

苦地丁中生物碱的分离和结构鉴定

黄 阁,李发美*

(沈阳药科大学药学院,辽宁 沈阳 110016)

苦地丁又名地丁、苦丁、小鸡菜,系罂粟科植物紫堇 *Corydalis bungeana* Turcz. 的带根全草,用于清热解毒、活血消肿,治疗感冒、咳嗽、肝炎及多种炎症,尤其对风湿病、心肌炎有较好疗效^[1]。本实验对苦地丁中的生物碱进行系统分离和鉴定,利用柱色谱及制备薄层色谱技术进行分离、纯化,得到 6 种生物碱,并根据理化性质及波谱数据 (UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) 鉴定了其中 5 种, (+) 丙酮基紫堇灵为首次在此植物中发现。

1 材料及仪器

Yanaco 显微熔点测定仪 (未校正熔点); Bruker ARX-300 型核磁共振光谱仪; UV-260 紫外可见分光光度计; 岛津 GCMS-QR5050A 型气质联用仪; 薄层硅胶 G_{F254} 及柱层析硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 其他试剂为分析纯, 由山东禹王化学试剂有限责任公司生产。

苦地丁 *C. bungeana* Turcz. 药材由沈阳药科大学药用植物教研室孙启时教授鉴定。

2 提取和分离

苦地丁药材用 95% 乙醇回流提取, 合并提取液, 回收溶剂。浸膏加 2% HCl 研磨后将酸液用等体积的石油醚萃取 3 次, 后用氨水碱化。碱水层滤过, 沉淀用丙酮在索氏提取器提取 8 h 后, 挥干溶剂, 得丙酮浸膏; 水层用氯仿萃取多遍, 直至氯仿层无色, 合并并回收氯仿, 得氯仿层浸膏。合并丙酮及氯仿浸膏, 利用硅胶柱色谱, 以环己烷-丙酮系统为洗脱剂进行梯度洗脱, 收集并利用薄层色谱法跟踪检测, 合并组份。组份 25~27 薄层显示斑点相同, 合并后, 利用制备薄层, 展开剂为环己烷-氯仿-甲醇 (7:2:0.5), 氯仿-甲醇重结晶, 得化合物 I; 组份 36~47 合并后再利用硅胶柱层析用氯仿-甲醇洗脱得化合物 II; 组份 108~121 及 166~178 分别合并后, 用甲醇洗涤、氯仿-甲醇重结晶, 得化合物 III、IV; 组份 240~245 合并后, 利用制备薄层, 展开剂为环己烷-氯仿-甲醇 (7:2:1), 得到化合物 V。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 189 °C~190 °C (CHCl₃-MeOH), 蓝色荧光 (365 nm), 易溶于氯仿、丙酮, 改良碘化铋钾试剂显色呈阳性; 分子式为 C₂₀H₅NO₄, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与文献^[2,3]报道的二氢血根碱数据一致, 确定为二氢血根碱。

化合物 II: 无色方晶 (CHCl₃-MeOH), mp 158 °C~159 °C。分子式为 C₂₃H₃O₅N, 改良碘化铋钾试剂显色呈阳性, UV 及 ¹H-NMR (CDCl₃) 光谱数据与文献对照^[2,4,5]一致, 鉴定为乙酰紫堇灵。

化合物 III: 无色骰子状结晶 (CHCl₃-MeOH), mp 218 °C~219 °C。分子式为 C₂₁H₁O₅N, TLC 经环己烷-氯仿-甲醇 (3:6:1) 系统展开, 为一暗斑, 改良碘化铋钾显色反应阳性。UV 及 ¹H-NMR (CDCl₃) 光谱数据与文献对照^[2,4,5]一致, 鉴定为紫堇灵。

化合物 IV: 无色片状结晶, mp 218 °C~220 °C。分子式为 C₂₄H₅O₆N, 改良碘化铋钾试剂显色呈阳性, M⁺ m/z 423.2, ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.14 (3H, s, C-3-CH₃), 2.30 (3H, s, N-CH₃), 2.06 (3H, s, -COCH₃), 3.97 (1H, s, H-14), 2.70~3.30 (1H, m, H-12), 3.70 (1H, s, H-11), 4.85, 3.12, 2.12 (3H, AMX, J_{AM}=16.0 Hz, J_{AX}=3.6 Hz, J_{MX}=7.6 Hz, H-6, C-CH₂CO-), 6.65 (1H, s, H-1), 6.69 (1H, s, H-4), 6.84, 6.97 (2H, dd, H-9, H-10), 6.00 (4H, s, 2×-OCH₂O-); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 23.7 (-CH₃), 36.4 (C-12), 40.2 (C-13), 39.3 (N-CH₃), 55.0 (C-6), 61.8 (C-14), 76.0 (C-11), 101.1 (-OCH₂O-, 2, 3), 101.4 (-OCH₂O-, 7, 8), 108.1 (C-1), 109.4 (C-9), 112.3 (C-4), 119.0 (C-10), 121.9 (C-6a), 125.0 (C-12a), 128.2 (C-4a), 135.8 (C-10a), 142.7 (C-7), 145.4 (C-2), 145.7 (C-3), 148.1 (C-8), 206.2 (-COCH₃), 43.2 (-CH₂COCH₃), 30.2 (-COCH₃), 与文献^[4,6]数据对照鉴定为 (+) 6 丙酮基紫堇灵。

化合物 V: 无色针状结晶, mp 243 °C~245 °C, 分子式为 C₂₁H₁O₆N, ¹H-NMR 与文献^[7]数据基本一

* 收稿日期: 2002-05-14

作者简介: 黄 阁 (1978-), 男, 山东省滕州市人, 沈阳药科大学 99 级药物分析专业硕士研究生。

* 通讯作者 Tel (024) 23843711-336L E-mail fameil@ihw.com.cn

致,推断其结构为 12-羟基紫堇灵

References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Tani C, Nagakura N, Nattori S, *et al.* Studies on the alkaloids of papaveraceous plants XIX. Alkaloids of *Corydalis koidzumiana* [J]. *Ohwi Yakugaku Zasshi*, 1974, 94 (7): 844-851.
- [3] Oechsmn S M, Konig G M, Oechslin-Merker K, *et al.* An NMR study of four benzophenanthridine alkaloids [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(2): 519-524.
- [4] Takao N, Iwasa K, Kamigauchi M, *et al.* Studies on the alkaloids of papaveraceous plants XXX. Conformational analysis of some hydrobenzo [c] phenanthridine-type alkaloids [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26(6): 1880-1889.
- [5] Nonaka G, Okabe H, Nishioka I, *et al.* Alkaloids of *Corydalis incisa* Pers. I. On the nonphenolic tertiary bases [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1973, 93(1): 87-93.
- [6] Hao H, Qicheng F. Chemical study on alkaloids from *Corydalis bulleyana* [J]. *Planta Med*, 1986, 52(3): 193-197.
- [7] Nonaka G, Nishioka I. Alkaloids of *Corydalis incisa* Pers. VI. The structure of benzo [c] phenanthridine-type alkaloids, 12-hydroxycorynoline and 11-epicorynoline [J]. *Chem Pharm Bull*, 1975, 23(3): 521-526.

GC-MS研究紫花前胡挥发油的化学成分

张斐,陈波*,姚守拙*

(湖南师范大学化学化工学院,湖南长沙 410081)

紫花前胡 *Peucedanum decursivum* (Miq.) Maxim. 属伞形科植物,根为传统中药。具有疏风清热、下气化痰等功效,主要用于治疗风热头痛、痰热咳嗽、呕逆、胸膈满闷等疾病。近年药理研究表明,紫花前胡挥发油的醇提取物具有抑制癌细胞的生长和代谢作用^[1]。同时还有抗菌作用,对金黄色葡萄球菌抑制作用较强^[2]。

近年来国内外学者对紫花前胡的成分进行了系统的研究,对其挥发油的研究亦有报道^[3,4],鉴于各地药材的化学成分及质量受产地、品种、生长环境等因素的影响,利用毛细管气相 GC-MS 仪对湖南邵阳产的紫花前胡挥发油进行系统、全面的研究,以便能为紫花前胡的研究提供更多的科学根据。

1 实验材料

1.1 仪器:美国 HP6890/5973 GC-MSD 仪,挥发油提取器

1.2 试剂:环己烷(分析纯),二次蒸馏水

1.3 药材:紫花前胡(购于湖南省药材公司)

2 方法

2.1 挥发油的提取:取紫花前胡研磨成粉,精确称取 251.45 g,加入蒸馏水适量,按药典方法提取至挥发油不再增加为止,停止加热,1 h 后得 0.30 mL 橙黄色挥发油。收取提取器中油层和部分水层,用环己烷萃取,备检。

2.2 挥发油的 GC-MS 分析

2.2.1 色谱条件:色谱柱为 HP-5MS (30.0 m×25 μ m×0.25 μ m) 石英毛细管柱,柱初温为 40℃,保留 10 min,以 2℃/min 速度程序升温至 240℃,维持 2 min。质谱条件:载气为氦气,线流速为 36 cm/s,分流比为 5:1,离子源 EI,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μ A,离子倍增电压 1953 V,扫描范围 50~550 amu,源温度 230℃,四极杆温度为 150℃,界面温度 280℃,溶剂延迟 5 min。

2.2.2 气质联用分析:用微量进样器分别吸取环己烷 2.0 μ L 按上述色谱条件进行空白实验、样品实验。

3 结果

紫花前胡挥发油分析的 GC-MS 谱图扣除环己烷本底分离得到 146 个峰,用峰面积归一化法测量出各组份的相对百分含量,采用了 Nist 98 谱库检索,选择匹配率达 90% 以上的检索结果,并与标准谱图进行比较共鉴定出 63 种物质,占重量的 79.48%,结果见表 1。

4 讨论

从表 1 中可见鉴定的成分中萜类化合物占 24.37%,芳香族化合物占 15.41% (其中苯丙素类占 2.52%),醛类占 11.52%,环烷烃类占 23.67%,而挥发油的主要成分为 α -蒎烯、(1S)- δ -6,6-二甲基-2-亚甲基双环 [3.1.1]庚烷,这与文献报道^[1,2]的柠檬烯和爱草脑有差别。本样品中检测出柠檬烯,其含量约为 1.60%;爱草脑 (estragole) 未检

* 收稿日期:2002-09-23

基金项目:科技部国家“九五”攻关资助项目和湖南省科技厅重点资助项目 (2001BA746C);湖南省自然科学基金 (02JJY2023)

作者简介:张斐 (1978-),男,湖南永州人,在读硕士研究生

* 通讯作者 Tel (0731) 8865515 E-mail dr_chenpd@vip.sina.com szya@hunnu.edu.cn