

042728

番木瓜生物碱 (Carpaine) 的提取

化 学 组

钟纪育、李炳钧执笔

番木瓜 (*Carica papaya* L.) 又称万寿果, 为番木瓜科植物, 广泛栽培于热带地区。我国南方一些省区如广东、广西、福建、四川、云南等均有种植。完全成熟的果实是很好的水果, 尚未完全成熟的果实还可作为蔬菜食用。

Evenette, M. 和 Burdik, Ph. D. (1) 最近曾对番木瓜碱作过比较系统和详细的报道。该文指出: 有人早期报道过番木瓜碱曾用作强心剂, 其药性与洋地黄 (digitalin) 及吐根碱 (emetine) 相似, 但无后二者之副作用; 也有人报道过番木瓜碱是抗阿米巴菌治疗痢疾的良药。极低浓度 (10^{-4}) 之番木瓜碱可抑制结核分枝细菌的生长。

番木瓜树的所有绿色部分均含有番木瓜碱。

有关番木瓜树国内、外曾对它作过很多研究工作。例如其种子含油量达20%, 其脂肪酸组成中液体部分只有油酸一种, 高达80%左右。

Tang, C. S. 和 Syed, M. M. (2) 报道其种子中含有异硫氰酸苄酯 (Benzyl isothiocyanate, 简称 BITC), 高达1.96%。

番木瓜树乳汁中含有氨基酸、木瓜素 (酶)。

以上都是很有经济价值的物质。

法新社1972年11月18日自马尼拉报道: “试验表明, 在提取的物质中一种从木瓜中提取的生物碱——番木瓜碱, 具有抗淋巴性白血病细胞 (L-1210) 的‘强烈抗癌活性’和抗淋巴性白血病 P₃₈₈ 和 ‘EA’ 肿瘤细胞的‘适度活性’。”最近, 我们对番木瓜生物碱 (Carpaine) 进行了提取、分离和初步鉴定。我们的初步工作表明, 我省西双版纳地区的番木瓜叶片中含有番木瓜碱, 在风干叶片中含量在0.1%以上。

实 验 部 分

参照文献(3)所述的方法, 称取晒干粉碎的番木瓜叶粉3000克, 置于 10,000ml 下口瓶中用工业乙醇回流抽提 (用红外线灯四周加热), 从下口放出提取液, 再加入新乙醇。如此反复抽提数次, 直至提取液只呈现很淡之绿色。合并提取液 (呈深绿色), 减压蒸除乙醇, 得黑绿色粘稠之浆状浸膏, 带有令人不快之强烈刺激性气味 (异硫氰酸甙类化合物之特臭), 将此浆状物继续减压浓缩直至无乙醇气味为止。趁热加入蒸馏水,

使呈比较稀薄的溶液，再加入冷醋酸至 PH 3—4，放冷，以乙醚萃取数次，直至乙醚萃取液只呈现淡黄色为止，以除去大量叶绿素、胶质等杂质（母液仍呈深绿色）。开始的几次所得之乙醚萃取液以36%醋酸洗涤三次，将醋酸洗涤合并于前述醋酸母液中。用氨水碱化母液至 PH 9—10（此时有游离生物碱析出），再以乙醚萃取游离生物碱数次，直至用迈尔试剂检查母液呈阴性为止。合并乙醚萃取液，用无水硫酸钠干燥后回收乙醚，得蜜糖状粘稠物7.3克（其中包含部分结晶物质），以2—丁酮（2—butanone）为溶剂进行结晶，得到微带黄色的细短针状结晶3.5克，得量为0.12%〔据文献(3)所载仅为0.04%〕，结晶物再以丙酮重结晶，得无色棱柱状结晶3克。

所得结晶易溶于乙醚、氯仿、丙酮、乙醇，微溶于水，其与醋酸、盐酸所生成的盐易溶于水。与迈尔试剂、卓金多夫试剂、磷钨酸等生物碱试剂生成沉淀。测得其 m.p. 119—120°C, $[\alpha]_D^{25} + 25.2^\circ$ (C1.07, 无水乙醇)，与文献(3)所述一致。

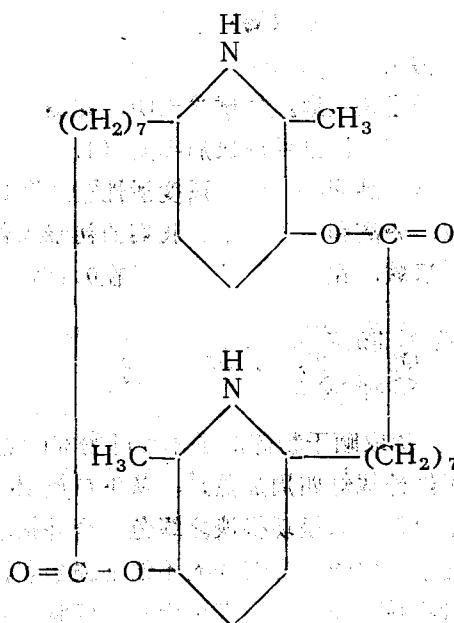
所得结晶以丙酮为溶剂，碱性氧化铝作软板，氯仿为展开剂进行薄层层析，在荧光下观察，没有任何显色的斑点出现；以碘蒸气显色，得一个 R_f 值为0.32的斑点。

衍生物制备：

盐酸盐：取结晶200mg，悬浮于1ml无水乙醇中，通入干燥的氯化氢气体，至结晶完全溶解为止，静置片刻即有结晶析出，滤出结晶，以1ml无水乙醇溶解并加几滴乙醚，在冰箱中放置后，得到细短针状成簇的结晶，过滤，于氯化钙真空干燥器中干燥后，测其熔点，在225°C时变暗而不熔，与文献(4)所述一致。

氯金酸盐：将上述所得盐酸盐溶于少量水中，加入氯化金(HAuCl₄·4H₂O)水溶液，至不再产生沉淀为止，静置后滤出沉淀，以无水乙醇在冰箱中进行两次重结晶，得到亮黄色片状结晶，m. p. 204—205°C(颜色从亮黄色变成棕色。)文献(4)所述为205°C。

综上所述，我们认为所得生物碱即为番木瓜碱(Carpaine)。根据文献(5)其结构式为：



分子式：C₂₈H₅₀N₂O₄

另外，用各种生物碱试剂对番木瓜果皮之乳汁进行预试，均呈生物碱反应，但是，用与叶片同样的方法进行提取，到用乙醚抽提生物碱的一步却抽不出生物碱，用氯仿也抽不出，（但在母液中仍有明显的生物碱反应）估计是因为乳汁中含大量木瓜酶，以致在操作过程中已使番木瓜碱发生了转化。

所得番木瓜碱的进一步鉴定和药理以及抗癌活性尚待进一步工作。

参 考 文 献

- (1) Evenette, M. and Burdick, Ph. D., *Economic Botany*, Vol. 25(4), P. 363—365, (1971)。
- (2) Tang, C. S. and Syed, M. M., *Pytochemistry*, Vol. 11 №. 8, P. 2531—2534, (1972)。
- (3) Henry Rapoport and Henry D. Baldrige, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 73, P. 344—346, (1951)。
- (4) Manske, R. H. F. and Holmes, H. L. *The Alkaloids*, Vol. 1, P. 98—99, (1950)。
- (5) *The Merck Index*, P. 213, (1968)。

042932

国产血竭与五种进口血竭的初步比较

化 学 组

夏文孝 王惠英 王文端

我所自去年找到提取国产血竭的“柬埔寨龙血树”资源以来，得到了有关部门的重视与支持，目前这项研究工作正在继续深入进行中。

国际市场上销售的血竭其生药植物来源不一，种类较多，它们的化学成分及药效也可能不同。遵照伟大领袖毛主席“中国医药学是一个伟大的宝库，应当努力发掘，加以提高。”的教导，为了确证国产血竭在中药学中的地位，有必要对国产血竭作深入的分析鉴定和药理等工作。最近我们将国产血竭与从商业部医药局获得的进口非洲一号、二号血竭，南也门一号、二号血竭和从云南省医药公司获得的进口“皇冠牌”血竭进行了初步比较。结果如下：