

# 宣威草乌根的二萜生物碱

董锦艳

李良

(云南大学省微生物发酵工程重点实验室, 昆明 650091) (云南大学化学系, 昆明 650091)

**摘要:** 从毛茛科植物宣威草乌(*Aconitum nagarum* Stapf var. *lasiandrum* W. T. Wang)干燥块根的乙醇提取物中分离得到8个化合物, 经理化常数测定和波谱学方法确定它们的化学结构, 分别鉴定为 $\beta$ -谷甾醇(I)和7个去甲二萜生物碱: 黄草乌碱甲(II)、黄草乌碱乙(III)、黄草乌碱丁(IV)、它拉胺(V)、异它拉胺(VI)、展毛乌头宁(VII)和滇乌碱(VIII)。以上化合物均为首次从该植物中得到, 它们是乌头属化学分类学的特征性化合物。

**关键词:** 毛茛科; 宣威草乌; 去甲二萜生物碱

**中图分类号:** Q946.88; S567.23<sup>+</sup>9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2000)01-0001-03

**The norditerpenoid alkaloids from the root of *Aconitum nagarum* Stapf var. *lasiandrum* W. T. Wang in China** DONG Jin-yan (Key Laboratory of Fermentative Engineering of Industrial Microbiology, Yunnan University, Kunming 650091), LI Liang (Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091), *J. Plant Resour. & Environ.* 2000, 9(1): 1~3

**Abstract:** From the ethanol extracts of the root of *Aconitum nagarum* Stapf var. *lasiandrum* W. T. Wang (Ranunculaceae), 8 compounds were isolated. By spectroscopic evidence their chemical structures were identified as:  $\beta$ -sistosterol (I), vilmorrianine A (II), vilmorrianine B or named karakoline (III), vilmorrianine D or named sachaconitine (IV), talatizidine (V), isotalatizidine (VI), chasmanine (VII) and yunaconitine (VIII). These compounds were found in this species for the first time. They can be used as characteristic constituents for chemotaxonomy of the genus *Aconitum*.

**Key words:** Ranunculaceae; *Aconitum nagarum* Stapf var. *lasiandrum* W. T. Wang; norditerpenoid alkaloids

宣威草乌(*Aconitum nagarum* Stapf var. *lasiandrum* W. T. Wang)系毛茛科乌头属植物, 主要生长于云南省宣威县富含腐殖质的棕色森林土, 半野生于紫色土、黑棕色油沙土、黄泥土、白沙土及石蓉土等。味辛, 性大热, 有毒。民间药用取其根部, 具镇痛、祛寒湿等功效, 用于治疗虚脱、汗出、四肢厥冷、胃腹冷痛、呕吐、泄泻、风寒湿痹、肾虚水肿以及跌打损伤等症。陈泗英等从宣威乌头(即宣威草乌)根中分到 songorine、neoline、14-acetylneoline、aconifine、aconitine、deoxyaconitine、denudatine、songoramine、virescenine 和 flavaconitine 等 10 个生物碱<sup>[1]</sup>。本文报道宣威草乌根乙醇提取物的分离鉴定, 旨在探讨宣威草乌块根的药用有效成分, 为开发利用该植物资源提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

熔点用 XLC-1 型显微熔点测定仪测定, 未校正; 红外光谱用岛津(Shimadzu) IR-408 型仪测定, KBr 压片;<sup>13</sup>C NMR 和<sup>1</sup>H NMR 在 Bruker-AM-400 超导核磁共振仪上测定, 以 TMS 为内标, CDCl<sub>3</sub> 作溶剂; EIMS 用 VG-Autospec-3000 质谱仪测定, EI, 70 eV。

柱层析用青岛海洋化工厂硅胶(100~200 目和 300~400 目), 薄层层析用青岛海洋化工厂高效板 GF<sub>254</sub>, 改良碘化铋钾试剂显色。所用试剂均为分析纯。

实验样品于 1994 年 8 月采自云南省宣威地区, 由胡志浩教授鉴定。

### 1.2 提取分离

宣威草乌干燥块根 10 kg, 以 95% 乙醇浸提至

收稿日期: 1999-06-11

作者简介: 董锦艳, 女, 1972 年 12 月生, 硕士, 研究实习员, 主要从事微生物代谢产物和药用植物的研究。

无生物碱检出时(TLC检测),回收乙醇,得浓缩液3 300 mL。在浓缩液中加入5%的盐酸溶液至pH=3,用氯仿萃取数次。然后,加浓氨水至pH=11,再用氯仿萃取至水溶液中无生物碱时(TLC检测),回收氯仿,真空浓缩,得碱性氯仿提取物120 g。总碱120 g上硅胶柱,用石油醚/乙醚(5/1)、石油醚/乙酸乙酯(5/1)、氯仿/甲醇(100/3)溶剂(均加3%~5%三乙胺)依次梯度洗脱,得到五部分。第二、三、五部分经重结晶处理,分别得晶体(II)、(III)和(V)。第一部分经硅胶柱反复层析得结晶(I)、(IV)和(VII)。第四部分经硅胶柱反复层析得结晶(VI)和(VIII)。

### 1.3 鉴定

化合物 I ( $\beta$ -谷甾醇) 白色鳞片状结晶(乙醇),熔点136~138 $^{\circ}$ C,  $C_{29}H_{50}O$ , Liebermann-Burchard氏反应阳性,  $IR_{\nu_{\max}}^{KBr}(cm^{-1})$ : 3440, 2700, 1400, 1380, 1050。

EIMS  $m/z(\%)$ : 414( $M^+$ , 84), 399(33), 396(87), 381(41), 329(37), 303(48), 273(38), 271(27), 255(100), 231(33), 229(22), 213(71)。

化合物 II (黄草乌碱甲) 白色粉末(丙酮),熔点182~184 $^{\circ}$ C,  $C_{35}H_{49}NO_{10}$ ,  $IR_{\nu_{\max}}^{KBr}(cm^{-1})$ : 3500, 2950, 1720, 1705, 1610, 1512, 1450, 1375, 1320, 1255, 1222, 1165, 1100, 1030, 850, 770, 700。

EIMS  $m/z(\%)$ : 643( $M^+$ , 4), 628( $M^+-CH_3$ , 5), 612( $M^+-OCH_3$ , 100), 594( $M^+-OCH_3-H_2O$ , 4), 583( $M^+-HOAc$ , 23), 568( $M^+-HOAc-CH_3$ , 10), 552( $M^+-HOAc-OCH_3$ , 12), 448(5), 432(8), 400(5), 266(9), 152(7), 135(76), 58(7)。

$^1H$ NMR( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  1.00(3H, t, J=7 Hz, NEt), 1.33(3H, s,  $COCH_3$ ), 2.03(1H, d, J=6.5 Hz, H-5), 2.17(1H, m, H-2 $\alpha$ ), 2.37(1H, m, H-2 $\beta$ ), 2.45(1H, m, H-9), 3.06(1H, t, H-1 $\beta$ ), 3.57(1H, d, J=8.9 Hz, H-18 $\beta$ ), 3.70(1H, m, H-3 $\beta$ ), 4.03(1H, d, J=6.5 Hz, H-6 $\beta$ ), 4.95(1H, t, J=5 Hz, H-14 $\beta$ ), 3.30, 3.21, 3.17, 3.14(各3H, s,  $4 \times OCH_3$ ), 7.92, 6.83(各2H, d, J=9 Hz, Ar-H), 3.77(3H, s);  $^{13}C$ NMR见表1。与文献[2]报道一致。

化合物 III (黄草乌碱乙) 棱状结晶(丙酮),熔点180~182 $^{\circ}$ C,  $C_{22}H_{35}NO_4$ ,  $IR_{\nu_{\max}}^{KBr}(cm^{-1})$ : 3518,

3250, 2950, 1500, 1465, 1388, 1370, 1300, 1270, 1220, 1170, 1150, 1100, 1050, 990, 980。

EIMS  $m/z(\%)$ : 377( $M^+$ , 52), 360( $M^+-OH$ , 100), 344(50), 334(10), 321(14), 306(23), 207(7), 148(11), 131(7), 122(13), 105(10), 91(19), 71(20), 58(47)。

$^1H$ NMR( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  0.80(3H, s,  $4-CH_3$ ), 1.04(3H, t, J=7 Hz, NEt), 2.68(1H, s, H-17), 3.30(1H, dd, J=8.4, 4.0 Hz, H-16 $\alpha$ ), 3.64(1H, m, H-1 $\beta$ ), 4.14(1H, t, J=6 Hz, H-14 $\beta$ );  $^{13}C$ NMR见表1。与文献[3]报道一致。

表1 化合物II~V的碳谱  
Table 1  $^{13}C$ NMR for compounds II~V

C	II	III	IV	V	VI	VII
1	83.48	72.38	86.48	68.57	72.23	86.13
2	33.44	29.60	26.22	27.54	28.58	25.94
3	71.48	31.29	37.84	30.32	29.62	35.22
4	43.05	32.78	34.50	38.40	37.25	39.41
5	46.95	44.99	50.79	39.61	41.66	48.67
6	82.28	25.04	25.08	24.69	24.82	82.36
7	44.71	46.57	45.72	41.31	45.15	52.66
8	85.74	74.11	72.87	74.07	74.16	72.50
9	48.54	46.57	46.95	46.57	46.62	50.41
10	43.60	39.96	37.67	44.46	44.00	38.00
11	50.35	48.72	48.86	49.34	48.56	50.25
12	28.31	29.60	27.71	28.89	26.75	28.36
13	37.98	44.00	45.72	39.34	40.04	45.62
14	76.89	75.68	75.51	75.64	75.71	75.56
15	39.06	42.15	38.46	41.58	42.21	39.41
16	82.66	81.98	82.61	82.44	82.03	82.09
17	61.19	63.16	62.27	63.72	63.84	62.48
18	75.21	27.42	26.21	79.38	78.98	80.75
19	48.54	60.15	56.80	53.17	56.48	53.83
N-CH <sub>2</sub>	47.48	48.23	49.26	48.88	48.37	49.22
CH <sub>3</sub>	13.16	12.95	13.53	13.60	12.91	13.66
1-Ome	55.28		56.32			56.33
6-Ome	57.70					57.23
16-Ome	55.47	56.18	56.32	56.21	56.19	56.01
18-Ome	58.97			59.38	59.30	59.16
8-CO	169.53					
CH <sub>3</sub>	21.61					
14-CO	165.84					
1'	122.81					
2', 6'	131.56					
3', 5'	113.61					
4'	163.29					
4' Ome	56.42					

化合物 IV (黄草乌碱丁) 无色针状结晶(丙酮),  $C_{23}H_{37}NO_4$ , 熔点113~114 $^{\circ}$ C。  $IR_{\nu_{\max}}^{KBr}(cm^{-1})$ :

3500, 3300, 1500, 1455, 1370, 1220, 1160, 1120, 1090, 1025。

EIMS  $m/z$  (%): 391( $M^+$ , 4), 361( $M^+ - OCH_3 + 1$ , 26), 360( $M^+ - OCH_3$ , 100), 344( $M^+ - OCH_3 - CH_3$ , 4), 342(5), 58(7)。

$^1H$ NMR( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  0.71(3H, s, 4- $CH_3$ ), 1.00(3H, t,  $J=7$  Hz, NEt), 3.03(1H, m, H-1 $\beta$ ), 3.36(1H, m, H-16 $\alpha$ ), 4.07(1H, t,  $J=5$  Hz,);  $^{13}C$ NMR 见表1。与文献[4]报道一致。

化合物V(它拉胺) 方晶(甲醇), 熔点 213~215 $^{\circ}C$ ,  $C_{23}H_{37}NO_5$ ,  $IR_{\max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3450, 2800, 1120, 1090, 960。

EIMS  $m/z$  (%): 407( $M^+$ , 74), 392( $M^+ - CH_3$ , 100), 390( $M^+ - OH$ , 74), 374(12), 360(11), 344(14), 236(13), 128(7), 105(6), 91(22), 79(9), 71(11), 58(32)。

$^1H$ NMR( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  0.95(3H, t,  $J=7$  Hz, NEt), 2.95, 3.03(各1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-18 $\alpha$ , 18 $\beta$ ), 3.24, 3.28(各3H, s,  $2 \times OCH_3$ ), 3.83(1H, m, H-1 $\beta$ ), 4.17(1H, t,  $J=5$  Hz, H-14 $\beta$ )。  $^{13}C$ NMR 见表1。与文献[5]报道一致。

化合物VI(异它拉胺) 棱状晶体(二氯甲烷), 熔点 116~117 $^{\circ}C$ ,  $C_{23}H_{37}NO_5$ ,  $IR_{\max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3500, 3280, 2900, 1630, 1500, 1450, 1400, 1360, 1290, 1245, 1205, 1165, 1150, 1100, 980, 950, 930, 880, 750。

EIMS  $m/z$  (%): 407( $M^+$ , 86), 392( $M^+ - CH_3$ , 78), 390( $M^+ - OH$ , 58), 375( $M^+ - CH_3 - OH$ , 82), 358(40), 349(20), 320(46), 131(17), 123(26), 108(17), 91(43), 79(21), 71(43), 58(100)。

$^1H$ NMR( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  1.03(3H, t,  $J=7$  Hz, NEt), 2.12(1H, t, H-9), 2.70(1H, s, H-17), 3.29(1H, m, H-16), 3.25, 3.27(各3H, s,  $2 \times OCH_3$ ), 3.65(1H, s, H-1 $\beta$ ), 4.13(1H, t,  $J=5$

Hz, H-14 $\beta$ );  $^{13}C$ NMR 见表1。与文献[6]报道一致。

化合物VII(展毛乌头宁) 无色针状结晶(正己烷), 熔点 84~85 $^{\circ}C$ ,  $IR_{\max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3400, 2900, 1450, 1380, 1289, 1160, 1100, 850。

EIMS  $m/z$ : 451( $M^+$ , 3), 420( $M^+ - OCH_3$ , 100), 58(5)。

$^1H$ NMR:  $\delta$  1.01(3H, t,  $J=7$  Hz,  $NCH_2CH_3$ ), 2.95(1H, m, H-1), 3.07(1H, s, H-17), 3.18, 3.25, 3.26 和 3.29(各3H, s, OMe), 3.34, 3.66(各1H, d,  $J=8.4$  Hz, H<sub>2</sub>-18), 4.14(1H, d,  $J=6.5$  Hz, H-6 $\beta$ ), 4.06(1H, t,  $J=5$  Hz, H-14 $\beta$ );  $^{13}C$ NMR 见表1。与文献[7]报道一致。

化合物VIII 白色方晶(乙醚), 熔点 143~144 $^{\circ}C$ ,  $C_{35}H_{49}NO_{11}$ 。其质谱、红外光谱、核磁共振氢谱与已知样品滇乌碱(yunaconitine)一致<sup>[8]</sup>, 二者的薄层层析  $R_f$ 值一致, 混合熔点不下降。

#### 参考文献

- [1] 陈酒英, 李社花, 郝小江. 宣威乌头中的二萜生物碱及其分类意义[J]. 植物学报, 1986, 28(1): 86~90.
- [2] 丁立生, 陈维新. 天然 C19-二萜生物碱的核磁共振谱(I)[J]. 天然产物研究与开发, 1989, 1: 6~32.
- [3] Liu H M, Katz A. Norditerpenoid alkaloids from *Aconitum napellus* ssp. *neomontanum* [J]. *Planta Medica*, 1996, 62: 190~191.
- [4] 丁立生, 陈维新. 天然 C19-二萜生物碱的核磁共振谱(II)[J]. 天然产物研究与开发, 1990, 2: 42~59.
- [5] 蒋子华, 陈酒英, 周俊. 滇南草乌的化学成分研究(II)[J]. 云南植物研究, 1989, 11(4): 461~464.
- [6] Khetwal K S, Desai H K, Joshi B S, et al. Norditerpenoid alkaloids from the aerial parts of *Aconitum balfourii* Stapf [J]. *Heterocycles*, 1994, 38(4): 833~842.
- [7] 丁立生, 陈瑛, 王明奎, 等. 瓜叶乌头的二萜生物碱[J]. 植物学报, 1994, 36(11): 901~904.
- [8] 余灵, 王锋鹏. 滇乌碱类似物的碳谱[J]. 有机化学, 1993, 13: 508~513.

(责任编辑: 许定发)