

- [14] Kashiwada Y, Nonaka G, Nishioka I. Studies on *Rhubarb* (*Rhei Rhizoma*). Isolation and characterization of stilbenes [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(9): 3501-3517.
- [15] 李文, 沙沂, 班允东, 等. 大黄素甲醚-8-氧葡萄糖苷核磁共振谱线的全归属 [J]. 沈阳药科大学学报, 1999, 16(4): 271-273.
- [16] 向兰, 郑俊华, 果德安, 等. 窄叶大黄蒽醌类化学成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(5): 395-397.
- [17] 王升启, 马立人. 双向高效薄层色谱测定甾中糖链顺序 [J]. 中草药, 1989, 20(4): 11-13.

## 铁棒锤及其炮制品中二萜生物碱化学成分研究

王毓杰<sup>1</sup>, 曾陈娟<sup>1</sup>, 姚喆<sup>1</sup>, 张静<sup>1</sup>, 张艺<sup>1\*</sup>, 张帆<sup>2</sup>

(1. 成都中医药大学, 四川 成都 611137; 2. 新疆医科大学中医学院, 新疆 乌鲁木齐 830054)

**摘要:**目的 研究铁棒锤及其水煮炮制品的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱等方法对铁棒锤及水煮炮制品的化学成分进行分离纯化, 根据化合物的理化常数和波谱数据鉴定其结构。结果 从铁棒锤及其水煮炮制品中共分离得到 12 个化合物, 经鉴定为去氧乌头碱(1)、3-乙酰乌头碱(2)、乌头碱(3)、15-OH-neoline(4)、8-acetyl-15-hydroxyneoline(5)、尼奥灵(6)、14-benzoyl-8-O-methylaconine(7)、苯甲酰乌头原碱(8)、多裂乌头碱 D(polyschistine D)(9)、苯甲酰去氧乌头碱(10)、polyschistine A(11)、乌头原碱(12)。结论 二萜生物碱是铁棒锤块根的主要化学成分, 其中化合物 4~8 为首次从该植物中分离得到。与生品相比, 铁棒锤水煮炮制品中二萜生物碱成分发生了一定的变化, 其中化合物 9~12 为炮制品新增的成分, 这些成分的鉴定为铁棒锤水煮炮制法炮制原理的揭示提供了依据。

**关键词:**铁棒锤; 毛茛科; 二萜生物碱; 炮制

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)03-0347-05

### Diterpene alkaloids from roots and processed products of *Aconitum pendulum*

WANG Yu-jie<sup>1</sup>, ZENG Chen-juan<sup>1</sup>, YAO Zhe<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1\*</sup>, ZHANG Fan<sup>2</sup>

(1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; 2. College of Traditional Chinese Medicine, Xinjiang Medical University, Urumqi 830054, China)

**Abstract:** **Objective** To study the diterpene alkaloids from the roots and processed products of *Aconitum pendulum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified using silica gel column chromatography. Their structures were determined on the basis of NMR and mass spectra. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as deoxyaconitine (1), 3-acetylaconitine (2), aconitine (3), 15-OH-neoline (4), 8-acetyl-15-hydroxyneoline (5), neoline (6), 14-benzoyl-8-O-methylaconine (7), benzoylaconine (8), polyschistine D (9), benzoyldeoxyaconine (10), polyschistine A (11), and aconine (12). **Conclusion** Diterpene alkaloids are the main chemical constituents of *A. pendulum* and compounds 4-8 are found in this plant for the first time. Compared to raw materials, some boiled processed products change into new components: polyschistine D (9), benzoyldeoxyaconine (10), polyschistine A (11), and aconine (12). Identification of these components provides basis for the processing principles.

**Key words:** *Aconitum pendulum* Busch.; Ranunculaceae; diterpene alkaloid; processing

铁棒锤为毛茛科植物铁棒锤 *Aconitum pendulum* Busch. 和伏毛铁棒锤 *A. flavum* Hand. - Mazz. 的干燥块根, 收载于《部颁标准》(藏药分册)<sup>[1]</sup>、《羌族医药》<sup>[2]</sup>, 别名雪上一枝蒿、三转半, 性

苦、微辛, 热, 有毒。具有祛风除湿、止痛、消肿散瘀的功效, 用于治疗跌打损伤、风湿痛、腰腿痛等疾病。分布于西藏、云南西北部、四川西部、青海、甘肃南部、陕西南部及河南西部, 生于海拔 2 800~

收稿日期: 2009-09-14

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAI48B08-6); 国家自然科学基金资助项目(30801555)

作者简介: 王毓杰(1980—), 男, 甘肃武威人, 博士, 从事民族药、天然产物研究及新药研究工作。

4 500 m山地草坡或林边<sup>[3]</sup>。铁棒锤在羌医、藏医临床上应用广泛,疗效确切。由于其毒性大,在使用前需要采用一定的方法对其进行炮制,达到减毒的目的。羌、藏医的炮制方法主要为水煮法、砂炒法、蒸制法、枝木灰煨法等,但目前这些炮制方法的炮制原理尚未明确。因此,有必要对铁棒锤的生品和不同炮制品的化学成分和毒性进行深入研究,为明确其炮制原理提供理论依据。

本实验采用硅胶柱色谱法从铁棒锤及其水煮炮制品中共分离得到 12 个化合物,经鉴定为去氧乌头碱(1)、3-乙酰乌头碱(2)、乌头碱(3)、15-OH-neoline(4)、8-acetyl-15-hydroxyneoline(5)、尼奥灵(6)、14-benzoyl-8-O-methylnaconine(7)、苯甲酰乌头原碱(8)、多裂乌头碱 D(9)、苯甲酰去氧乌头碱(10)、polyschistine A(11)、乌头原碱(12)。其中化合物 4~8 为首次从该植物中分离得到。与生品相比,化合物 9~12 为炮制品中新增的成分,这些成分的鉴定为铁棒锤水煮炮制法炮制原理的揭示提供了依据。

### 1 仪器与材料

XRC-2 显微熔点仪(四川大学科仪厂);Bruker Avance 600 spectrometer 核磁共振仪, TMS 为内标; Bio TOF-Q mass spectrometer 质谱仪;薄层色谱硅胶 G 和柱色谱硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品。显色剂为改良碘化铋钾试剂及 5% 硫酸-乙醇溶液。

铁棒锤 *A. pendulum* Busch. 于 2008 年 8 月采自青海省贵南县,海拔 3 660 m,在采集地阴干。植物标本经成都中医药大学张艺研究员鉴定,标本存放于成都中医药大学民族医药学院标本室。取铁棒锤块根生品,用水浸泡透心,取出,加水煮 1 h,至切开无白心,口尝微有麻舌感时,取出,晾干,作为水煮炮制品。

### 2 提取和分离

2.1 铁棒锤生品:铁棒锤干燥根 13 kg,粉碎,用 95% 乙醇渗漉提取,流速 2~3 滴/s,渗漉液共计 150 L,渗漉液减压浓缩后得总浸膏,将其分散于盐酸水溶液(pH 2)中,加醋酸乙酯萃取 3 次,酸水液加氨水调至 pH 10,再用三氯甲烷萃取碱水液,得到粗生物碱 50 g。

取生品粗生物碱 45 g,用硅胶柱(200~300 目, 800 g)色谱分离,洗脱剂为石油醚-丙酮-二乙胺(20 1 0.1, 15 1 0.1, 10 1 0.1, 6 1 0.1, 5 1 0.1, 3 1 0.1, 1 1 0.1)依次洗脱,每个梯度 4 L,薄层板检视,合并相近流份后,反复进行硅胶柱色谱

(30 mg)、5(26 mg)、6(40 mg)、7(25 mg)、8(20 mg)。  
2.2 铁棒锤水煮炮制品:铁棒锤水煮炮制品 11 kg,粉碎,用 95% 乙醇渗漉提取,流速 2~3 滴/s,渗漉液共计 168 L,渗漉液减压浓缩后得到总浸膏,按照 2.1 中的样品制备方法,得到粗生物碱 22 g。

取炮制品粗生物碱 20 g,用硅胶柱(200~300 目, 800 g)色谱分离,洗脱剂为石油醚-丙酮-二乙胺(20 1 0.1, 15 1 0.1, 10 1 0.1, 6 1 0.1, 5 1 0.1, 3 1 0.1, 1 1 0.1),每个梯度 3 L,薄层检视,合并相近流份后,反复进行硅胶柱色谱分离,得到化合物 1(45 mg)、2(21 mg)、3(50 mg)、8(1.5 g)、9(36 mg)、10(29 mg)、11(40 mg)、12(300 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 白色晶体, mp 174~176 °C, C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>10</sub>。ESFMS *m/z*: 630[M+H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): 1.06 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37 (3H, s, C-8-COCH<sub>3</sub>), 3.73, 3.28, 3.26, 3.19 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>), 8.02 (2H, d, *J* = 7.3 Hz, H-2, 6), 7.56 (1H, t, *J* = 7.3 Hz, H-4), 7.45 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-3, 5), 4.87 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, H-14), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz): 85.2 (d, C-1), 26.3 (t, C-2), 35.3 (t, C-3), 39.1 (s, C-4), 49.2 (d, C-5), 83.3 (d, C-6), 45.2 (d, C-7), 92.4 (s, C-8), 44.6 (d, C-9), 41.0 (d, C-10), 49.9 (s, C-11), 36.7 (t, C-12), 71.4 (s, C-13), 78.8 (d, C-14), 80.3 (d, C-15), 90.2 (d, C-16), 61.4 (d, C-17), 79.0 (t, C-18), 53.2 (t, C-19), 49.1 (t, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.4 (q, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 172.4 (s, C-8-CO-CH<sub>3</sub>), 21.4 (q, C-8-CO-CH<sub>3</sub>), 56.2 (q, 1-OCH<sub>3</sub>), 57.9 (q, 6-OCH<sub>3</sub>), 61.0 (q, 16-OCH<sub>3</sub>), 59.1 (q, 18-OCH<sub>3</sub>), 166.1 (s, Ar-CO), 129.9 (s, C-1), 129.6 (d, C-2, 6), 128.6 (d, C-3, 5), 133.2 (d, C-4)。根据以上信息,可以确定化合物 1 的结构去氧乌头碱,其波谱数据与文献报道的一致<sup>[4]</sup>。

化合物 2: 白色晶体, mp 194~196 °C, C<sub>36</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>12</sub>。ESFMS *m/z*: 688[M+H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): 1.10 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.39 (3H, s, C-8-COCH<sub>3</sub>), 2.06 (3H, s, C-3-COCH<sub>3</sub>), 3.73, 3.25, 3.19, 3.19 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>), 8.03 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, H-2, 6), 7.56 (1H, t, *J* = 7.3 Hz, H-4), 7.45 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-3, 5), 4.90 (1H, dd, *J* = 5.4, 12.9 Hz, H-3), 4.87 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-14), 4.47 (1H, 1H, s, H-17),

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 150 \text{ MHz})$  : 83. 5 (d, C-1) , 31. 9 (t, C-2) , 71. 6 (d, C-3) , 42. 3 (s, C-4) , 45. 9 (d, C-5) , 81. 9 (d, C-6) , 45. 3 (d, C-7) , 91. 9 (s, C-8) , 44. 6 (d, C-9) , 40. 6 (d, C-10) , 49. 7 (s, C-11) , 36. 4 (t, C-12) , 74. 1 (s, C-13) , 78. 8 (d, C-14) , 78. 9 (d, C-15) , 90. 2 (d, C-16) , 61. 0 (d, C-17) , 71. 5 (t, C-18) , 49. 0 (t, C-19) , 47. 2 (t, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 13. 4 (q, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 172. 4 (s, C-8-CO- $\text{CH}_3$ ) , 21. 3 (q, C-8-CO- $\text{CH}_3$ ) , 170. 4 (s, C-3-CO- $\text{CH}_3$ ) , 21. 2 (q, C-3-CO- $\text{CH}_3$ ) , 56. 4 (q, 1-O $\text{CH}_3$ ) , 58. 3 (q, 6-O $\text{CH}_3$ ) , 60. 7 (q, 16-O $\text{CH}_3$ ) , 58. 8 (q, 18-O $\text{CH}_3$ ) , 166. 1 (s, Ar-CO) , 129. 9 (s, C-1) , 129. 6 (d, C-2 , 6) , 128. 6 (d, C-3 , 5) , 133. 2 (d, C-4) 。根据以上信息,可以确定化合物 2 的结构为 3-乙酰乌头碱,其波谱数据与文献报道的一致<sup>[5]</sup>。

化合物 3: 白色晶体, mp 202~ 203 ,  $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_{11}$ 。ESI-MS  $m/z$ : 646[ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> ,  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 600 \text{ MHz})$  : 1. 09 (3H, t,  $J = 7. 2 \text{ Hz}$ , N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 1. 39 (3H, s, C-8-CO $\text{CH}_3$ ) , 3. 16, 3. 26, 3. 30, 3. 75 (各 3H, s, 4  $\times$  O $\text{CH}_3$ ) , 8. 03 (2H, d,  $J = 7. 1 \text{ Hz}$ , H-2 , 6) , 7. 57 (1H, t,  $J = 7. 4 \text{ Hz}$ , H-4) , 7. 45 (2H, t,  $J = 7. 6 \text{ Hz}$ , H-3 , 5) , 4. 87 (1H, d,  $J = 4. 8 \text{ Hz}$ , H-14) , 4. 47 (1H, dd,  $J = 2. 8, 5. 5 \text{ Hz}$ , H-15) , 4. 03 (1H, d,  $J = 6. 2 \text{ Hz}$ , H-6) , 3. 62 (1H, d,  $J = 8. 9 \text{ Hz}$ , H-18) , 3. 49 (1H, d,  $J = 8. 9 \text{ Hz}$ , H-18) ,  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 150 \text{ MHz})$  : 83. 4 (d, C-1) , 33. 6 (t, C-2) , 71. 5 (d, C-3) , 43. 2 (s, C-4) , 46. 8 (d, C-5) , 83. 4 (d, C-6) , 44. 7 (d, C-7) , 92. 1 (s, C-8) , 44. 2 (d, C-9) , 40. 9 (d, C-10) , 50. 0 (s, C-11) , 35. 8 (t, C-12) , 74. 1 (s, C-13) , 78. 9 (d, C-14) , 78. 9 (d, C-15) , 90. 0 (d, C-16) , 61. 1 (d, C-17) , 78. 8 (t, C-18) , 48. 9 (t, C-19) , 47. 0 (t, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 13. 3 (q, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 172. 4 (s, C-8-CO- $\text{CH}_2$ ) , 21. 4 (q, C-8-CO- $\text{CH}_3$ ) , 55. 9 (q, 1-O $\text{CH}_3$ ) , 59. 1 (q, 6-O $\text{CH}_3$ ) , 60. 9 (q, 16-O $\text{CH}_3$ ) , 57. 9 (q, 18-O $\text{CH}_3$ ) , 166. 1 (s, Ar-CO) , 129. 8 (s, C-1) , 129. 6 (d, C-2 , 6) , 128. 6 (d, C-3 , 5) , 133. 3 (d, C-4) 。根据以上信息,可以确定化合物 3 的结构为乌头碱,其波谱数据与文献报道的一致<sup>[5]</sup>。

化合物 4: 白色粉末,  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_7$  , ESI-MS  $m/z$  : 453[ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> ,  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 600 \text{ MHz})$  : 1. 12 (3H, t,  $J = 7. 2 \text{ Hz}$ , N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 3. 41, 3. 34, 3. 30 (各 3H, s, 3  $\times$  O $\text{CH}_3$ ) , 4. 05 (1H, t,  $J = 4. 5 \text{ Hz}$ ,

(1H, d,  $J = 6. 7 \text{ Hz}$ , H-6) ,  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 150 \text{ MHz})$  : 72. 3 (d, C-1) , 28. 9 (t, C-2) , 30. 5 (t, C-3) , 37. 9 (s, C-4) , 43. 9 (d, C-5) , 83. 9 (d, C-6) , 48. 9 (d, C-7) , 79. 9 (s, C-8) , 46. 6 (d, C-9) , 40. 4 (d, C-10) , 48. 3 (s, C-11) , 29. 2 (t, C-12) , 43. 8 (d, C-13) , 75. 2 (d, C-14) , 78. 4 (d, C-15) , 90. 9 (d, C-16) , 62. 2 (d, C-17) , 78. 3 (t, C-18) , 55. 9 (t, C-19) , 48. 0 (t, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 12. 1 (q, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 56. 8 (q, 6-O $\text{CH}_3$ ) , 56. 9 (q, 16-O $\text{CH}_3$ ) , 57. 9 (q, 18-O $\text{CH}_3$ ) 。根据以上信息,可以确定化合物 4 的结构为 15-OH-neoline, 其波谱数据与文献报道的一致<sup>[6]</sup>。

化合物 5: 白色粉末,  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_8$  , ESI-MS  $m/z$  : 496[ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> ,  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 600 \text{ MHz})$  : 1. 13 (3H, t,  $J = 7. 2 \text{ Hz}$ , N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 3. 48, 3. 32, 3. 27 (各 3H, s, 3  $\times$  O $\text{CH}_3$ ) , 4. 41 (1H, dd,  $J = 2. 7, 5. 4 \text{ Hz}$ , H-15) , 4. 09 (1H, d,  $J = 6. 6 \text{ Hz}$ , H-6) , 4. 05 (1H, t,  $J = 4. 5 \text{ Hz}$ , H-14) ,  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 150 \text{ MHz})$  : 72. 0 (d, C-1) , 29. 5 (t, C-2) , 30. 2 (t, C-3) , 38. 1 (s, C-4) , 43. 7 (d, C-5) , 84. 6 (d, C-6) , 46. 9 (d, C-7) , 92. 0 (s, C-8) , 43. 6 (d, C-9) , 43. 4 (d, C-10) , 48. 6 (s, C-11) , 29. 6 (t, C-12) , 41. 3 (d, C-13) , 76. 1 (d, C-14) , 75. 1 (d, C-15) , 88. 7 (d, C-16) , 62. 4 (d, C-17) , 79. 9 (t, C-18) , 57. 8 (t, C-19) , 49. 3 (t, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 13. 1 (q, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 172. 5 (s, C-8-CO- $\text{CH}_3$ ) , 22. 4 (q, C-8-CO- $\text{CH}_3$ ) , 56. 4 (q, 6-O $\text{CH}_3$ ) , 59. 1 (q, 16-O $\text{CH}_3$ ) , 58. 3 (q, 18-O $\text{CH}_3$ ) 。根据以上信息,可以确定化合物 5 的结构为 8-acetyl-15-hydroxyneoline, 其波谱数据与文献报道的一致<sup>[7]</sup>。

化合物 6: 白色粉末,  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_6$  , ESI-MS  $m/z$  : 438[ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> ,  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 600 \text{ MHz})$  : 1. 12 (3H, t,  $J = 7. 2 \text{ Hz}$ , N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) , 3. 34, 3. 34, 3. 32 (各 3H, s, 3  $\times$  O $\text{CH}_3$ ) , 4. 22 (1H, t,  $J = 4. 8 \text{ Hz}$ , H-14) , 说明 C-9 和 C-13 位上没有取代基团, 3. 64 (1H, d,  $J = 8. 2 \text{ Hz}$ , H-18) , 3. 27 (1H, d,  $J = 8. 2 \text{ Hz}$ , H-18) , 2. 71 (1H, d,  $J = 10. 1 \text{ Hz}$ , H-19) , 2. 32 (1H, d,  $J = 10. 1 \text{ Hz}$ , H-19) , 2. 67 (1H, s, H-17) , 2. 17 (1H, d,  $J = 6. 5 \text{ Hz}$ , H-5) , 1. 99 (1H, s, H-7) ,  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 150 \text{ MHz})$  : 72. 3 (d, C-1) , 29. 1 (t, C-2) , 29. 9 (t, C-3) , 38. 2 (s, C-4) , 44. 2 (d, C-5) , 83. 1 (d, C-6) , 52. 2 (d, C-7) , 74. 2 (s, C-8) , 48. 4 (d, C-9) , 44. 9 (d, C-10) , 49. 5 (s, C-11) , 29. 4 (t, C-12) , 40. 3 (d, C-13) , 76. 1 (d, C-14) , 42. 9 (t, C-15) , 40. 3 (t, C-18) ,

57. 1 (t, C-19), 48. 3 (t, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13. 1 (q, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 57. 8 (q, 6-OCH<sub>3</sub>), 56. 3 (q, 16-OCH<sub>3</sub>), 59. 2 (q, 18-OCH<sub>3</sub>)。根据以上信息, 可以确定化合物 6 的结构为尼奥灵, 其波谱数据与文献报道的一致<sup>[8]</sup>。

化合物 7: 白色粉末, C<sub>33</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>10</sub>, ESFMS *m/z*: 618[M + H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): 1. 13 (3H, t, *J* = 7. 2 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3. 73, 3. 32, 3. 29, 3. 27, 3. 14 (各 3H, s, 5 × OCH<sub>3</sub>), 8. 04 (2H, d, *J* = 8. 3 Hz, H-2, 6), 7. 56 (1H, t, *J* = 7. 5 Hz, H-4), 7. 45 (2H, t, *J* = 7. 7 Hz, H-3, 5), 4. 86 (1H, d, *J* = 5. 2 Hz, H-14), 4. 57 (1H, t, *J* = 5. 7 Hz, H-15), 4. 06 (1H, d, *J* = 6. 4 Hz, H-6), 3. 64 (1H, d, *J* = 8. 8 Hz, H-18), 3. 54 (1H, d, *J* = 8. 8 Hz, H-18), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz): 82. 6 (d, C-1), 33. 5 (t, C-2), 71. 9 (d, C-3), 43. 1 (s, C-4), 46. 2 (d, C-5), 82. 3 (d, C-6), 45. 2 (d, C-7), 93. 4 (s, C-8), 42. 4 (d, C-9), 41. 6 (d, C-10), 50. 6 (s, C-11), 36. 3 (t, C-12), 74. 8 (s, C-13), 77. 8 (d, C-14), 79. 5 (d, C-15), 83. 4 (d, C-16), 62. 5 (d, C-17), 77. 5 (t, C-18), 48. 9 (t, C-19), 47. 3 (t, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13. 4 (q, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 55. 9 (q, 1-OCH<sub>3</sub>), 59. 1 (q, 6-OCH<sub>3</sub>), 49. 8 (q, 8-OCH<sub>3</sub>), 61. 0 (q, 16-OCH<sub>3</sub>), 58. 5 (q, 18-OCH<sub>3</sub>), 166. 3 (s, Ar-CO), 130. 2 (s, C-1), 129. 7 (d, C-2, 6), 128. 3 (d, C-3, 5), 132. 8 (d, C-4)。化合物 7 的波谱数据与文献 [9] 的数据相比, <sup>1</sup>H 3. 87 (3H, s, C-4-OCH<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C 55. 3 消失, C-4 没有甲氧基, 所以化合物 7 鉴定为 14-benzoyl-8-O-methylaconine。

化合物 8: 白色粉末, C<sub>32</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>10</sub>, ESFMS *m/z*: 500[M + H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): 1. 12 (3H, t, *J* = 7. 1 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3. 73, 3. 33, 3. 31, 3. 27 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>); 8. 02 (2H, d, *J* = 7. 1 Hz, H-2, 6), 7. 58 (1H, t, *J* = 7. 5 Hz, H-4), 7. 45 (2H, t, *J* = 7. 5 Hz, H-3, 5), 5. 04 (1H, d, *J* = 5. 1 Hz, H-14), 4. 55 (1H, t, *J* = 5. 1 Hz, H-15), 4. 09 (1H, d, *J* = 6. 7 Hz, H-6), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz): 83. 5 (d, C-1), 33. 3 (t, C-2), 71. 9 (d, C-3), 43. 1 (s, C-4), 48. 5 (d, C-5), 82. 5 (d, C-6), 46. 5 (d, C-7), 78. 6 (s, C-8), 47. 5 (d, C-9), 42. 1 (d, C-10), 48. 9 (s, C-11), 36. 2 (t, C-12), 74. 8 (s, C-13), 79. 9 (d, C-14), 82. 0 (d, C-15), 90. 8 (d, C-16), 61. 8 (d, C-17), 77. 4 (t, C-18), 50. 5 (t, C-19), 48. 5 (t, N-

OCH<sub>3</sub>), 59. 1 (q, 6-OCH<sub>3</sub>), 60. 9 (q, 16-OCH<sub>3</sub>), 58. 0 (q, 18-OCH<sub>3</sub>), 166. 2 (s, Ar-CO), 129. 8 (s, C-1), 129. 8 (d, C-2, 6), 128. 5 (d, C-3, 5), 133. 2 (d, C-4)。根据以上信息, 可以确定化合物 8 的结构为苯甲酰乌头原碱, 其波谱数据与文献报道的一致<sup>[10]</sup>。

化合物 9: 白色粉末, C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>11</sub>, ESFMS *m/z*: 646[M + H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): 1. 12 (3H, t, *J* = 7. 0 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3. 69, 3. 31, 3. 25, 3. 21 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>); 8. 02 (2H, d, *J* = 8. 5 Hz, H-2, 6), 7. 55 (1H, t, *J* = 7. 5 Hz, H-4), 7. 43 (2H, t, *J* = 7. 6 Hz, H-3, 5), 2. 06 (3H, s, C-3-COCH<sub>3</sub>), 5. 03 (1H, d, *J* = 5. 2 Hz, H-14), 4. 94 (1H, dd, *J* = 5. 5, 12. 6 Hz, H-3), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz): 83. 7 (d, C-1), 32. 0 (t, C-2), 71. 9 (d, C-3), 42. 4 (s, C-4), 49. 2 (d, C-5), 82. 1 (d, C-6), 47. 0 (d, C-7), 74. 9 (s, C-8), 45. 8 (d, C-9), 41. 6 (d, C-10), 50. 0 (s, C-11), 36. 8 (t, C-12), 74. 9 (s, C-13), 78. 5 (d, C-14), 79. 9 (d, C-15), 91. 1 (d, C-16), 60. 9 (d, C-17), 71. 6 (t, C-18), 49. 1 (t, C-19), 47. 5 (t, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13. 4 (q, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 170. 3 (s, C-3-CO-CH<sub>3</sub>), 21. 2 (q, C-3-CO-CH<sub>3</sub>), 56. 4 (q, 1-OCH<sub>3</sub>), 58. 8 (q, 6-OCH<sub>3</sub>), 61. 8 (q, 16-OCH<sub>3</sub>), 58. 2 (q, 18-OCH<sub>3</sub>), 166. 2 (s, Ar-CO), 129. 8 (s, C-1), 129. 8 (d, C-2, 6), 128. 5 (d, C-3, 5), 133. 2 (d, C-4)。根据以上信息, 可以确定化合物 9 的结构为多裂乌头碱 D, 其波谱数据与文献报道的一致<sup>[11]</sup>。

化合物 10: 白色粉末, C<sub>32</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>9</sub>, ESFMS *m/z*: 588[M + H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): 1. 08 (3H, t, *J* = 7. 1 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3. 69, 3. 30, 3. 28, 3. 26 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>); 8. 02 (2H, d, *J* = 8. 4 Hz, H-2, 6), 7. 56 (1H, t, *J* = 7. 5 Hz, H-4), 7. 43 (2H, t, *J* = 7. 8 Hz, H-3, 5), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz): 85. 3 (d, C-1), 26. 4 (t, C-2), 35. 1 (t, C-3), 39. 1 (s, C-4), 48. 9 (d, C-5), 83. 5 (d, C-6), 49. 3 (d, C-7), 82. 1 (s, C-8), 47. 0 (d, C-9), 42. 1 (d, C-10), 48. 8 (s, C-11), 37. 1 (t, C-12), 74. 9 (s, C-13), 78. 5 (d, C-14), 80. 5 (d, C-15), 91. 1 (d, C-16), 61. 7 (d, C-17), 80. 0 (t, C-18), 53. 6 (t, C-19), 50. 4 (t, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13. 5 (q, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 56. 3 (q, 1-OCH<sub>3</sub>), 59. 1 (q, 6-OCH<sub>3</sub>), 61. 5 (q, 16-OCH<sub>3</sub>), 57. 9 (q, 18-OCH<sub>3</sub>), 166. 3 (s, Ar-CO), 28. 5 (d, C-3,

5), 133.2 (d, C-4)。根据以上信息, 可以确定化合物 10 的结构为苯甲酰去氧乌头碱, 其波谱数据与文献报道的一致<sup>[11]</sup>。

化合物 11: 白色粉末, C<sub>36</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>11</sub>, ESI-MS *m/z*: 674 [M + H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): 1.03 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.72, 3.29, 3.25, 3.21 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>); 8.03 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-2, 6), 7.55 (1H, t, *J* = 7.5 Hz, H-4), 7.44 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-3, 5), 2.07 (3H, s, C-3-COCH<sub>3</sub>), 0.58 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, C-8-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.93 (1H, dd, *J* = 5.6, 12.8 Hz, H-3), 4.81 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-14), 4.53 (1H, t, *J* = 5.8 Hz, H-15), 4.14 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-6), 3.81 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-18), 3.23 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, H-16), 3.13 (1H, dd, *J* = 6.6, 10.7 Hz, H-1), 2.96 (1H, m, H-12), 2.96 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-18), 2.95 (1H, s, H-17), 2.85 (1H, d, *J* = 11.4 Hz, H-19), 2.69 (1H, s, H-7), 2.68 (1H, dd, *J* = 5.1, 6.6 Hz, H-9), 2.67, 2.56 (各 1H, m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.49 和 2.41 (各 1H, m, H-2, 2), 2.31 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-19), 2.24 (1H, dd, *J* = 6.8 Hz, H-5), 2.06 (3H, s, C<sub>3</sub>-COCH<sub>3</sub>), 2.09 (1H, m, H-12), 2.03 (1H, m, H-10), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz): 83.5 (d, C-1), 32.1 (t, C-2), 71.6 (d, C-3), 42.4 (s, C-4), 45.6 (d, C-5), 82.0 (d, C-6), 45.3 (d, C-7), 82.3 (s, C-8), 43.4 (d, C-9), 40.9 (d, C-10), 50.2 (s, C-11), 36.8 (t, C-12), 74.8 (s, C-13), 79.5 (d, C-14), 78.6 (d, C-15), 93.6 (d, C-16), 62.3 (d, C-17), 71.6 (t, C-18), 49.1 (t, C-19), 47.2 (t, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.5 (q, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 170.3 (s, C-3-CO-CH<sub>3</sub>), 21.2 (q, C-3-CO-CH<sub>3</sub>), 58.7 (t, C-8-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 15.3 (q, C-8-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 56.4 (q, 1-OCH<sub>3</sub>), 57.1 (q, 6-OCH<sub>3</sub>), 60.9 (q, 16-OCH<sub>3</sub>), 58.7 (q, 18-OCH<sub>3</sub>), 166.2 (s, Ar-CO), 130.4 (s, C-1), 129.7 (d, C-2, 6), 128.3 (d, C-3, 5), 130.4 (d, C-4)。根据以上信息, 可以确定化合物 11 的结构为 polyschistine A, 其波谱数据与文献报道的一致<sup>[12]</sup>。

化合物 12: 白色晶体, mp 132 ~ 133, ESI-MS *m/z*: 500 [M + H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): 1.08 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.66, 3.34, 3.32, 3.23 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>), 4.50

(1H, t, *J* = 5.82 Hz, H-15), 4.15 (1H, d, *J* = 6.72 Hz, H-6), 3.93 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, H-14), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz): 82.6 (d, C-1), 33.5 (t, C-2), 71.9 (d, C-3), 43.1 (s, C-4), 46.9 (d, C-5), 83.5 (d, C-6), 47.4 (d, C-7), 76.2 (s, C-8), 48.9 (d, C-9), 41.7 (d, C-10), 50.1 (s, C-11), 36.9 (t, C-12), 78.9 (s, C-13), 79.1 (d, C-14), 80.2 (d, C-15), 90.4 (d, C-16), 61.2 (d, C-17), 77.4 (t, C-18), 49.0 (t, C-19), 47.4 (t, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.4 (q, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 55.8 (q, 1-OCH<sub>3</sub>), 57.9 (q, 6-OCH<sub>3</sub>), 61.1 (q, 16-OCH<sub>3</sub>), 59.2 (q, 18-OCH<sub>3</sub>)。根据以上信息, 可以确定化合物 12 的结构为乌头原碱, 其波谱数据与文献报道的一致<sup>[13]</sup>。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部药品标准——藏药 [S]. GB-WS3-1995.
- [2] 张艺, 钟国跃. 羌族医药 [J]. 北京: 中国文史出版社, 2005.
- [3] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第 27 卷. 北京: 科学出版社, 1979.
- [4] Shakirov R, Telezhenetskaya M V, Bessonova I A, et al. Alkaloids plants, structures, properties [J]. *Chem Nat Comp*, 1996, 32(5): 737-858.
- [5] 李洪刚, 杨建萍, 田义杰, 等. 伏毛铁棒锤地上部分生物碱成分研究 [J]. 中草药, 1997, 28(5): 265-266.
- [6] Takayama H, Hasegawa S, Sakai S, et al. Structure elucidation of a new aconite alkaloid, 15<sup>-</sup>-hydroxyneoline [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(10): 3078-3080.
- [7] Liu H M, Katz A. Diterpenoid alkaloids from aphids *Brachycaudus Aconiti* and *Brachycaudus Napelli* feeding on *Aconitum napellus* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(2): 135-138.
- [8] Pelletier S W, Djarmati Z. Carbon-13 nuclear magnetic resonance: aconitine-type diterpenoid alkaloids from *Aconitum* and *Delphinium* species [J]. *J Am Chem Soc*, 1976, 98(9): 2626-2636.
- [9] Bando H, Wada K, Watanabe M, et al. Studies on the constituents of *Aconitum* species. on the components of *Aconitum japonicum* Thunb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(11): 4717-4722.
- [10] Hanuman J B, Katz A. Isolation and identification of four norditerpenoid alkaloids from processed and unprocessed root tubers of *Aconitum ferox* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(6): 801-809.
- [11] Wang H C, Lao A N. Studies on the alkaloids from *Aconitum polyschistum* Hand.-Mazz. [J]. *Heterocycles*, 1988, 27(7): 1615-1621.
- [12] Wang H, Lao A, Fujimoto Y, et al. The structure of polyschistine A, B, and C: three new diterpenoid alkaloids from *Aconitum polyschistum* Hand.-Mazz. [J]. *Heterocycles*, 1985, 23(4): 803-807.
- [13] Hanuman J B, Katz A. Diterpenoid alkaloids from Ayurvedic processed and unprocessed *Aconitum ferox* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(6): 1527-1535.