

## 丽江乌头中的一个新二萜生物碱

陈泗英 邱林刚\*

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

**摘要** 从丽江乌头根中分离、鉴定了三个二萜生物碱成分, 其中碱 I、碱 II 分别为已知成分阿克诺辛 (aconosine) 和啞拉碱 (dolaconine); 碱 III 为一新的  $C_{18}$ -型二萜生物碱, 从 MS、IR、 $^1H$  NMR、 $^{13}C$  NMR 等光谱数据推定了其结构, 并命名为丽日碱甲 (liconosine A)。

**关键词** 乌头属; 丽江乌头; 二萜生物碱; 丽日碱甲

丽江乌头 (*Aconitum forrestii* Stapf) 为毛茛科乌头属植物, 在丽江不同地区采集到的该种植物样品所含化学成分各不相同<sup>[1-5]</sup>。本实验所用植物样品是采自云南省丽江玉龙丽日各下台 (与上台海拔相差 300 公尺), 从其根中共分到三个二萜生物碱, 经 MS、IR、 $^1H$  NMR、 $^{13}C$  NMR 的解析及与标准样品的对照, 将碱 I、碱 II 分别鉴定为阿克诺辛 (aconosine) 和啞拉碱 (dolaconine)。本文主要报道碱 III (3) 的光谱数据及结构推导。

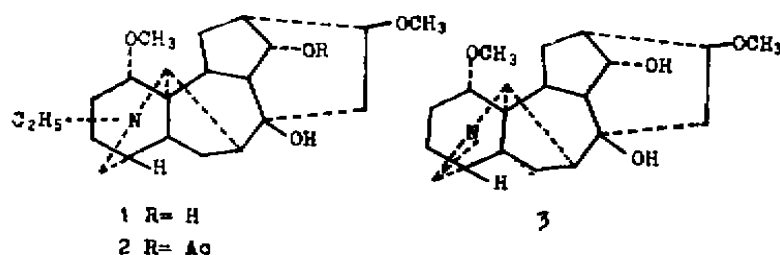
碱 III 为无色针状结晶, mp 240—242℃。根据质谱及元素分析确定其分子式为  $C_{20}H_{28}NO_4$ 。MS ( $m/z$ ): 347 ( $M^+$ , 28)、332 ( $M^+-15$ , 6)、317 ( $M^+-30$ , 100)、316 ( $M^+-31$ , 60)。IR ( $cm^{-1}$ ): 3500 (OH)、1650 (N=C)。 $^1H$  NMR ( $\delta$ ): 3.26、3.36 (各 3H, s,  $2 \times OCH_3$ )、4.1 (1H, b. s,  $C_{17}-H$ )、4.2 (1H, t,  $J = 5$  Hz,  $C_{14}-\beta H$ )、7.5 (1H, b. s,  $C_{16}-H$ )。 $^{13}C$  NMR 数据见表 1。故碱 III 应有示性式  $C_{18}H_{21}N(OCH_3)_2(OH)_2$ , 为  $C_{18}$ -型氮去烷基二萜生物碱。

质谱中  $M^+-15$  的碎片离子峰很弱, 而具有很强的  $M^+-31$  的碎片峰, 表明  $C_1$  为  $\alpha$ -甲氧基取代<sup>[6]</sup>, 氢谱中在  $\delta$  0.8 左右未显示  $C_{18}$  特征的叔甲基氢讯号, 又无  $C_{18}$  位亚甲基质子的 AB 系统吸收峰, 且碳谱中无低场的三重峰, 因此碱 III 为  $C_{18}$ -型二萜生物碱。 $\delta$  4.0 左右无  $C_6$  甲氧基取代时相应的偕质子讯号, 以及根据生源关系将另一甲氧基指定在  $C_{18}$   $\beta$  取代。至于两个羟基的位置, 根据氢谱中有  $C_{14}$   $\alpha$ -羟基取代时的偕质子讯号 ( $\delta$  4.2, 1H, t,  $J = 5$  Hz) 以及几乎所有的该类生物碱具  $C_8$  含氧取代<sup>[7]</sup>, 故二个羟基分别指定在  $C_{14}$  和  $C_8$  位, 这点由碳谱  $\delta$  75.0 (d) 和 72.0 (s) 的  $^{13}C$  讯号与阿克诺辛比较也得到了证明。又从红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱知道该化合物的氮是去烷基并

1988-07-04 收稿

\* 西藏生物所进修生

与C<sub>17</sub>或C<sub>18</sub>形成了碳氮双键；核磁共振氢谱示C<sub>18</sub>-H δ值为7.5 (1H, b.s)，由于C<sub>18</sub>-H与C<sub>4</sub>-H的偶合常数很小，而且还与C<sub>17</sub>-H有远程偶合，所以示宽的单峰；C<sub>17</sub>-H的化学位移为4.1 (1H, b.s)，由于C<sub>17</sub>-H与C<sub>7</sub>-H的双面夹角接近90°，所以与C<sub>18</sub>-H同样的原因，C<sub>17</sub>-H也显示宽的单峰，故只能是C<sub>18</sub>与氮形成了C=N，<sup>13</sup>C NMR中的δ 175.0 (d)的讯号也证明了这一点。C<sub>17</sub>-H因受C=N的影响，由通常的δ 3.0左右向低场位移至δ 4.1，又从<sup>13</sup>C NMR中看到，由于受该C=N各向异性效应的影响，C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>的δ值与阿克诺辛相应的碳比较分别向高场偏移约6、9、16个ppm，C<sub>4</sub>和C<sub>6</sub>分别向低场位移8和9 ppm，故碱Ⅲ推定为(3)式，并命名为丽日碱甲(liconosine A)。

表1 丽日碱甲的<sup>13</sup>C NMR化学位移Table 1 <sup>13</sup>C NMR chemical shifts of liconosine A (δ, ppm)

Carbon	aconosine	liconosine A	Carbon	aconosine	liconosine A
1	86.5	80.6(d)	12	26.3	26.9(t)
2	29.1	20.7(t)	13	45.7	43.2(d)
3	36.6	20.8(t)	14	75.6	75.0(d)
4	30.0	38.4(d)	15	39.3	38.7(t)
5	45.6	54.3(d)	16	82.3	80.9(d)
6	27.9	26.7(t)	17	63.1	60.8(d)
7	46.2	43.7(d)	19	50.4	175.0(d)
8	73.2	72.0(s)	C-1'	56.4	56.7(q)
9	47.2	45.3(d)	C-16'	56.4	56.7(q)
10	58.3	37.3(d)	N-CH <sub>2</sub>	49.6	
11	48.8	48.8(d)	CH <sub>3</sub>	13.6	

陈泗英等<sup>[1-3]</sup>从采自云南丽江玉龙丽日各上台的丽江乌头根中分得的成分有 chasmanine、talatizamine、yunaconitine、forestine、foresticine、acoforine、crassicau-line A、acoforesticine、acoforestinine、8-deacetyl-yunaconitine等，皆属C<sub>18</sub>型二萜生物碱的酯碱或胺醇，而王崇恒等<sup>[4, 5]</sup>从丽江乌头中分到的成分有 liwaconitine、

vilmorrianine C、crassicauline A、yunaconitine、chasmaconitine、aconosine、camaconine等，除 aconosine 属  $C_{18}$  型二萜生物碱外，其它皆为  $C_{19}$  型二萜生物碱；而此次研究所分到的植物成分全为  $C_{18}$  型二萜生物碱，而且碱Ⅱ的这种氮去烷基碳氮双键形式的  $C_{18}$  型二萜生物碱还属首次得自植物体中的天然产物；更有趣的是在不同的海拔、地区，同种植物的成分变化如此之大，也给化学分类和化学生态学增加了新的内容。

## 实 验 部 分

本实验所用植物样品采自云南省丽江玉龙丽日各下台。熔点用微量熔点仪测定，未校正。核磁共振谱用 Bruker WH-90 脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定，以  $CDCl_3$  为溶剂，TMS 为内标；红外光谱用 IR-450 型分光光度计（KBr 压片）测定。质谱用 Finnigan-4510 型质谱仪测定，采用 20 eV 的电子轰击电离源。薄层层析采用硅胶 G 硬板，展开剂：（1）环己烷-二乙胺（4：1），（2）氯仿-甲醇-丙酮（4：1：1），改良碘化铋钾试剂显色。

### 生物碱的提取分离

丽江乌头根粉 6970 克，用 85% 乙醇室温浸泡三次，每次浸泡三天，减压蒸去乙醇，所得浸膏用 2%  $H_2SO_4$  溶液提取，合并酸水液，再用氨水碱化并用氯仿萃取，蒸去氯仿，得总生物碱 41.5 克。

总碱用 750 克硅胶（200—300 目，上海五四化学试剂厂生产）上柱，用石油醚—丙酮梯度洗脱（从 9：1 开始），每份收集约 200 ml，5—12 份得碱 I（8.9 克），3—4 份（约 10.6 克）经氧化铝柱层析，用石油醚—乙酸乙酯（10：1）洗脱，得碱 I 7.7 克和碱 II 2.4 克。28—105 份由制备薄层层析得碱 III（微量）。

### 碱 I 的鉴定

碱 I 为无色柱状结晶，mp 147℃（丙酮）。分子式  $C_{22}H_{35}NO_4$ 。其质谱、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱与已知样品阿克诺辛（aconosine）一致〔8〕，二者的薄层层析 Rf 值一致。

### 碱 II 的鉴定

碱 II 为无色簇状结晶，mp 43—45℃。分子式  $C_{24}H_{37}NO_5$ 。其质谱、核磁共振氢谱与已知生物碱啞拉碱（dolaconine）一致〔8〕，二者的薄层层析 Rf 值相同，混合熔点不下降。

### 碱 III 的鉴定

碱 III 为无色针状结晶，mp 240—242℃（甲醇、丙酮）。分子式  $C_{20}H_{29}NO_4$ ，元素分析（%）：C 68.94，H 8.49，N 3.77；计算值：C 69.13，H 8.49，N 4.03。MS (m/z)：347 ( $M^+$ , 28)、332 ( $M^+-15$ , 6)、317 ( $M^+-30$ , 100)。IR ( $cm^{-1}$ )：3500 (OH)、1650 (N=C)。 $^1H$  NMR ( $\delta$ , ppm)：3.26、3.36 (各 3H, s,  $2 \times OCH_3$ )，4.1 (1H, br. s,  $C_{17}-H$ )、4.2 (1H, t,  $J=5Hz$ ,  $C_{14}-\beta H$ )、7.5 (1H, br. s,  $C_{19}-H$ )。 $^{13}C$  NMR 见表 1。

**致谢** 本文中的红外、质谱、核磁共振谱、元素分析皆由本室仪器组测定；植物标本由王文采先生鉴定；样品由本所吕正伟采集。

### 参 考 文 献

- 1 Pelletier S W, Joshi B S, Chen Siying et al. *J Nat Prod* 1984; 47(8), 474—477
- 2 Pelletier S W, Joshi B S, Glinski J A, *Heterocycles* 1987; 25, 365—376
- 3 陈泗英, 刘玉青. 云南植物研究 1984; 6(3), 338—340
- 4 王崇恒, 陈迪华, 宋维良. 中草药 1983; 14(1), 5—7
- 5 Wang Chongheng, Chen Dihua, Sung Weiliang. *Planta Med* 1983; 48, 55
- 6 Yunusov M S, Rashikez Ya V, Telnov V A, Yunusov S Yu. *Khim Priro Soedin* 1969; 6, 515—519
- 7 王峰鹏. 药学学报 1981; 16, 943
- 8 罗士德, 陈维新. 化学学报 1981; 39(8), 808—810

## A NEW DITERPENOID ALKALOID FROM ACONITUM FORRESTII

Chen Siying, Qiu Lingang

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

**Abstract** Three  $C_{18}$ -diterpenoid alkaloids were isolated from *Aconitum forrestii* Stapf collected in Lijiang area, Yunnan province, at the altitude of 3200 m, two known alkaloids, aconosine (1), dolaconitine (2), and one new alkaloid, liconosine A (3), whose structures were determined based on spectroscopic evidence.

It is interesting to note that liconosine A (3), whose structure feature is dealkylated and with  $N=C$  double bond, appears to be unique in the  $C_{18}$ -diterpenoid alkaloids. More than interesting is that the chemical components of this plant is different according to its growing altitude. The once studied *Aconitum forrestii* Stapf collected in Lijiang area, Yunnan province, at the altitude of 3500 m, contained thirteen  $C_{18}$ -diterpenoid alkaloids, which indicates that difference in plant growing altitude leads to different chemical types. Since  $C_{18}$ -diterpenoid alkaloids are more evolved than  $C_{18}$ -type, the above result will possibly be significant for chemical ecology.

**Key words** *Aconitum*, *A. forrestii*, Diterpenoid alkaloid, Liconosine A