

(Ⅶ) by chemical and spectral methods. Among these compounds, Ⅱ is a dammarane triterpenoid discovered for the first time in *Ericaceae*; Ⅰ, Ⅲ and Ⅶ have not been reported previously from *Ericaceae*; the other four compounds were obtained from the title plant for the first time.

Key words *Ericaceae* *Gaultheria yunnanensis* (Franch.) Rehd. 3 β -acetyl-12,25-dien-dammarane

米易地不容生物碱的研究

南京医科大学(210029)

曾 群*

中国药科大学

谢 宁 闵知大

摘 要 从防己科植物的一个新种米易地不容 *Stephania miyiensis* 的块根中分得 7 种生物碱,根据理化性质和波谱分析等方法鉴定为 *l*-四氢巴马汀碱(Ⅰ)、紫堇单酚碱(Ⅱ)、巴马汀碱(Ⅲ)、*d*-斯蒂酚灵碱(Ⅳ)、千金藤宁碱(Ⅴ)、去亚甲小檗碱(Ⅵ)和药根碱(Ⅶ)。其中Ⅵ为首次从千金藤属植物中分得。

关键词 米易地不容 生物碱 结构 鉴定

米 易 地 不 容 *Stephania miyiensis* Y. Y. Zhao et Lo 系防己科千金藤属 *Stephania* 植物中的一新种^[1],其化学成分的研究未见报道。今从其块根中分得 7 种生物碱,经鉴定为 *l*-四氢巴马汀碱(*l*-tetra-hydropalmatine, Ⅰ),紫堇单酚碱(*corydalmine*, Ⅱ),巴马汀碱(*palmatine*, Ⅲ),*d*-斯蒂酚灵碱(*d*-stepharine, Ⅳ),千金藤宁碱(*stepharanine*, Ⅴ),去亚甲小檗碱(*demethylene berberine*, Ⅵ)和药根碱(*jatrorrhizine*, Ⅶ)。得率分别为 0.10%, 0.02%, 0.11%, 0.22%, 0.01%, 0.01%, 0.03%, 其中化合物Ⅵ为首次从千金藤属植物中分得。

1 仪器和材料

熔点用显微熔点测定仪测定(未校正)。旋光度用 PE241MC 型旋光仪,IR 为 Pekin-Elementer 983 型红外光谱仪,UV 用 Shimadzu UV-2000 型紫外分光光度仪(甲醇为溶剂),¹HNMR 用 Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定,TMS 为内标。所用试剂均为 AR 级。

原植物米易地不容 *Stephania miyiensis*

块根由四川中药研究所赵素云提供并鉴定。

2 提取和分离

米易地不容块根 4.5 kg(粉末),工业酒精提取。醇浸膏用 1.5% HCl 溶液溶解,过滤。滤液用氯仿提取,得浸膏 A 部分。酸液用浓氨水碱化后,分别用氯仿,正丁醇提取,得浸膏 B 部分及 C 部分。

A 部分用硅胶柱层析,石油醚-氯仿系统梯度洗脱,分得化合物Ⅰ、Ⅱ。化合物Ⅰ为无色块晶(甲醇),mp 140℃~142℃。再用氯仿-甲醇系统洗脱,得化合物Ⅱ,黄色针晶(甲醇),mp 230℃~232℃(分解),有强烈荧光。B 部分用硅胶柱层析,石油醚-氯仿系统洗脱,得化合物Ⅳ。C 部分用硅胶柱层析,氯仿-甲醇系统梯度洗脱,依次得化合物Ⅶ、Ⅰ及Ⅵ。化合物Ⅶ为红色针晶(甲醇),有荧光,mp 218℃~220℃(分解)。

3 鉴定

化合物Ⅱ(紫堇单酚碱):白色柱状结晶(丙酮),mp 170℃~172℃, [α]_D²⁰ -284°(c, 0.2, EtOH)。UV 在 209, 230, 281 nm 处有吸

* address: Zeng Qun, Nanjing University of Medical Sciences, Nanjing

曾 群 女, 30 岁。毕业于中国药科大学药物化学专业, 获理学硕士学位。现为南京医科大学讲师, 从事植物化学及其药理的研究, 主要研究成果有《川南地不容及米易地不容化学成分的研究》等。

收,提示为四氢原小檗碱型生物碱。IR 呈现羟基($3\ 400\text{ cm}^{-1}$),芳香核($1\ 610, 1\ 520, 1\ 500\text{ cm}^{-1}$)的特征吸收。 $^1\text{H-NMR}$ ($300\text{ MHz}, \text{CDCl}_3, \delta$): $3.77, 3.87, 3.89$ (9H, 各为单峰, $3\times\text{OCH}_3$), 4.24 (1H, d, $J=15.8\text{ Hz}$, $\text{C}_8\text{-Hex}$), 6.47 (1H, 加 D_2O 消失, $\text{C}_{10}\text{-OH}$), 6.62 (1H, s, $\text{C}_4\text{-H}$), 6.70 (1H, AB 型, $J=8.3\text{ Hz}$, $\text{C}_{11}\text{-H}$), 6.73 (1H, s, $\text{C}_1\text{-H}$), 6.77 (1H, AB 型, $J=8.3\text{ Hz}$, $\text{C}_{12}\text{-H}$)。综合以上数据,化合物Ⅱ与文献报道的紫堇单酚碱完全相符^[2]。

化合物Ⅳ(*d*-斯蒂酚灵碱):淡红色柱状结晶(丙酮), mp $179^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 204^\circ$ ($c, 0.2, \text{EtOH}$)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\log\epsilon$): $210(4.78), 232(4.59), 285(3.73)$ 。IR 呈现胺基($3\ 240\text{ cm}^{-1}$), 共轭羰基($1\ 660\text{ cm}^{-1}$)和芳香核($1\ 600, 1\ 500\text{ cm}^{-1}$)的特征吸收。 $^1\text{H-NMR}$ ($300\text{ MHz}, \text{CDCl}_3, \delta$): $2.20, 2.40$ (2H, 各为 dd 峰, $J=10.5, 11.9\text{ Hz}$, $\text{C}_7\text{-Hax}, \text{C}_7\text{-Hex}$), 2.76 (2H, m, $\text{C}_4\text{-H}$), $3.15, 3.45$ (2H, 各为单峰, $\text{C}_5\text{-Hax}, \text{C}_5\text{-Hex}$), $3.60, 3.82$ (6H, 各为单峰, $2\times\text{OCH}_3$), 4.30 (1H, dd 峰, $J=6.3, 10.5\text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{-H}$), 6.31 (1H, dd 峰, $J=1.9, 9.9\text{ Hz}$, $\text{C}_{11}\text{-H}$), 6.41 (1H, dd 峰, $J=1.9, 10.0\text{ Hz}$, $\text{C}_9\text{-H}$), 6.64 (1H, s, $\text{C}_3\text{-H}$), 6.90 (1H, dd 峰, $J=2.8, 9.9\text{ Hz}$, $\text{C}_8\text{-H}$), 7.05 (1H, dd 峰, $J=2.8, 10.0\text{ Hz}$, $\text{C}_{12}\text{-H}$)。综合以上数据,化合物Ⅳ与文献报道的*d*-斯蒂酚灵碱完全相符^[2]。

化合物Ⅴ(千金藤宁碱):红褐色针晶(甲醇-氯仿), mp 198°C (分解)。UV 在 $205, 227, 275, 349, 431\text{ nm}$ 处有吸收,提示为原小檗碱型生物碱。IR 呈现羟基($3\ 400\text{ cm}^{-1}$)和芳香核($1\ 610, 1\ 590, 1\ 510\text{ cm}^{-1}$)的特征吸收。 $^1\text{H-NMR}$ ($300\text{ MHz}, \text{CDCl}_3 + \text{DMSD-d}_6, \delta$): 3.25 (2H, t, $J=6.3\text{ Hz}$, $\text{C}_5\text{-H}$), $3.98, 4.22$ (6H, 各为单峰, $2\times\text{OCH}_3$), 4.96 (2H, t, $J=6.3\text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{-H}$), $6.83, 7.53$ (2H, 各为单

峰, $\text{C}_4\text{-H}, \text{C}_{11}\text{-H}$), $7.72, 8.05$ (2H, AB 型, $J=8.9\text{ Hz}$, $\text{C}_{11}\text{-H}, \text{C}_{12}\text{-H}$), $8.33, 9.67$ (2H, 各为单峰, $\text{C}_{13}\text{-H}, \text{C}_8\text{-H}$)。从上述数据来看,芳环上应有两个位置被羟基取代。为了确定甲氧基及羟基的取代位置,测定了 NOESY 谱。结果显示, $\delta 3.98$ 的甲氢基与 $\delta 6.83$ ($\text{C}_4\text{-H}$), $\delta 4.22$ 的甲氧基与 $\delta 9.67$ ($\text{C}_8\text{-H}$) 有 NOE 相关,故确定两个甲氧基分别位于 3 及 9 位。结合氢谱及文献报道^[3],确定化合物Ⅴ为千金藤宁碱。

化合物Ⅵ(去亚甲小檗碱):棕黄色针晶(甲醇-氯仿), mp 232°C 。UV 在 $208, 227, 274, 348, 432\text{ nm}$ 处有吸收,提示为原小檗碱型生物碱。IR 呈现羟基($3\ 200\text{ cm}^{-1}$)和芳香核($1\ 610, 1\ 590, 1\ 510\text{ cm}^{-1}$)的特征吸收。 $^1\text{H-NMR}$ ($300\text{ MHz}, \text{CD}_3\text{OD}, \delta$): 3.24 (2H, t, $J=6.2\text{ Hz}$, $\text{C}_5\text{-H}$), $3.96, 4.14$ (6H, 各为单峰, $2\times\text{OCH}_3$), 4.91 (2H, t, $J=6.2\text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{-H}$), $7.01, 7.54$ (2H, 各为单峰, $\text{C}_4\text{-H}, \text{C}_{11}\text{-H}$), $7.77, 7.88$ (2H, AB 型, $J=9.0\text{ Hz}$, $\text{C}_{11}\text{-H}, \text{C}_{12}\text{-H}$), $8.60, 9.63$ (2H, 各为单峰, $\text{H-}\beta, \text{C}_8\text{-H}$), 与化合物Ⅴ很相似。对其进行 NOESY 谱的分析。结果显示, $\delta 9.30$ 及 $\delta 10.90$ 出现的两个羟基质子,有明显的 NOE 相关,说明该两个羟基位于同一芳环上。 $\delta 4.14$ 的甲氧基则与 $\delta 9.63$ ($\text{H-}\beta$) 有弱的 NOE 相关。结合氢谱及文献报道数据^[4],确定化合物Ⅵ为去亚甲小檗碱。

化合物Ⅰ、Ⅲ、Ⅶ的鉴定,则通过与标准品 *l*-四氢巴马汀碱,巴马汀碱及药根碱的熔点。混熔点,薄层比移值及经红外光谱比较,完全一致而确定。

参考文献

- 1 赵素云,等. 广西植物,1990,10(3):181
- 2 Cava MP, et al. J Org Chem, 1968, 33(9):2785
- 3 Doskotch RW, et al. J Org Chem, 1967, 32(10):3253
- 4 Bahadur S, et al. J Nat Prod, 1983, 46(4):454

(1998-04-24 收稿)

欢迎投稿 欢迎订阅