

等因素对中药挥发油的化学成分和药效的影响,值得进一步的研究。

2.4 将药材单独提取挥发油与“蒸馏混合”挥发油所得的化学成分进行比较,结果表明,“混合蒸馏”的 GC-MS 图谱中,能够找到厚朴的 1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-1*S*-顺式-萜、木香的脱氢广木香内酯、枳实的 2-甲氧基-4 甲基-1-(1-甲基乙基)苯、生姜的 butylated hydroxytoluene、香附的 2-甲基-5-(1-甲基乙基)-*R*-2-环己烯-1-酮、藿香的 (+)-cyclosativene、陈皮的斯巴醇的特征成分,可以有效的鉴别上述药材。对于建立复方挥发油指纹图,GC-MS 方法具有准确可靠、可同时进行多成分定性的优点,为中药复方挥发油的质量控制提供了便利。

2.5 采用 GC-MS 分析挥发油提取过程中各种化学成分的变化可为筛选复方挥发油提取工艺条件提供线索,如“蒸馏混合”中去氢广木香内酯的相对含量为 16.0%,为复方挥发油中主要成分。去氢木香内酯具有对抗乙酰胆碱、组胺和氯化钡对离体肠肌的收缩作用^[3,5,6]。选择该成分作为指标成分,不仅其功效与原方一致而且含量多,便于测定,所以选择该成分作为工艺筛选的指标成分具有指导作用。

2.6 应用 GC-MS 检测本试验样品存在一些不足,例如由于中药挥发油成分复杂,在进行样品分离时,样品没有进行前处理,只采用直接进样和同一根色谱柱程序升温方法很难把样品中的绝大部分成分分开,从而影响各种成分的质谱分析;样品中可能存在一些保留时间长又对热不稳定的化合物,其在高温下分解;也可能存在升温后各成分间发生化学变化导致仪器不能准确检测。因此,有必要采用其他分析方法如高效液相法、薄层色谱法等对样品进行深入研究。

References:

- [1] The Eleventh Volume of the Traditional Chinese Medicine Standard of Nation (部颁中药十一册) [S]. WS3-B-216-96.
- [2] Zeng Z, Zeng H P, Yang D Q, *et al.* The volatile constituents in Chinese medicinal preparation “Pao Chai Pill” () [J]. *Pharm Biotechnol* (药物生物技术), 2002, 9(6): 359-363.
- [3] Zeng Z, Zeng H P, Yang D Q, *et al.* Studies on chemical constituents of drugs to be added later during decoction of compound medicine () volatile oils from root of *Saussurea lappa* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(8): 683-685.
- [4] Qiu Q, Chui Z J, Liu Y L, *et al.* Determining volatile oils of aucklandia root by GC/MS [J]. *Phys Chem Test - Chem Handbook* (理化检验-化学手册), 2001, 37(8): 346-348.
- [5] Meng Q, Guo X L. The identification and determination of costuslactone and dehydrocostuslactone in the supercritical CO₂ extract of aucklandia [J]. *Acad J Guangdong Coll Pharm* (广东药学院学报), 2001, 17(4): 285-287.
- [6] Yan H J, Fang Z J, Huang L, *et al.* Studies on the volatile oils of citrus reticulata [J]. *Guangdong Pharm* (广东药学), 2001, 11(1): 17-18.
- [7] Li W M, Gao Y, Zeng J Q, *et al.* Studies on the chemical constituents of the supercritical CO₂ extract of *Cyperus tuber* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(10): 734-735.
- [8] Li L L. Studies on chemical constituents of the volatile of *Rhodiola* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(8): 686-687.
- [9] Gong F, Liang Y Z, Shong Y Q. Studies on the volatile oil of peptic powder () - the analysis of volatile oil of magnolia bark by GC/MS [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 2001, 22(9): 1481-1485.
- [10] Cai Y P, Cao L, Fan C S. Studies on the chemical ingredient and pharmaceutical action of *Citrus aurantium* [J]. *J Jiangxi Coll Tradit Chin Med* (江西中医学院学报), 1999, 11(1): 18-19.
- [11] Zhang Q, Li Z W, Zhu J Y. Studies on chemical constituents of the essential oil of *Pogostemon cablin* Benth [J]. *Huaxi Pharm* (华西药理学杂志), 1996, 11(4): 249-250.
- [12] Wang J H, Hu H. Study on chemical constituents of the volatile oil of *Cablin potchouli* [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2000, 11(7): 579-580.
- [13] Li J P, Wang Y S, Ma H, *et al.* Studies on the comparison of the main chemical constituents between dry Zingiber and crude Zingiber [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(11): 748-751.
- [14] Li S Y. The analysis of volatile oil of crude Zingiber by GC/MS [J]. *Guangxi Chem Ind* (广西化工), 1999, 28(3): 48-49.
- [15] Li G D, Xu H, Shen A J. Research advancement of the curcuma oils [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2002, 37(11): 806-809.
- [16] Zhang W G, Lan W J, Shu J Y. Chemical constituents and their antifungal and antibacterial activities of essential oil of *Pogostemon cablin* () [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(3): 210-212.

紫金龙化学成分的研究

严田青, 艾铁民*

(北京大学药学院, 北京 100083)

紫金龙 *Dactylicapnos scandens* (D. Don) Hutch. 又名串枝莲、碗豆七、川山七、大麻药、藤铃

儿草, 为罂粟科紫金龙属植物, 分布于四川、云南、广西、西藏等地, 生长于海拔 1 100 ~ 3 000 m 的林下、

* 收稿日期: 2003-10-30

作者简介: 严田青 (1975 -), 男, 甘肃兰州人, 北京大学药学院 2000 级硕士研究生, 研究方向为天然产物研究。

E-mail: frboey@sina.com

山坡、沟谷内。云南民间将其根作为药用,具消炎、镇痛、止血、降压等功效^[1]。曾有学者对其根的化学成分进行过研究,并从中分离出了 4 种生物碱成分^[2]。为进一步揭示紫金龙药理活性的化学物质基础,对其根的化学成分进行了较为系统的研究。已从中分离鉴定了 8 个已知化合物,分别为 *l*-四氢巴马汀()、*d*-异紫堇定()、*l*-四氢非洲防己胺()、普罗托品()、青藤碱()、*d*-紫堇定()、巴马汀()、药根碱()。其中化合物 、 、 、 、 均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

XT4A 型显微熔点测定仪(温度未校正),Perkin - Elmer 241 MC 型旋光仪,VG ZAB - HS 型质谱仪,Perkin - Elmer 983 型红外光谱仪。UV - 260 型紫外光谱仪,Varian - 300 MHz 型核磁共振仪。实验用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。样品紫金龙根购自云南省大理市南涧县药材公司,经北京大学药学院药用植物教研室艾铁民教授鉴定为紫金龙 *D. scandens* (D. Don) Hutch.。

2 提取和分离

紫金龙根 1.5 kg,经清洗、干燥、粉碎,用甲醇分 5 次冷浸提取,合并提取液,减压浓缩至干。将得到的提取物(36 g)溶于 1%稀盐酸,滤过后石油醚萃取,萃取后的酸液用氢氧化铵碱化至 pH 8.5,用乙醚萃取,萃取液合并浓缩后得浸膏 A,酸液继续碱化至 pH 10,氯仿萃取至无生物碱反应,合并浓缩氯仿液得浸膏 B。将浸膏 A、B 分别用硅胶拌样,以不同配比的氯仿-甲醇及环己烷-醋酸乙酯为洗脱系统,经反复硅胶柱色谱分离,得化合物 ~ 。

3 结构鉴定

化合物 :无色片状结晶,mp 141 。EFMS、UV、IR、¹H-NMR 数据与文献^[3]报道一致,故确定化合物 为 *l*-四氢巴马汀。

化合物 :无色颗粒状结晶,mp 183 。EFMS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据和文献^[4]报道一致,故确定化合物 为 *d*-异紫堇定。

化合物 :白色颗粒状粉末,mp 212 。EFMS、UV、¹H-NMR 数据与文献^[5]报道一致,故确定化合物 为 *l*-四氢非洲防己胺。

化合物 :无色棱晶,mp 207 ~ 208 。EF-

MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[6]报道一致,故确定化合物 为普罗托品。

化合物 :白色粉末,mp 162 ,分子式为 C₁₉H₂₃NO₄。EFMS m/z : 329[M⁺](55), 314(100), 301(25), 192(38), 178(20); ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 3.81, 3.49(各 3H, s, 2 × OCH₃), 2.41(3H, s, N-CH₃); ¹³C-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 144.9(C-3), 144.7(C-4), 194.0(C-6), 152.3(C-7), 56.7(C-9), 42.8(N-CH₃), 56.0, 54.8(2 × OCH₃)。以上数据与文献^[7]报道一致,故确定化合物 为青藤碱。

化合物 :无色颗粒状结晶,mp 149 ,分子式为 C₂₀H₂₃NO₄。[α]_D²⁰ + 213(C = 0.02, CHCl₃); EFMS m/z : 341[M⁺](64), 326(100), 310(87), 298(61), 283(30)。¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 8.78(1H, s, OH), 6.92, 6.88(1H, q, *J* = 8.0 Hz, C₈-H, C₉-H), 6.71(1H, s, C₃-H), 3.93, 3.89, 3.73(各 3H, s, 3 × OCH₃), 2.52(3H, s, N-CH₃)。以上数据和文献^[2]报道一致,故确定化合物 为 *d*-紫堇定。

化合物 :黄色针状结晶,mp 245 ,分子式为 C₂₁H₂₂NO₄⁺。FAB-MS、IR、¹H-NMR 数据与文献^[3]报道基本一致,故确定化合物 为巴马汀。

化合物 :橙色粉末,mp 226 ,分子式为 C₂₀H₂₀NO₄⁺。FAB-MS、IR、¹H-NMR 数据与文献^[3]报道基本一致,故确定化合物 为药根碱。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [2] Lu L P, Wang Z Y, Wu D G. Alkaloids from *Dactylicapnos scandens* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1987, 9(3): 367-368.
- [3] Fang S D, Wang H N, Chen Y, et al. Alkaloids of *Stephania viridiflavens* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1981, 12(2): 1-3.
- [4] Wu D G. Alkaloids of *Dactylicapnos scandens* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1977, 4: 9-11.
- [5] Zhu D Y, Song C Q, Gao Y L, et al. Structural elucidation of alkaloids from *Cordalis turshnninovii* [J]. *Acta Chem Sin* (化学学报), 1981, 39(3): 280-282.
- [6] Joshi B S, Haider S I, Pelletier S W. Alkaloids of *Corydalis ramosa* [J]. *Planta Med*, 1990, 56(4): 418-419.
- [7] Terui Y, Tori K, Maeda S, et al. ¹³C-NMR spectra of morphine alkaloids [J]. *Tetrahedron Lett*, 1975, 33: 2853-2856.