

景洪哥纳香叶中的生物碱类成分研究[△]

中国医学科学院 药用植物研究所(北京 100094) 朱久香* 余竞光** 罗秀珍 孙 兰 李德宇 杨世林
中国协和医科大学

摘 要 从景洪哥纳香 *Goniothalamus cheliensis* Hu 叶的氯仿提取物中分得 6 个生物碱。根据理化性质和光谱分析 (UV, IR, MS, ¹H, ¹³C NMR) 鉴定为 aquilegidine (I)、紫玉盘内酰胺 (varilactam, II)、鹅掌楸碱 (liriodenine, III)、马兜铃内酰胺 AII (aristolactam AII, IV)、4,5-dioxodehydroasmilobine (V) 和马兜铃酰胺 AIII a (aristolactams AIII a, IV)。均为首次从该植物中分得。

关键词 景洪哥纳香 番荔枝科 生物碱

景洪哥纳香 *Goniothalamus cheliensis* Hu 系番荔枝科 Annonaceae 哥纳香属植物。哥纳香属植物约 50 种, 分布于热带及亚热带地区。我国产 10 种^[1]。该属植物具有较强的抗肿瘤活性^[2]。景洪哥纳香叶氯仿提取物显示较强的抗癌活性; ED₅₀ HCT(人结肠癌细胞) 1.1 μg/mL, Bel7402(人肝癌细胞) 1.3 μg/mL, A549(人肺腺癌细胞) 0.55 μg/mL。因此我们对其氯仿部分进行了研究。根据理化性质和光谱分析 (UV, IR, MS, ¹H, ¹³C NMR) 鉴定了 6 个化合物。

1 仪器和试剂

Fisher-Johns 熔点仪 (温度计未校正); Philips PYE Union PU 8800 紫外光谱仪; Perkin-Elmer 938 G 红外光谱仪; ARX-400 和 Inova-500 型核磁共振仪; VG ZAB-2f 质谱仪。柱层析与薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

景洪哥纳香叶采于云南省西双版纳, 由中国医学科学院药用植物研究所连文琰教授鉴定为番荔枝科 Annonaceae 植物景洪哥纳香 *G. cheliensis* Hu。

2 提取和分离

景洪哥纳香干燥叶 7 kg, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取。提取液浓缩得黑色浸膏, 浸膏用水溶解后, 用氯仿萃取, 回收氯仿所得浸膏 220 g, 用硅胶拌样, 经多次硅胶柱层析, 得到各单体化合物。

3 鉴定

化合物 I: 黄色粉末 (丙酮), mp 220 °C ~ 222 °C, 生物碱显色剂显色。IR_{max} (KBr, cm⁻¹): 3 440 (NH), 1 680, 1 600, 1 590, 1 500, 1 450 EI-MS m/z

321 [M]⁺, 306, 293, 278, 263, 250, 235, 207, 179 ¹H NMR (400 MHz DMSO-d₆) δ 2.75 (3H, s, C-CH₃), 4.02 (3H, s, OCH₃), 4.10 (3H, s, OCH₃), 7.68 (1H, td, J = 1.2, 8.0 Hz, H-10), 7.74 (1H, td, J = 1.2, 8.0 Hz, H-9), 8.16 (1H, s, H-3), 8.20 (1H, dd, J = 1.2, 8.0 Hz, H-8), 9.54 (1H, dd, J = 1.2, 8.0 Hz, H-11), 11.23 (1H, s, NH)。以上数据与文献^[5]中的 aquilegidine 一致。

化合物 II: 黄色粉末 (丙酮), mp 290 °C ~ 292 °C, 生物碱显色剂显色。IR_{max} (KBr, cm⁻¹): 3 200 (NH, OH), 2 920, 1 710 (C=O), 1 670, 1 660 (C=O), 1 610, 1 550, 1 510, 1 470 EI-MS m/z 295 [M]⁺, 280, 265, 252, 237, 209, 196, 181, 153 ¹H NMR (400 MHz DMSO-d₆) δ 4.01 (3H, s, OCH₃), 4.09 (3H, s, OCH₃), 7.17 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-7), 7.48 (1H, s, H-9), 7.50 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-6), 7.83 (1H, s, H-2), 8.94 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 10.67 (2H, s, NH 和 OH)。以上数据与文献^[3]中的 varilactam 一致。

化合物 III: 黄色粉末 (丙酮), mp 280 °C ~ 282 °C, 生物碱显色剂显色。IR_{max} (KBr, cm⁻¹): 3 200 (NH 和 OH), 1 750, 1 657 (C=O), 1 500, 1 480, 1 450, 1 425, 1 360, 1 330, 1 300 EI-MS m/z 275 [M]⁺, 247, 219, 188, 162 ¹H NMR (400 MHz, DM SO-d₆) δ 6.51 (2H, s, OCH₃), 7.58 (1H, s, H-3), 7.66 (1H, td, J = 1.2, 8.0 Hz, H-9), 7.90 (1H, td, J = 1.2, 8.0 Hz, H-10), 8.05 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-4), 8.39 (1H, dd, J = 1.2, 8.0 Hz, H-8), 8.70 (1H, dd, J = 1.2, 8.0

* Address: Zhu Jixiang, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing

余竞光 男, 1965 年中山大学研究生院硕士研究生毕业, 研究员, 主要从事天然药物化学研究, 在灵芝和番荔枝科等药用植物化学成分研究获丰硕成果, 发表学术论文 70 多篇, 获国务院颁发政府特殊津贴及证书。

朱久香 女, 1997~2000 年中国协和医科大学硕士研究生。

△国家自然科学基金资助项目 (No. 29572087)

H_z, H-10), 8.05(1H, d, J= 5.2 Hz, H-5) 以上数据与文献^[5]中的 liriodenine一致

化合物IV: 黄色粉末(丙酮), mp 276℃~ 280℃, 生物碱显色剂显色 IR_{max}(KBr, cm⁻¹): 3 200 (NH, OH), 1 705, 1 675 (C=O), 1 500, 1 480, 1 450, 1 425, 1 360, 1 330, 1 300 EI-MS m/z 265 [M]⁺, 250, 222, 166, 139 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 4.02(3H, s, OCH₃), 7.09(1H, s, H-9), 7.54(1H, td, J= 1.6, 7.8 Hz, H-7), 7.58(1H, td, J= 1.6, 7.8 Hz, H-6), 7.62(1H, s, H-2), 7.93(1H, dd, J= 1.6, 7.8 Hz, H-8), 9.11(1H, dd, J= 1.6, 7.8 Hz, H-5), 10.29(1H, s, OH), 10.78(1H, s, OH) 以上数据与文献^[3]中的 aristololactam All一致。

化合物V: 黄色粉末(丙酮), mp 249℃~ 250℃, 生物碱显色剂显色 IR_{max}(KBr, cm⁻¹): 3 200 (OH, NH), 1 680, 1 670 (C=O), 1 620, 1 400, 1 380, 960 EI-MS m/z 293 [M]⁺, 265, 250, 222, 194, 166, 139 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 4.05(3H, s, OCH₃), 7.50(1H, s, H-7), 7.64(1H, m, H-

10), 7.92(1H, m, H-8), 8.09(1H, s, H-3), 9.47(1H, m, H-11), 10.75(1H, s, OH), 12.03(1H, s, NH) 以上数据与文献^[3]中的 4, 5-dioxodehydroasimilobine一致。

化合物VI: 黄色粉末(丙酮), mp 240℃~ 242℃, 生物碱显色剂显色 EI-MS m/z 281 [M]⁺, 266, 238, 182, 155, 126 ¹H NMR (400 MHz DMSO-d₆) δ 4.00(3H, s, OCH₃), 6.98(1H, s, H-9), 7.07(1H, dd, J= 2.8, 8.8 Hz, H-7), 7.58(1H, s, H-2), 7.74(1H, d, J= 8.8 Hz, H-8), 8.54(1H, d, J= 2.8 Hz, H-5), 9.70(1H, s, OH), 10.63(1H, s, NH) 以上数据与文献^[4]中的 aristololactams All_a一致。

参考文献

- 1 中国科学院中国植物编辑委员会. 中国植物志(第三十卷第二分册). 北京: 科学出版社, 1978 64
- 2 Wu Y C, Duh C Y, Chang F R, et al. J Nat Prod, 1991, 54 1077
- 3 余冬蕾, 徐丽珍, 杨世林, 等. 植物学报, 1999, 41(10): 1104
- 4 Horacio A. Priestap Phytochemistry, 1985, 24(4): 849
- 5 徐丽珍, 李克明, 孙南君. 中国中药杂志, 1992, 17(5): 295

(2000-01-24收稿)

超临界 CO₂ 萃取荆芥产物的化学成分研究

第一军医大学珠江医院(广州 510282)
中国广州分析测试中心

雷正杰* 张忠义 姚育法 邹恒琴
吴惠勤

荆芥为唇形科植物荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* Briq. 的干燥地上部分。具有解表散风, 透疹之功效, 用于感冒、头痛、麻疹、疮疡初起、炒炭治便血、崩漏、产后血晕^[1], 其主要成分为挥发油。本文应用超临界 CO₂ 流体萃取技术对荆芥的脂溶性成分进行萃取分离, 并进行了 GC-MS 分析, 现报道如下。

1 材料与方法

1.1 荆芥的来源: 由广州市药材公司提供, 经广州中医药大学周本杰博士鉴定为 *S. tenuifolia* 的干燥地上部分。

1.2 超临界装置: 24 L HA121-32-24型超临界萃取装置(江苏南通华安超临界实业公司)。

1.3 气相色谱-质谱联用仪: HP5988A型(美国)。

2 荆芥的超临界 CO₂ 萃取

将粉碎成 20目粗粉的荆芥 5.2 kg 投入萃取釜

中, 按设定的萃取路线: CO₂ 钢瓶→冷冻系统→高压泵→萃取釜→解析釜I→解析釜II→精馏柱→CO₂ 贮罐→循环, 分别对萃取釜、解析釜I、解析釜II、精馏柱进行加热, 当温度分别达到 50℃, 55℃, 52℃, 40℃时, 通过高压泵加入 CO₂ 对萃取釜、解析釜I、解析釜II、精馏柱进行加压, 当压力分别达到 27, 12, 7和 6.2 MPa时, 开始循环萃取, 并保持恒温恒压, 循环流速 115~ 120 kg/h。萃取分离时, 每隔 20 min 从解析釜I、解析釜II、精馏柱中放料, 解析釜I 得绿色膏状物, 量极少, 解析釜II 得浅黄色油状液体, 量较多, 精馏柱得水样液体, 量极少, 直到 180 min 后, 停止萃取, 共收集萃取物 117.5 g, 得率 2.26%, 见表 1。

3 荆芥萃取物的 GC-MS 分析

3.1 GC 条件: 选用 Spb 115 m× 0.2 mm 弹性石

* 雷正杰 男, 毕业于华西医科大学药学院, 副主任药师。主要进行中药化学成分的提取、分离和中成药制剂质量的研究工作及新药开发。获军队科技进步三等奖 1项, 广东省中医药管理局科研课题 1项。