

Cl₃/HCl) 268, 299 (sh), 400; (NaOAc) 273, 324 (sh), 384; (NaOAc/H₃BO₃) 262, 292 (sh), 378。IR (KBr) cm⁻¹: 3335 (OH), 1649 (C=O), 1600, 1498 (芳环), 1355, 1301。FAB-MS 465 (M+1), 302 (M-162)。加 CF₃COOH 水解后甙元的 mp、TLC 和 IR 光谱与化合物 IV 一致, 糖的色斑与葡萄糖 Rf 值一致。以上数据与文献值对照^[7,8], 鉴定为槲皮素-3-O-葡萄糖甙即异槲皮甙 (iso-quercitrin)。

化合物 IV: 黄色针晶, mp 310℃~312℃ (EtOAc-MeOH)。HCl-Mg 反应阳性。UV (MeOH) nm (log ε): 258 (4.20), 373 (4.04)。IR (KBr) cm⁻¹: 3450, 315 (OH), 1652 (C=O), 1606, 1555, 1515 (芳环), 1378, 1167。以上数据与槲皮素标准品一致, 鉴定为槲皮素。

致谢: 安徽中医学院中药资源开发研究所王德君教授鉴定植物样品。中国医学科学院医学生物技术研究所仪器分析室代测质谱。中国军事医学科学院仪器分析测试中心代测核磁共振谱。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1977. 2582
- 2 Venkateswaran SP, et al. Proc Natt Acad Sci USA, 1987, 84: 274
- 3 Pett CR, et al. J Nat Prod, 1990, 53(6): 1406
- 4 方雷等. 国外医药·植物药分册, 1992, 7(6): 249
- 5 Rosemary F W. Phytochemistry, 1991, 30(7): 2443
- 6 Nawwar MAM, et al. Phytochemistry, 1982, 21: 1775
- 7 Shinji Funayama, et al. Chem Pharm Bull, 1979, 27 (11): 2865
- 8 张振杰, 等. 中草药通讯, 1974, 5(1): 21

(1995-11-17 收稿)

Studies on the Anticancer Constituents of Matsumura Leafflower (*Phyllanthus matsumurae*)

I. Isolation and Identification of Flavonoid Compounds

Chen Yuwu and Ren Lijuan

Four flavonoid compounds were isolated from *Phyllanthus matsumurae*. On the basis of physico-chemical properties and spectroscopic analysis, their structures were identified as quercetin-3-O-xyloglucoside (I), quercetin-3-O-rhamnoglucoside (II), quercetin-3-O-glucoside (III) and quercetin (IV). All of them were isolated from this plant for the first time.

野罌粟蒴果化学成分研究 (I) [△]

承德医学院中药研究所 (067000) 张沿军* 于永芳 康少文

摘 要 为了寻找镇咳平喘药物, 对野罌粟蒴果进行了研究, 从中分得 20 个生物碱单体。作者主要报道提取分离及 5 个微量生物碱的鉴定。经理化常数及波谱分析分别鉴定为刺罌粟碱(I₁)、海罌粟胺(I₂)、丽春花宁(I₃)、丽春花定(I₄)、和乙基丽春花宁(I₅)。

关键词 野罌粟蒴果 刺罌粟碱 海罌粟胺 丽春花宁 丽春花定 乙基丽春花宁

野罌粟为罌粟科罌粟属植物。其蒴果民间用于止咳、平喘、镇痛。为了寻找具有镇咳和平喘作用的药物, 我们对其进行了深入研究。该植物在承德地区有 2 种即野罌粟 *Pa-*

* Address: Zhang Yanjun, Institute of Materia Medical, Chengde Medical College, Chengde

[△] 本课题为河北省自然科学基金资助项目

paver nudicaule L. (围场县坝上) 和山罂粟 *P. nudicaule* L. ssp. *rubroaurantiacum* (D. C.) Fedde var. *Chinense* (Regel) Fedde (平泉县七家岱乡)。民间多称之为野大烟或大烟花。两种植物蒴果的生物碱提取物经薄层色谱比较, 未发现有明显区别。前期工作曾从山罂粟中得到 5 个生物碱单体^[1~4]。我们对产量较大的野罂粟进行了研究, 经药理活性筛选, 发现其生物碱类成分具有止咳平喘作用, 镇咳作用接近可待因^[5], 而未发现其具有致躯体依赖作用^[6]。深入研究得到 20 个生物碱单体, 其中 5 个极性小的微量生物碱分别鉴定为刺罂粟碱(I_a)、海罂粟胺(I_c)、丽春花宁(I_d)、丽春花定(I_e)、乙基丽春花宁(I_z), 它们均系首次从本植物中得到。

I_c , I_d 均为白色粉末, 有着非常近似的质谱, I_c 的分子离子峰为 m/z 385, I_d 的离子峰为 m/z 369, 他们的质谱中均有 m/z 206, 192, 163 强峰, 显示半缩醛丽春花定生物碱的质谱特征^[7], 并且 B, C, D 环上取代相同。

1H -NMR 中 I_c 有 2 个甲氧基(δ ppm 3.74, 3.70 各 3 H, s), δ ppm 5.68, 3.80 各 1 H, d, $J=9.5$ Hz, 为 C_1 和 C_2 上氢质子偶合, B/D 环反式^[8], 根据文献^[9,10] 确定 I_c 为海罂粟胺。

1H -NMR 中 I_d 示有 4 个次甲二氧基质子(δ ppm 6.0, 4 H, m), A 环和 C 环上各有一个次甲二氧基取代。 δ ppm 5.08, 3.61 (各 1 H, s) 为 C_1 和 C_2 上质子, B/D 环为顺式^[8]。与文献对照确定 I_d 为丽春花宁。

I_e 和 I_z 亦有类似的质谱, I_e 的分子离子峰为 m/z 383, I_z 的分子离子峰为 m/z 397, 并且都以 m/z 177 为基峰, 368, 206 为强峰, 显示缩醛类丽春花定碱特征^[7]。 I_e 中 m/z 368 峰为 $M-15$, I_z 中 m/z 368 峰为 $M-29$, 均为缩醛羟基失去取代基所得碎片, I_e 所连为甲基, I_z 所连为乙基。 1H -NMR 中 I_e δ ppm 4.93 (1 H, s) 和 3.64 (1 H, s) 为 C_1 和 C_2 上氢质子。B/D 环为顺式^[8]。 I_z δ ppm 5.07 (1 H, d, $J=1.48$ Hz), 3.68 (1 H, d) 为 C_1 和 C_2 上质子信号。B/D 环为顺式。经与文献对

照^[11~14], 确定 I_e 为丽春花定。 I_z 为乙基丽春花宁。

乙基丽春花宁可能是在提取分离过程中丽春花宁在盐酸作用下与乙醇反应所得产物。取丽春花宁碱 20 mg 用 10 mL 乙醇溶解, 滴加少许 1 mol/L 盐酸, 回流反应 6 h, 蒸去乙醇, 碱化后用氯仿萃取, 薄层色谱可检出与乙基丽春花宁碱 Rf 值相同斑点。化合物 I_c 、 I_d 、 I_e 和 I_z 的化学结构式见图 1。

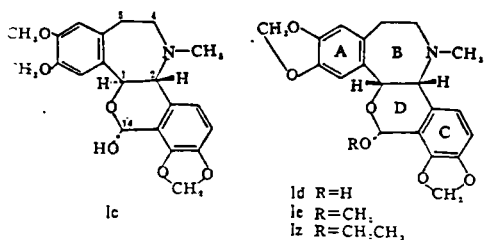


图 1 I_c 、 I_d 、 I_e 和 I_z 的化学结构式

1 仪器和材料

熔点用 XT₄ 显微熔点测定仪(未校正)。 1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 用 JNM-GX400 型核磁共振仪 TMS 内标。质谱用 MAT-711 型质谱仪。紫外光谱用岛津 UV-260 型紫外分光光度计。红外光谱用 PERKIN ELMER 953G 红外分光光度计测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 所用溶剂均为分析纯。

药材分别采自河北省围场县坝上和河北省平泉县七家岱乡, 由中国医学科学院北京药物所陈毓亨教授鉴定, 分别为野罂粟 *P. nudicaule* L. (围场) 和山罂粟 *P. nudicaule* L. ssp. *rubroaurantiacum* (D. C.) Fedde var. *Chinense* (Regel) Fedde (平泉)。提取分离用药材采购自围场县坝上。

2 提取和分离

2.1 提取: 野罂粟干燥蒴果, 碾碎, 95% 乙醇热回流提取, 醇浸膏用 4% 盐酸水溶解, 盐酸水溶解部分经石油醚脱脂后, 用 4% 氢氧化钠碱化至 pH8~10, 氯仿萃取得氯仿萃取物(称脂溶性总碱)收率为 0.25%。碱水液用盐酸中和至 pH6, 过强酸性阳离子树脂, 树脂阴干后碱化, 用乙醇洗脱得乙醇洗脱物(称水溶

性总碱),收率为0.05%。

2.2 分离:脂溶性总碱经硅胶柱层析,用石油醚-乙酸乙酯-丙酮-无水乙醇-氨水(3:1:3:0.6:0.04 v/v)洗脱得4个部位(部位1,2,3,4)。

部位1经硅胶柱层析用石油醚-丙酮(8:2)加少量氨水洗脱得I_a、I_b、I_c3个结晶和I_e、I_d、I_e3个白色粉末。部位2经硅胶柱层析得I、N、V3个结晶。把I和N之间流份合并反复硅胶柱层析,用石油醚-丙酮不同比例加少量氨水洗脱,得I_a、I_b、I_c3个结晶。I为粘稠物,经与HBr盐在乙醇中析出方晶。II为白色粉末。部位3经硅胶柱层析用氯仿-甲醇(95:5)加少量氨水洗脱得V、VI2个结晶,VI为粘稠物,在乙醇-乙酸乙酯(1:1)中与HCl成盐,析出白色针晶。部位4经硅胶柱层析用氯仿-甲醇(8:2)加少量氨水后洗脱得VII、VIII、X3个结晶和IX粘稠物。

3 鉴定

I_a:白色针晶(甲醇),mp221℃~223℃,MS⁽¹⁴⁾m/z:323(M⁺,31.5%),322(16.5%),174(12.2%),148(100%),UVλ_{max}^{MeOH}(nm):236(肩)289;IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹:2916,2887,2796,1496,1482,1243,1261,1036,¹H-NMR(CDCl₃做溶剂,δppm):6.65(4H,m,芳香氢),6.05(4H,m,O-CH₂-O×2),1.67~4.15(5m,8H)。

I_c:白色粉末(丙酮),mp218℃~220℃MSm/z:365(M⁺,11%),206(100%),192(66.5%),163(74.9%)。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹:3085,2931,1601,1506,1447,1043,1022,¹H-NMR(DMSO-d₆的溶剂,δppm):7.11(1H,s,C₉-H),6.98(1H,d,半缩醛-OH),6.91(1H,d,J=8.4Hz,C₁₂-H),6.88(1H,d,J=8.4Hz,C₁₃-H),6.82(1H,s,C₆-H),6.08(2H,d,J=4.0Hz,-O-CH₂-O-),6.02(1H,s,C₁₄-H),5.68(1H,d,J=9.5Hz,C₁-H),3.80(1H,d,J=9.5Hz,C₂-H),3.74,3.70(各3H,s,A环上2个甲氧基质子),2.24(3H,s,>N-CH₃)。

I_d:白色粉末(丙酮),mp241℃~245℃UVλ_{max}^{MeOH}(nm):209(肩),249,289。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹:3058,2919,1497,1483,1277,1043。MSm/z:369(M⁺,10.7%),206(92.6%),192(71.1%),163(100%),¹H-NMR(DMSO-d₆做溶剂,δppm):6.26(5H,m,一个-OH及4个芳香质子),6.0(5H,m,-O-CH₂-O×2,及C₁₄-H),5.08(1H,brs,C₁-H),3.61(1H,brs,C₂-H),2.6~3.4(4H,4组m,B环上脂肪质子),2.17(3H,s,N-CH₃)。

I_e:白色粉末(丙酮),mp251℃~252℃MSm/z:383(M⁺,54%),388(M-15,58%),177(100%),IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹:2996,2983,2896,2818,1504,1458,1478,1233,1120,1062,1034。¹H-NMR(DMSO-d₆溶剂)δppm:6.84(4H,m,芳香质子),6.05(4H,m,-O-CH₂-O×2),5.63(1H,s,C₁₄-H),4.93(1H,brs,C₁-H),3.64(1H,brs,C₂-H),3.36(3H,s,-OCH₃),2.36~3.32(4H,m,B环脂肪氢),2.19(3H,s,-N-CH₃)。

I_f:白色针晶(丙酮),mp239℃~241℃。MSm/z:397(M⁺,5.4%),368(M-29,11%),177(100%)。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹:2900,2781,1504,1462,1255,1034,974,794。¹H-NMR:6.75(4H,m,芳香质子),6.0(4H,m,-O-CH₂-O×2),5.87(1H,s,C₁₄-H),5.07(1H,d,J=1.48Hz,C₁-H),3.60(1H,d,C₂-H),3.90(1H,dq,J=7.32,9.68Hz,CH₃-CH-O),3.73(1H,dq,J=7.32,9.68Hz,CH₃-CH-O),3.52(1H,ddd,J=14.28,9.76,1.92Hz,C₅-H₂),2.61(1H,ddd,J=14.66,6.84,1.96Hz,C₅-H₂),3.29(1H,ddd,J=14.28,6.84,2.44Hz,C₄-H₁),2.95(1H,ddd,J=14.66,9.76,2.44Hz,C₄-H₂),2.32(3H,s,N-CH₃),1.29(3H,t,J=7.32Hz,CH₃-)。¹³C-NMRδ ppm:147.2,147.1,145.6,144.6,136.3,130.6,122.9,113.9,112.1,110.4,108.1(芳环上碳),101.6,101.1(-O-CH₂-O),94.7(C₁₄),77.3(C₁),60.5(C₂),41.4(N-CH₃),55.4(C₄),33(C₅),

63. 7(-CH₂-O), 15. 3(CH₃-)。

致谢:药材由北京药物所陈毓亨教授鉴定;光谱由北京药物所、中国军事医学科学院分析测试中心,辽宁省理化测试中心代测。

参 考 文 献

1 康少文,等. 中草药通讯,1979,(12):8
2 康少文,等. 中草药,1980,11(1):15
3 康少文,等. 中草药,1980,11(11):481
4 康少文,等. 承德医学院学报,1985,(2):1
5 李 锦,等. 新药研究基金会报,1993,3:141
6 李 锦,等. 新药研究基金会报,1992,2:119
7 Dolejš L, et al. Tetrahedron, 1967, 23: 2997
8 Šantavý F, et al. Coll Czech Chem Commun, 1965, 30:

3479

9 Slavík J, et al. Coll Czech Chem Commun, 1965, 30: 2864
10 Cross A D, et al. Coll Czech Chem Commun, 1966, 31: 1425
11 Klötzer W, et al. Helvetica Chimica Acta, 1971, 54(7): 220
12 Nemečková A, et al. Coll Czech Chem Commun, 1965, 30: 912
13 Shama M, et al. Chem Commun, 1968: 212
14 Chen C-Y, et al. Canadim J Chem, 1968, 46: 2501

(1995-12-18 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Capsule of Wild Poppy (*Papaver nudicaule*)

Zhang Yanjun, Yu Yongfang, Kang Shaowen

In an attempt to find better antitussive and antiasthmatic drugs, the chemical constituent of capsule of *Papaver nudicaule* L. was studied. As a result twenty alkaloids were obtained. The procedure of isolation, separation and the identification of 5 of the minor alkaloids were reported presently. On the basis of physical and chemical properties and spectral analysis, they were identified as stylopine (I_a), glaucamine (I_c), rhoeagenine (I_d), rhoadine (I_e) and ethylrhoeagenine (I_f). They were all isolated for the first time from this species.

郁金挥发油化学成分的研究

军事医学科学院国家生物医学分析中心(北京 100850) 沈世杰* 韩纠缠

摘 要 采用气红联用(GC-FTIR)和气质联用(GC-MS)方法,对 7 种 19 个郁金药材挥发油进行了系统分析,共分离到 101 个气相色谱峰,鉴定了 57 个成分。首次从姜黄属植物中检测到 2-萜烯、3-萜烯、四甲基吡啶、水合莰烯、乙酸冰片酯、乙酸异冰片酯、榄香素、异榄香素、倍半水芹烯、二苯胺、β-桉叶油烯、阿特兰酮、黄根醇和红没药酮等 14 个成分。

关键词 郁金 挥发油 气红联用 气质联用

郁金为姜科姜黄属植物温郁金 *Curcuma wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling、姜黄 *C. longa* L.、广西莪术 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang 或蓬莪术 *C. phaeocaulis* Val. 等品种的干燥块根⁽¹⁾,是我国传统的常用药材。

姜黄属植物药用部位根茎和块根挥发油的化学成分分析文献报道^(2~4)较多,但主要为根茎,而块根⁽⁵⁾相对较少。气质联用技术是当今分析中草药挥发油的首选方法,但中草药挥发油中含有大量的同分异构体,该方法具有

* Address: Shen Shijie, National Analysis Center of Biology Medical, Military Academy of Medical Sciences, Beijing