : 3.87(3H,s)和3.84(3H,s)的质子信号为2个甲氧基质子信号。由此推测该化合物为含有2个甲氧基、3个羟基的黄酮醇。为进一步确定取代基的位置, 测定 HMQC 谱和 HMBC 谱。在 HMBC 谱中, 6位和8位质子均与连有甲氧基的 165.0 碳信号相关, 可知7位连有甲氧基。另由2位的质子与连有甲氧基的 148.1 碳信号相关, 而没有观察到6质子与该碳信号有相关, 推测3位有甲氧基。通过其他质子与碳的相关信号, 进一步证实上述推测。由2,6都与 147.2 和 137.1 碳信号相关, 又分别与 109.6, 103.9 的碳信号相关, 结合这两个质子因受 C 环和 4-OR 的负屏蔽效应化学位移值较大(大于 7.20)及碳谱中的3个连氧 sp^2 碳信号, 鉴定该化合物的结构为 5,4',5-三羟基-7,3-二甲氧基黄酮醇, 为一新化合物, 命名为酸浆黄酮醇 (physafavonol)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) : 147.2(C-2), 136.3(C-3), 176.0(C-4), 160.4(C-5), 97.5(C-6), 165.0(C-7), 92.1(C-8), 156.1(C-9), 104.1(C-10), 121.0(C-1), 103.9(C-2), 148.1(C-3), 137.1(C-4), 145.6(C-5), 109.6(C-6)。结构式见图1。

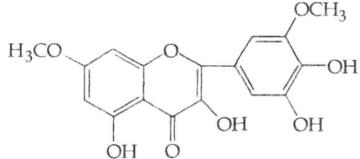


图1 化合物1的结构式

Fig. 1 Structure of compound 1

化合物1: 黄色粉末。盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS $m/z: 285 [M - H]^-$ 。 1H -NMR 谱中, 13.00 为 5 位羟基信号, 6.19(1H,d,J=2.0 Hz)

和 6.45(1H,d,J=2.0 Hz) 为 6 位和 8 位的质子信号, 7.42(1H,d,J=8.4 Hz) 和 6.89(1H,br d,J=8.4 Hz) 为 B 环 5,6 相邻的碳上质子信号, 7.41(1H,br s) 为 2 位的质子信号, 6.69(1H,s) 为 3 位质子信号。通过理化性质及波谱数据分析, 并与文献数据对照^[8], 鉴定化合物1为木犀草素。

化合物1: 黄色粉末。盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阳性, 酸水解后只检测出葡萄糖。ESI-MS $m/z: 349 [M + H]^+$ 。 1H -NMR 谱中, 7.46(1H,dd,J=8.3,2.1 Hz) 和 6.90(1H,d,J=8.3 Hz) 为 B 环 5 和 6 位的质子信号, 7.42(1H,d,J=2.1 Hz) 为 2 位质子信号, 6.80(1H,d,J=2.0 Hz) 和 6.45(1H,d,J=2.0 Hz) 为 6 和 8 位质子信号, 6.76(1H,s) 为 3 位质子信号, 5.09(1H,d,J=7.1 Hz) 为糖的端基质子, 结合碳谱中只有一个葡萄糖的碳信号, 提示该化合物可能为木犀草素-7-O-D-葡萄糖苷。上述数据与文献报道基本一致^[9], 鉴定该化合物为木犀草素-7-O-D-葡萄糖苷。

参考文献:

- Masao K, Toichi O, Yasuo B, et al. Benzilic acid rearrangement-type reaction of physalins to neophysalins. Structural revision of one of the dehydration products of physalin A [J]. *Tetrahedron*, 1991, 47: 2103-2110.
- Row L R, Reddy K S, Sarma N S, et al. New physalins from *Physalis alngulata* and *Physalis lancifolia*. Structure and reactions of physalins D, I, G and K [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 1175-1181.
- 张初航, 孙启时, 王峥涛. 酸浆中苦味素类化学成分的分离与结构鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(12): 774-775.
- 李静, 李娟, 李德坤. 锦灯笼化学成分的研究(一) [J]. 中草药, 2002, 33(8): 692-693.
- Kawai M, Matsuura T, Makino B, et al. Physalins N and O from *Physalis alkekengi* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(12): 4299-4320.
- Kawai M, Matsuura T, Kyuno S, et al. A new physalin from *Physalis alkekengi*: structure of physalin L [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3313-3317.
- Kawai M, Ogura T, Nakanishi M, et al. Structure of physalin M isolated from *Physalis alkekengi* var. *francheti* [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1980, 61(7): 2696-2698.
- 赵倩, 邱莉, 卜光明. 酸浆宿萼的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(3): 151-155.
- Michael H N. A new flavonoldglycoside from solenotemma argel [J]. *Asian J Chem*, 1998, 10(4): 1038-1040.