

99-100

28

## 丽江乌头中生物碱的研究

R914.1

张荣平<sup>1</sup> 陈纪军<sup>2</sup> 何晓叁<sup>3</sup> 刘光<sup>1</sup> 罗天诤<sup>3</sup>(1)昆明医学院药学系,昆明 650031;2)昆明植物研究所植物化学室,  
昆明 650204;3)云南中医学院药学系,昆明 650011)关键词 丽江乌头,和丽乌碱,去甲氧基和丽乌碱 生物碱  
中图分类号 R914-43

丽江乌头 *Aconitum forrestii* Stapf, 为毛茛科乌头属植物,分布于云南丽江等地。药性热,味辛,有毒。丽江地区长期用于风湿病镇痛。

样品用乙醇提取,适当处理后,硅胶柱层析,先后分离出五个生物碱单体,经过理化性质和光谱分析,鉴定为(I)和丽乌碱(forrestiline), (II)去甲氧基和丽乌碱(demethoxyforrestiline), (III)forvesaconitine, (IV)粗茎乌碱 I (crassicauline I), (V)滇乌碱(yunaconitine)。生物碱(I), (II)尚未见文献报道。

实验时红外光谱用 KBr 压片;质谱仪为 VG Auto Spec-3000 型;H-<sup>13</sup>C-NMR 分别为 400 和 100.16 MHz;薄层层析用硅胶 G 板,柱层析硅胶(200~300 目)、柱层析硅胶 H 均采用青岛海洋化工厂产品;丽江乌头系 1993 年 10 月采自云南丽江。

提取分离:丽江乌头根干品 1.2 kg 粉碎成颗粒状,用 95% 的乙醇 70~80 °C 下提取 3 次,回收乙醇得粗浸膏。浸膏用水稀释后以 4 mol/L HCl 溶液调至 pH 2。过滤,滤液用稀氨水调 pH 8~9,再用等体积氯仿萃取 3 次。氯仿液水洗一次后,回收氯仿,得浸膏 16.8 g。浸膏拌样,分别用 200~300 目硅胶和硅胶 H 进行多次柱层析,以石油醚-丙酮-二乙胺(8:1:0.1→8:4:0.1)洗脱系统进行梯度洗脱,先后得到(II), (I), (III), (IV), (V) 5 种生物碱。

鉴定:(I)和丽乌碱(forrestiline), IR:

1 705, 1 716  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}$ ); 1 504, 1 596  $\text{cm}^{-1}$  (芳香环)。Ms: 553 ( $[\text{M}^-]$ ), 521 ( $[\text{M}^+] - \text{HOMe}$ ), 418 ( $[\text{M}^-] - \text{As}$ ), 135 (大茴香酰基)。NMR 谱显示与同种植物中得到的 aconosine (VI) 化合物仅多出一个大茴香酰基和一个乙酰基。用 1% KOH 在甲醇溶液中水解,所得水解产物与 aconosine 的红外光谱和质谱一致,证明其结构为 8-acetyl-14-anisoyl-aconosine (I), 为一新化合物,命名为和丽乌碱。

(II)去甲氧基和丽乌碱(demethoxyforrestiline), IR 谱与(I)几乎没有差别。Ms 谱 523 ( $[\text{M}^-]$ ), 522, 508, 462, 466, 430, 402, 351, 313, 251, 206, 149 与(I)的质谱裂解规律完全一致,只是分子离子峰较(I)少 30, 说明(II)较化合物(I)丢失了一个甲氧基。因为这一类  $\text{C}_{19}$ -乌头碱型二萜生物碱皆存在  $\text{C}_{16}$  位甲氧基,所以唯一只可能是  $\text{C}_{16}$  甲氧基丢失,其结构应为 1-demethoxy-forrestiline, 亦为一新化合物,命名为去甲氧基和丽乌碱。

(III)forvesaconitine, 以石油醚-丙酮(4:1)析晶,为白色结晶,其 mp, UV, IR, NMR, Ms 值及分析与文献报道一致<sup>[1]</sup>。

(IV)粗茎乌碱 I (crassicauline I), 以乙醚析晶,得白色棱晶, mp 161~163 °C, Ms; IR, NMR 数据与分析符合文献报道<sup>[2]</sup>, 混合熔点不下降。

(V)滇乌碱(yunaconitine), 以石油醚-

丙酮(4:1)析晶,为白色羽状针晶。在乙醚中析晶, mp142~144 °C, 质谱 m/e 659(M<sup>+</sup>, 3.8), 644(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 31), 628(M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>, 100), 与标准品 yunaconitine 混合, 熔点不下降。IR, NMR 与文献报道一致<sup>[3]</sup>。

### 参考文献

1 王崇恒, 陈迪华, 宋维良. 丽江乌头根的化学成分. 中草药

药, 1983, 14:5

2 Wang F P, Fang Q C. Alkaloids from roots of aconitum crassicaule. Planta Med, 1981, 42: 375

3 陈润英. 滇乌碱的结构. 化学学报, 1979, 37(11): 15  
(1996-12-10 收稿)

## 咽喉部血管外皮细胞瘤 1 例报道

杨惠桃 杨一兵 谷晓鸣

(昆明医学院第一附属医院耳鼻喉科, 昆明 650032)

**关键词** 咽喉部, 血管外皮, 细胞瘤

**中图分类号** R764.1

患者男, 37岁。反复咽疼、吞咽困难半年, 于1996年8月12日入院。无呼吸困难及声音嘶哑。有时口吐鲜血及坏死组织, 咽痛以吞咽时加重。咽喉颈部CT片见: 咽后壁、下咽腔菜花状改变, 密度不均, 肿块侵犯右侧梨状隐窝及上段食道, 约4cm×3cm×3cm大小, 边缘不清。直接喉镜下见: 咽后壁近食道入口处有暗红色肿物约2cm×2cm, 表面光滑、质脆, 触之易出血伴有坏死。钳取肿物出血约100mL。患者自觉吞咽困难缓解。1周后患者又觉吞咽困难, 直接喉镜下再次见肿物与第1次术前所见相同并取出。两次取出物病检均为血管外皮瘤并细胞增生活跃。因病变范围广, 患者不能进食也不接受手术。即进行放射治疗10次, 量2000CGY, 同时用平阳霉素8mg加注射用水8mL沿咽后壁深入食道入口后壁、右侧梨状隐窝向肿瘤内注射, 每周3次, 连用4周, 共用平阳霉素量96mg。见咽后壁光滑; 咽痛及吞咽困难缓解, 能进食, 出院。

讨论: 血管外皮瘤为罕见的有潜在恶性的血管性肿瘤, 起源于毛细血管的外周细胞, 可发生在人体的任何部位, 约占血管肿瘤的1%, 其中约15%~30%发生在头颈部, 如颈部软组织、鼻腔鼻窦、喉及咽部等处<sup>[1]</sup>。血管外皮瘤复发率及转移率均较低, 鼻腔血管外皮瘤复发率及转移率分别为25%和5%; 而全身血管外皮瘤分别为12%和5%<sup>[2]</sup>。本例无转移。

### 参考文献

1 Tones T R, Cantrell R W. Hemangiopericytoma of the nasal cavity. Arch Otolaryngol Head Neck Surg. 1988, 114: 460

2 Batsakis T G, Rice D H. The pathology of head and neck. Tumors: vasoformative tumors. part 9B. Head Neck Surg. 1981, 3: 326

(1996-11-11 收稿)