

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol I.
- [2] Huang M S, Shen Y G. Detemination of naringin in *Exocarpium citri grandis* by RP-HPLC [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1990, 21(5): 15.
- [3] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytonedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [4] Bankova V S, Marekov N L. A study on flavonoids of propolis [J]. *J Nat Prod*, 1983, 46(4): 471.
- [5] Lei H M, Sun W J, Lin W H. Study on chemical compositions in pummelo (*Citri grandis*) [J]. *Northwest Pharm Sci J* (西北药学杂志), 2000, 15(5): 203.

麸炒北苍术化学成分的研究

李霞¹, 孟大利², 李锐^{2*}, 王金辉^{2*}

(1. 天津大学化工学院 制药工程系, 天津 300072; 2. 沈阳药科大学 天然药化研究室, 辽宁 沈阳 110016)

北苍术 *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz. 为《中华人民共和国药典》所载的苍术项下二种基源植物之一, 即菊科植物茅苍术 *A. lancea* (Thunb.) DC. 或北苍术的干燥根茎。苍术性味为辛、苦、温, 专入脾胃, 具有燥湿健脾、辟秽化浊、祛风湿、解表、明目等诸功效。通常经炮制制成麸炒苍术药用^[1]。为探索麸炒北苍术的成分, 继前文报道^[2], 又分离到4个化合物, 分别鉴定为: 2-苯乙醇芸香糖苷(2-phenylethyl β -rutinoside, I), 汉黄芩苷甲酯(wogonoside methyl ester, II), 原儿茶醛(proto catechualdehyde, III), 原儿茶酸(proto catechuic acid, IV)。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用 Bruker ARX-300 型核磁共振光谱仪测定(TMS 内标); 熔点用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪测定(未校正); TLC 用硅胶为 GF₂₅₄, HPTLC; HPLC; Shimadzu CTO-6A 高压液相色谱仪, 高效液相色谱溶剂为色谱纯; 色谱柱: 岛津 Shim-pack PREP-ODS 柱; 柱色谱用硅胶(200~300 目)均系青岛海洋化工厂生产; 大孔树脂 D101 由河北沧州宝恩化工有限公司生产。北苍术药材由沈阳药科大学孙启时教授鉴定。按《中华人民共和国药典》法炮制。

2 提取与分离

麸炒北苍术饮片经水提取3次, 每次3h, 提取液浓缩后的药液经乙醇沉淀, 所得上清液依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯分步萃取。醋酸乙酯萃取物经硅胶吸附柱色谱, 氯仿-甲醇(100:2, 100:4, 100:9)梯度洗脱, 分别得到化合物 I~IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色无定形粉末(甲醇), mp > 300 °C, Molish 反应呈阳性。该化合物理化性质和光谱数据与文献报道的 2-苯乙醇芸香糖苷比较基本一致^[3], 因此确定该化合物结构为 2-苯乙基-O- α -L-鼠李糖-(1-6)- β D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 II: 淡黄色粉末(甲醇), mp 238 °C~240 °C。盐酸-镁粉反应呈樱红色, 三氯化铁和 Molish 反应呈阳性, 推测其为含酚羟基的黄酮苷类化合物。理化性质、波谱数据与文献中汉黄芩苷甲酯数据对照基本一致^[4], 鉴定其为汉黄芩苷甲酯。

化合物 III: 淡黄色针晶(丙酮), mp 153 °C~155 °C, 三氯化铁和氯化锆反应阳性, 示存在邻二酚羟基, 可能存在烯醇羟基。¹H-NMR 谱中 δ 6.87(1H, d, J = 7.5 Hz, H-5), δ 7.25(1H, dd, J = 7.5 Hz, H-6), δ 7.22(1H, brs, H-2) 为典型苯环的 ABX 系统。由 ¹H-NMR 谱中 δ 9.67(1H, s) 氢信号, 结合 ¹³C-NMR 谱中 δ 191.1 碳信号, 推测该化合物含有醛基官能团。¹³C-NMR 谱中给出7个碳信号, δ 152.4(C-4), 146.0(C-3) 推测为两个连有羟基的芳碳信号。将以上理化性质和光谱数据与文献报道的原儿茶醛比较基本一致^[5], 鉴定其为原儿茶醛。

化合物 IV: 白色针晶(甲醇), mp 200 °C~202 °C。三氯化铁和溴甲酚绿反应均呈阳性, 推测其可能为酚酸类化合物。¹H-NMR 谱中给出 δ 7.33(1H, s, H-2), 7.28(1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 6.8(1H, d, J = 8.1 Hz, H-5) 为苯环典型 ABX 系统, δ 9.70 处给出活泼氢质子。¹³C-NMR 谱中给出6个碳信号, δ 167.5 为羧基的碳信号, δ 150.0(C-4) 和 144.9(C-3) 为连有酚羟基的碳信号, δ 121.9(C-1, 6) 碳信号的

* 收稿日期: 2003-07-22

作者简介: 李霞(1978-), 现在天津大学化工学院制药工程系任教。 Tel: (022) 87401546

峰约为其他碳信号峰的两倍。将此理化性质和波谱数据与文献对照基本一致^[6], 鉴定其为原儿茶酸。

References

[1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol. I .
[2] Li X, Wang J H, Li X, et al. Studies on the chemical constituents of *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz. I [J]. *Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2002, 19(3): 178-179.
[3] Inagaki J, Watanabe N, Moon Jae-Hak, et al. Glycosidic arima precursors of 2-phenylethyl and benzyl alcohols from *Justicia*

minum sambac flowers [J]. *Biosci Biotech Biochem*, 1995, 59(4): 738-739.
[4] Yomimori T, Miyachi Y, Kizu H. On the flavonoid constituents from the roots of *Scutellaria baicalensis* Georgi. I [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1982, 102(4): 388-391.
[5] Sadtler Standard Carbon-13-NMR Spectra [M]. Vol. 81-85. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories, NC. 1984.
[6] Wang X S, Che Q M, Li Y M, et al. A study on chemical constituents in seeds of *Crataegus pinnatifida* Bge. var. *major* N. E. Br. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(12): 739-470.

莲心季铵碱的结构解析与鉴定

潘 扬^{1,2}, 杨光明^{1,2}, 蔡宝昌², 丁 岗^{3*}

(1. 江苏省中药质量控制工程技术研究中心, 江苏 南京 210029; 2. 南京中医药大学, 江苏 南京 210029;
3. 江苏中康新药指纹图谱开发有限公司, 江苏 南京 210029)

莲子心为睡莲科莲属植物莲 *Nelumbo nucifera* Gaertn 种子的幼叶及胚根收载于 2000 年版《中华人民共和国药典》I 部。莲子心味苦性寒, 具有清心去热、固肾涩精的功效, 用于心烦、目赤肿痛、遗精等症的治疗。临床报道其清心火、平肝火、泻胃火、降肺火, 可治疗老年人心烦失眠、青年人心火亢盛的高血压。莲子心主要含有莲心碱 (liensinine)、异莲心碱 (isoliensinine)、甲基莲心碱 (neferine)^[1]、莲心季铵碱 (lotusine)、荷叶碱 (nuciferine) 和前荷叶碱 (pronuciferine)^[2,3]等, 均为异喹啉类生物碱。其中, 莲心季铵碱属于单苄基异喹啉类生物碱。莲心季铵碱有强而持久的降压作用^[2], 可促钙内流, 机制可能是增加 L 型通道的可利用度^[4]。莲心季铵碱剂量依赖性地增加离体心肌的收缩力, 并无明显的抗心律失常作用, 对绿脓杆菌有一定的抑菌作用^[5]。关于莲心季铵碱的结构, 古川宏等于 1965 年首先从台湾产莲子心中提取到莲心季铵碱, 并形成莲心季铵碱氯化物、苦味酸盐和碘化物, 测定了熔点, 结合其核磁共振氢谱推测了莲心季铵碱的结构, 但未对化学位移作具体指认^[3]。其余迄今未见有文献作详细的解析, 为求得其结构的准确, 我们运用 UV, IR, 2D-NMR, LD-MS, TOF-MS, EIMS, ESI 等现代分析技术, 对莲心季铵碱的结构作了详细的解析, 现予以报道。

莲心季铵碱为白色无定形粉末, mp 214 °C~215 °C。分子式为 C₁₉H₂₄O₃N [TOF-HRMS, m/z

314.1796 (M⁺), 理论相对分子质量为 314.1756]。UV λ_{max}^{M^{OH}} nm: 228.6 (logε= 4.15), 283.0 (logε= 3.65), 前者是芳香核有发色团取代时出现的 K 吸收带, 后者是芳香族化合物的 B 特征吸收带。IR ^{KBr} _{max} cm⁻¹: 3 550, 3 115, 3 010, 2 975 [br., ν (O-H)], 1 618, 1 598, 1 520 [苯环骨架振动, ν (C=C)], 1 265, 1 242 [ν (C-O-C)], 1 118, 910, 880, 840, 提示存在苯环系统、羟基、醚键, 而没有羰基。激光解吸质谱 LD-MS m/z: 352 (M + K⁺ + H), 336 (M + Na⁺ - H), 314 (M⁺)。

电喷雾离子化质谱 (ESI) 显示主要离子碎片有 m/z 269 (M - 45)⁺, 221, 符合苄基异喹啉类生物碱的裂解规律。电子轰击质谱 (EIMS) 显示主要离子碎片有 m/z 220 (M - 94)⁺, 147, 121, 100, 符合苄基异喹啉类生物碱的裂解规律, 其裂解途径见图 1。

在莲心季铵碱的氢谱中, 提示有 2 个 N-CH₃ 信号 δ. 12, δ. 44 [3H each, s, N (CH₃)₂], 1 个 O-CH₃ 信号 δ. 37 (3H, s, OCH₃) 和 6 个芳氢质子信号。它的碳谱提示有 19 个碳原子信号, 其 DEPT 试验表明 19 个碳原子分别以 3 个伯碳、3 个仲碳、7 个叔碳和 6 个季碳的形式存在。上述各氢和碳的化学位移值是 ¹H-¹H COSY、HMQC 和 HMBC 谱充分分析的基础上, 参照苄基异喹啉类生物碱的化学环境而指定的, 如表 1 所示^[6]。

在 ¹H-NMR 谱中观察到 6 个 Ar-H 信号均以单

* 收稿日期: 2003-08-12

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金 (JW 970081)

作者简介: 潘 扬 (1964-), 男, 上海市人, 南京中医药大学副教授, 博士生, 主要从事中药化学研究。