

秤钩风中的生物碱成分

王恩军^{1,2}, 马云保¹, 张雪梅¹, 江志勇¹, 陈纪军^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南昆明 650204;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

[摘要] 目的: 对防己科秤钩风属植物秤钩风 *Diploclisia affinis* 干燥的藤茎进行化学成分研究。方法: 秤钩风的干燥藤茎用 90% 乙醇冷浸提取, 所得浸膏用水混悬, 然后用 5% HCl 溶液调整 pH 2, 依次用石油醚, 氯仿萃取后, 将酸水溶液用 10% 氨水调整 pH 9。对该碱水溶液用氯仿萃取, 即得总碱部分。对总碱采用各种柱色谱进行分离纯化, 分离得到的化合物通过波谱数据分析进行结构鉴定。结果: 从总碱中分离得到 5 个生物碱, 分别鉴定为: 瑞枯灵 (reticuline, 1), N 降苜蓿碱 (asimilobine, 2), acutumine (3), 2, 3-二羟基-9, 10-二甲氧基四氢原小檗碱 (dihydroxyprotuberberine, 4), 千金藤啶碱 (stepholidine, 5)。结论: 所有化合物均为首次从该种中分离得到。

[关键词] 秤钩风; 防己科; 异喹啉生物碱

[中图分类号] R 284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-5302(2008)21-2503-03

秤钩风 *Diploclisia affinis* (Oliv.) Diels 为防己科 Menispermaceae 秤钩风属植物秤钩风的木质藤本, 生于林缘或灌丛中, 主要分布在我国长江流域及其以南各省区。根和老茎入药, 能祛风湿, 有活血, 利尿的功效^[1]。其化学成分未见报道。作者对秤钩风进行化学成分研究, 从中分离到了 5 个化合物, 均为首次从该种中分离得到。

1 仪器与试剂

XRC-1 型显微熔点仪, 四川大学科学仪器厂, 温度未校正; VG Auto Spec-3000 型质谱仪; Bruker AM-400 和 DRX-500 型核磁共振仪, TMS 为内标。柱色谱硅胶 (200~300 目) 及薄层色谱硅胶 GF254 均为青岛美高化工有限公司生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。秤钩风藤茎于 2005 年 9 月采自云南省西双版纳, 经中国科学院西双版纳植物园崔景云高级工程师鉴定为小檗科秤钩风属植物秤钩风 *D. affinis*, 标本存放于昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室 (050911)。

2 提取与分离

秤钩风的干燥藤茎 14 kg 粉碎后, 用 10 倍量 90% 乙醇冷浸提取 3 次, 每次 1 d 回收溶剂得浸膏

3.0 kg。所得浸膏用水溶解, 然后用 5% HCl 溶液调整水溶液的 pH 2。依次用石油醚, 氯仿萃取后, 将酸水溶液用 10% 氨水调整 pH 9。对该碱水溶液用氯仿萃取得总生物碱部分 (5.5 g)。总生物碱部分 (5.5 g) 经硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇 (100:0, 98:2, 95:5, 90:10, 85:15) 梯度洗脱, 经 TLC 检查后合并得到 7 个组分 (Fr 1~Fr 7)。Fr 3 (310 mg) 经硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇-氨水 (98:2:0.1, 95:5:0.25) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 Fr 3.1~3.4。Fr 3.2 组分反复经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 (甲醇) 得到化合物 5 (5 mg)。Fr 3.3 组分经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 (甲醇) 得到化合物 3 (4 mg), 4 (2 mg)。Fr 5 (1.63 g) 经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇-氨水, 97:3:0.15) 得到 5 个组分, Fr 5.4 (320 mg) 组分经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 (甲醇) 得到化合物 2 (12 mg), Fr 5.5 (450 mg) 经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 (甲醇) 反复纯化得到化合物 1 (11 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色无定形粉末, mp 205~206 °C, ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 6.79 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-2), 6.77 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.61 (1H, dd, J = 1.1, 8.2 Hz, H-6), 6.56 (1H, s, H-5), 6.41 (1H, s, H-8), 3.88 (3H, s, 6-OMe), 3.87 (3H, s, 4-OMe), 3.71 (1H, t, J = 6.2 Hz, H-1), 3.21~3.19 (1H, m, H-3a), 3.06 (1H, dd, J = 14.1, 6.1 Hz, H-

· 2503 ·

[收稿日期] 2008-04-16

[通讯作者] *陈纪军, Tel: (0871) 5223265, Fax: (0871) 5223265, E-mail: chenjj@mail.kib.ac.cn

1aA), 2.84 ~ 2.77 (3H, m, H-1aB, 3B, 4A), 2.62 ~ 2.59 (1H, m, H-4B), 2.49 (3H, s, NMe); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): 64.5 (C-1), 40.9 (C-1a), 46.7 (C-3), 24.9 (C-4), 125.1 (C-4a), 110.4 (C-5), 145.3 (C-6), 145.0 (C-7), 110.5 (C-8), 133.1 (C-8a), 130.1 (C-1), 115.6 (C-2), 143.3 (C-3), 145.1 (C-4), 113.7 (C-5), 120.8 (C-6), 55.9 (6-OMe), 55.8 (4-OMe), 42.4 (NMe)。以上波谱数据与文献 [2] 报道的瑞枯灵一致。

化合物 2 褐色无定形粉末, EIMS *m/z*(%) 266[M - 1]⁻ (100), 251 (27), 236 (15); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8.31 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-11), 7.36 ~ 7.25 (3H, m, H-8, 9, 10), 6.75 (1H, s, H-3), 3.89 (1H, dd, *J* = 4.4, 9.7 Hz, H-6a), 3.62 (3H, s, 1-OMe), 3.42 (1H, dd, *J* = 6.5, 13.5 Hz, H-7A), 3.05 ~ 2.71 (5H, m, H-4, 5, 7B); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): 142.9 (C-1), 125.4 (C-1a), 129.7 (C-1b), 148.4 (C-2), 114.6 (C-3), 127.9 (C-3a), 28.6 (C-4), 43.0 (C-5), 53.5 (C-6a), 37.0 (C-7), 135.9 (C-7a), 127.2 (C-8), 127.3 (C-9), 127.6 (C-10), 128.0 (C-11), 131.8 (C-11a), 60.4 (1-OMe)。以上波谱数据与文献 [2] 报道的 N-降荷叶碱一致。

化合物 3 无定形粉末, mp 210 ~ 212 °C, EIMS *m/z*(%) 399 (2), 397 (8), 362 (22), 334 (8), 209 (100), 208 (19), 166 (44), 150 (25), 149 (38); ¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz): 5.59 (1H, s, H-3), 5.02 (1H, s, H-1), 4.01 (3H, s, 19-OMe), 3.77 (3H, s, 18-OMe), 3.70 (3H, s, 17-OMe), 3.13 (1H, dd, *J* = 12.3, 12.3 Hz, H-9a), 3.04 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-5a), 2.66 ~ 2.61 (3H, m, H-9b, 14a, 15a), 2.52 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-5b), 2.42 (1H, m, H-15b), 2.37 (3H, s, 16-NMe), 1.62 (1H, m, H-14b); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz): 70.7 (C-1), 189.1 (C-2), 105.6 (C-3), 201.5 (C-4), 47.3 (C-5), 193.0 (C-6), 139.0 (C-7), 159.8 (C-8), 41.5 (C-9), 57.9 (C-10), 68.4 (C-11), 53.3 (C-12), 73.0 (C-13), 38.6 (C-14), 51.7 (C-15), 58.9 (C-17), 60.2 (C-18), 60.5 (C-19), 36.4 (NMe)。以上波谱数据与文献 [3] 报道的 acutumine 一致。

化合物 4 无定形粉末, EIMS *m/z*(%) 327 [M]⁺ (100), 296 (19), 178 (74), 149 (18); ¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz): 7.16 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-

12), 7.06 (1H, s, H-1), 7.04 (1H, s, H-4), 6.96 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-11), 4.46 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8A), 3.95 (3H, s, 3-OMe), 3.82 (3H, s, 2-OMe), 3.68 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8b), 3.61 (1H, dd, *J* = 3.3, 11.0 Hz, H-14), 3.51 (1H, dd, *J* = 3.3, 15.6 Hz, H-13a), 3.06 (1H, dd, *J* = 11.0, 15.6 Hz, H-13b), 3.18-3.12 (2H, m, H-5a, 6a), 2.62-2.57 (2H, m, H-5b, 6B); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz): 116.1 (C-1), 146.7 (C-2), 147.5 (C-3), 116.4 (C-4), 128.1 (C-4a), 29.5 (C-5), 52.1 (C-6), 54.8 (C-8), 127.1 (C-8a), 149.7 (C-9), 145.2 (C-10), 110.3 (C-11), 124.7 (C-12), 129.5 (C-12a), 37.2 (C-13), 60.2 (C-14), 129.6 (C-14a), 59.8 (9-OMe), 56.3 (10-OMe)。以上波谱数据与文献 [4-6] 一致, 鉴定为 2,3-二羟基-9,10-二甲氧基四氢原小檗碱。

化合物 5 无定形粉末, EIMS *m/z*(%) 327 [M]⁺ (100), 312 (6), 296 (11), 178 (48), 135 (10); ¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz): 7.26 (1H, s, H-1), 7.13 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-11), 6.91 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-12), 6.77 (1H, s, H-4), 4.45 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8A), 3.94 (3H, s, 3-OMe), 3.75 (3H, s, 9-OMe), 3.64 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8B), 3.56 (1H, dd, *J* = 3.6, 11.3 Hz, H-14), 3.37 (1H, dd, *J* = 3.6, 15.6 Hz, H-13A), 3.00 (1H, dd, *J* = 11.3, 15.6 Hz, H-13B), 3.25 ~ 3.14 (2H, m, H-5A, 6A), 2.67 ~ 2.55 (2H, m, H-5B, 6B); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz): 113.9 (C-1), 146.6 (C-2), 147.2 (C-3), 112.3 (C-4), 125.7 (C-4a), 29.6 (C-5), 52.2 (C-6), 54.8 (C-8), 129.5 (C-8a), 144.9 (C-9), 149.1 (C-10), 116.1 (C-11), 124.8 (C-12), 127.0 (C-12a), 37.1 (C-13), 59.8 (C-14), 131.4 (C-14a), 59.9 (9-OMe), 55.9 (3-OMe)。以上数据与文献 [7-8] 对照, 鉴定为千金藤啶碱 (stepholidine)。

[参考文献]

- [1] 中国科学院华南植物研究所. 广东植物志. 第 1 卷 [M]. 广州: 广东科技出版社, 1987: 36.
- [2] 王洪燕, 周先礼, 黄 帅, 等. 凹叶厚朴中生物碱成分的研究 [J]. 华西药学杂志, 2007, 22 (1): 30.
- [3] Sugimoto Y, Babiker H A A, Saisho T, et al. Chlorinated alkaloids in *Menispermum dauricum* DC. root culture [J]. J Org Chem, 2001, 66 (10): 3299.
- [4] 郭幼莹, 林连波, 申 静. 海南青牛胆化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1998, 33 (5): 350.

- [5] Rothera M A, Wehrli S, Cook J M. The isolation and characterization of a new tetrahydropyrotberberine alkaloid from *Corydalis clarkii*[J]. J Nat Prod, 1985, 48 (5): 802.
- [6] Hanaoka M, Nagami K, Hirai Y, et al. Chemical transformation of pyrotberberine. A novel synthesis of (±)-fumarcine and a formal synthesis of (±)-apinigenine [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33 (6): 2273.
- [7] Lu S T, Wu Y C, Leou S P. Alkaloids of Formosan *Fissistigma* and *Goniothalamus* species[J]. Phytochemistry, 1985, 24 (8): 1829.
- [8] Oger J M, Fardeau A, Richomme P, et al. Novel isoquinoline alkaloids from Bolivian *laumceae: Aniba canelilla* H. B. K [J]. Can J Chem, 1993, 71 (8): 1128.

Five alkaloids from vine stems of *Diploclisia affinis*

WANG En-jun^{1,2}, MA Yun-bao¹, ZHANG Xue-mei¹, JIANG Zhi-yong¹, CHEN Ji-jun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

[Abstract] Objective: To study alkaloid constituents of *Diploclisia affinis*. **Method:** The air-dried vine stems of *D. affinis* were extracted with 90% EtOH three times at room temperature. The EtOH extract was suspended in H₂O and adjusted to pH 2 with 5% HCl solution. After extracted with petroleum ether and CHCl₃ successively, the aqueous fraction was adjusted to pH 9 with 10% NH₃ · H₂O and extracted with CHCl₃ again to afford the total alkaloids fraction. The compounds were isolated through column chromatography from the total alkaloids fraction. Their structures were determined on the basis of spectral analysis (MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR). **Result:** Five alkaloids were identified as reticuline (1), asimilobine (2), acutumine (3), dihydroxyprotoberberine (4), stepholidine (5), were isolated from the vine stems of *D. affinis*. **Conclusion:** All the compounds were obtained from *D. affinis* for the first time.

[Key words] *Diploclisia affinis*; Menispermaceae; isoquinoline alkaloids

[责任编辑 王亚君]

蓝玉簪龙胆中苷类成分的研究

杨红澎^{1,2}, 确生³, 吴锡冬², 师彦平^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 天津农学院 农学系, 天津 300384;
3. 青海师范大学 化学系, 青海 西宁 810008)

[摘要] 目的: 研究蓝玉簪龙胆 *Gentiana veitchionum* 乙醇提取物中的苷类成分。方法: 通过色谱技术进行分离, 利用质谱、核磁共振等波谱技术鉴定化合物的结构。结果: 从蓝玉簪龙胆的花中分离得到 5 个苷类成分, 分别鉴定为落干酸 (1), 龙胆苦苷 (2), 异荭草素 3 甲基醚 (3), 异牡荆苷 (4), 异荭草素 (5)。结论: 化合物 1~5 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 蓝玉簪龙胆; 龙胆科; 苷类成分

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2008)21-2505-03

[收稿日期] 2008-01-19

[基金项目] 中国科学院知识创新工程“重要方向性”项目 (KGCX2-SW-213); 天津农学院科学研究发展基金 (2006A004)

[通讯作者] *师彦平, Tel: (0931) 4968208, E-mail: shiyp@lzb.ac.cn