

研 究 简 报

生 物 碱 的 薄 层 层 离

沙世炎 章育中

(中国医学科学院药物研究所,北京)

本文采用不含粘合剂的国产氧化铝板进行了20个常见生物碱的薄层层离,找出了分离的最合适的扩展剂以及影响分离的因素(氧化铝和扩展剂的pH)等条件。

实 验

(一) 薄层的涂铺

氧化铝为武汉大学化工厂所出的“吸附色层分离用”氧化铝,通过200号筛孔,活度为II—III级(按Heřmanek^[1]法标定),用二端套有塑料管的玻棒推动制成均匀的薄层,厚度约为0.5毫米。

(二) 生物碱的分离

所用生物碱均符合各国药典规格或其类似规格。将20个游离生物碱的溶液(含生物碱50微克)分别点在氧化铝板上,用近水平式的上行法进行展开,至扩展剂前缘离原点达15厘米时即取出,观察生物碱的位置系喷以改良Dragendorff试剂显色;麻黄碱则喷0.5%茛三酮的酸性丙酮溶液(内含20%冰醋酸),在105℃烤5分钟显紫色;咖啡因及茶碱用20%磷钼酸的醋酸丙酮溶液(冰醋酸-丙酮=1:1)显色(黄红色)。

经过试验得出,用乙醚-甲醇(98:2)为扩展剂,可使各类混合生物碱中的每一成分互相得到分离,结果见表1。表1还列出了每一生物碱的最大分离量。北美黄连生物碱,由于二个生物碱的 R_f 值相差很大,且小蘗碱留在原点不动,故未进行最大分离量的试验。

麻黄碱用许多扩展剂展开时,色点常为长形,如以甲醇-乙醚(8:2)为扩展剂,则能得集中的圆点, R_f 为0.61。

试验了很多扩展剂分离金鸡纳生物碱,以二氯甲烷-无水乙醇(9:1)得到的分离情况较好。 R_f 值为:辛可宁0.77,辛可尼丁0.65,奎宁0.55,奎尼丁0.69。

(三) 影响分离的因素

1. 氧化铝的pH 用各种pH的缓冲液浸氧化铝,然后倾去水液,氧化铝在450℃活化1—2小时,使其活度为II—III级(各种不同pH的氧化铝的活度应一致)。取此氧化铝3克,加3毫升水,搅拌,用pH计测量其溶液的pH。用此氧化铝制成薄层,对10个生物碱及其盐进行层离;所用扩展剂也为乙醚-甲醇(98:2),结果如表2。

表2说明:(1)当用中性扩展剂展开时,生物碱及其盐的 R_f 值随氧化铝pH的降低而减小,在pH4.0时,所有生物碱都留在原点,这一结果与文献^[2,3]上所说相同。这是因为

表 1 混合生物碱的分离及其最大分离量
(扩展剂为乙醚-甲醇=98:2)

生物碱类别	混合物中所含生物碱	R _f 值	生物碱的最大分离量 微克
颠茄生物碱	阿托品	0.09	50
	东莨菪碱	0.31	100
北美黄连生物碱	小檗碱	0.00	—
	北美黄连碱	0.66	—
阿片生物碱	那可汀	0.86	200
	罂粟碱	0.54	200
	可待因	0.29	1000
	吗啡	0.13	100
	那碎因	0.00	—
茶生物碱	咖啡因	0.29	400
	茶碱	0.07	200
番木鳖生物碱	土的宁	0.27	100
	马钱子碱	0.09	100

表 2 氧化铝的 pH 对层离的影响

氧化铝 pH	4.0	5.2	7.7	8.6	9.1	10.1
生物碱						
阿托品	0.00	0.01	0.03	0.04	0.04	0.07
硫酸阿托品	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.05
东莨菪碱	0.01	0.03	0.07	0.10	0.09	0.19
氢溴酸东莨菪碱	0.00	0.01	0.06	0.06	0.06	0.14
小檗碱	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
盐酸小檗碱	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
北美黄连碱	0.01	0.26	0.61	0.68	0.62	0.86
盐酸北美黄连碱	0.00	0.24	0.64	0.65	0.68	0.85
马钱子碱	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03
硫酸马钱子碱	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.03
土的宁	0.00	0.00	0.05	0.05	0.07	0.12
硝酸土的宁	0.00	0.00	0.04	0.04	0.05	0.10
罂粟碱	0.00	0.20	0.38	0.37	0.53	0.53
盐酸罂粟碱	0.00	0.19	0.39	0.35	0.58	0.58
可待因	0.00	0.02	0.10	0.06	0.05	0.09
磷酸可待因	0.00	0.00	0.07	0.05	0.04	0.10
吗啡	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02
盐酸吗啡	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02
奎宁	0.01	0.04	0.18	0.13	0.20	0.22
盐酸奎宁	0.00	0.02	0.12	0.13	0.19	0.21

在偏酸的层上生物碱成为盐,在中性扩展剂中的溶解度较小所致。(2)生物碱及其盐在同一 pH 的氧化铝板上 R_f 值相同,又以氯仿、乙醚及乙酸甲酯为扩展剂,重复上述试验,所得情况也如此;而文献^[3]上曾提到生物碱与其盐的 R_f 值是不同的。

2. 扩展剂中加入不同强度的酸或碱

(1) 溶剂中加入 0.1% 酸或碱对氧化铝活度的影响: 将氧化铝板分别用表 3 中所列的溶剂展开,俟溶剂前缘达氧化铝板顶端即取出,室温放置片刻,溶剂挥发后,点上染料溶液,用四氯化碳展开,观察染料的分离情况如表 3。

表 3 溶剂中加入 0.1% 酸或碱对氧化铝活度的影响

染料	乙 醚	乙醚 + 0.1% 冰 醋 酸	乙醚 + 0.1% 浓 盐 酸	乙醚 + 0.1% 二 乙 胺	乙醚 + 0.1% 浓 氢 氧 化 钠
偶 氮 苯	0.88	0.83	0.88	0.81	0.86
对甲氧基偶氮苯	0.78	0.74	0.75	0.75	0.75
苏 丹 红	0.34	0.36	0.35	0.41	0.38
对氨基偶氮苯	0.10	0.09	0.07	0.10	0.07

(2) 扩展剂中加入 0.1% 酸或碱对生物碱及其盐的影响: 用上述扩展剂对 4 个生物碱及其盐进行层离,结果如表 4 I。

表 4 扩展剂中加入不同量酸或碱对生物碱及其盐的影响

生物碱	编 号 扩 展 剂	I				II				
		乙 醚	乙 醚 +0.1% 浓 氢 氧 化 钠	乙 醚 +0.1% 浓 盐 酸	乙 醚 +0.1% 冰 醋 酸	乙 醚 +0.5% 浓 盐 酸	乙 醚 +1% 冰 醋 酸	乙 醚 +0.5% 二 乙 胺	乙 醚 +1% 二 乙 胺	乙 醚 +10% 二 乙 胺
东 莨 菪 碱	0.10	0.11	0.09	0.06	0.15	0.15	0.12	—	—	
氢溴酸东莨菪碱	0.08	0.10	0.08	0.06	0.13	0.14	0.11	—	—	
罂 粟 碱	0.49	0.48	0.48	0.48	0.58	0.62	0.52	0.59	—	
盐酸罂粟碱	0.49	0.50	0.50	0.49	0.59	0.61	0.54	0.60	—	
小 檗 碱	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.04	0.74	
盐酸小檗碱	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.75	
奎 宁	0.06	0.05	0.05	0.09	0.07	0.63	0.09	0.40	—	
盐酸奎宁	0.06	0.05	0.04	0.07	0.05	0.65	0.10	0.40	—	

(3) 扩展剂中加入不同量酸或碱对生物碱及其盐的影响: 结果见表 4 II。

综合表 3、表 4 可见,扩展剂中加入 0.1% 酸或碱对氧化铝的活度无影响时,则对生物碱的 R_f 值无影响,所以同一扩展剂的酸碱性改变时,对生物碱的 R_f 值无影响(见表 3、表 4 I);当扩展剂中加入较多的酸或碱,因而增强溶剂的洗脱能力或降低氧化铝的活度时,则生物碱的 R_f 值加大(见表 4 II)。

参 考 文 献

- [1] Heřmánek, S., Schwarz, V. und Čekan, Z.: Methoden zur Trennung von Naturstoffen. IV. Über die Chromatographie einiger Organischer Verbindungen auf dünner Aluminiumoxydschicht, *Pharmazie*, 1961, 16, 566—569.
- [2] Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie, *Arch. Pharm.*, 1959, 292, 411—416.
- [3] Waldi, D., Schnackerz, K. und Munter, F.: Eine systematische Analyse von Alkaloiden auf Dünnschichtplatten, *J. Chromatog.*, 1961, 6, 61—73.

THIN LAYER CHROMATOGRAPHY OF ALKALOIDS

SHA SHIH-YEN AND CHANG YU-CHUNG

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences)

ABSTRACT

Twenty alkaloids have been studied by thin layer chromatography on non-bound aluminium oxide plate. With ether-methanol (98:2) as solvent, members of the same alkaloid group, such as Belladonna, Strychnos, Coptis, Opium, and Tea alkaloids were separated from one another, while Chinchona alkaloids were not.

The factors (pH of aluminium oxide and solvents) which influence the separation have been investigated.

www.cnki.net