

拳距瓜叶乌头二萜生物碱成分研究

何 丹, 刘王艳, 郭成鑫, 李贵琼, 段晓燕, 熊 娇, 沈 勇*

云南农业大学农学与生物技术学院, 云南 昆明 650201

摘 要: 目的 对拳距瓜叶乌头 *Aconitum hemsleyanum* var. *circinatum* 的块根进行化学成分研究。方法 采用柱色谱方法进行分离纯化, 结合波谱数据 ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、MS) 进行结构鉴定。结果 从拳距瓜叶乌头块根总生物碱中共分离得到 17 个二萜生物碱, 分别鉴定为黄草乌碱丁 (1)、8-甲氧基黄草乌碱丁 (2)、贡乌生 (3)、塔拉地萨敏 (4)、查斯曼宁 (5)、8-甲氧基塔拉胺 (6)、14-乙酰塔拉胺 (7)、8-去乙酰滇乌碱 (8)、crassicautine (9)、crassicaudine (10)、粗茎乌头碱甲 (11)、黄草乌碱丙 (12)、黄草乌碱甲 (13)、滇乌碱 (14)、transconitine B (15)、工布乌碱 (16)、大渡乌碱 (17)。结论 化合物 2、3、6、7、9、12~16 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 毛茛科; 拳距瓜叶乌头; 二萜生物碱; 8-甲氧基黄草乌碱丁; 贡乌生; 黄草乌碱丙; 滇乌碱

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)19-3915-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.19.003

Diterpenoid alkaloids in roots of *Aconitum hemsleyanum* var. *circinatum*

HE Dan, LIU Wang-yan, GUO Cheng-xin, LI Gui-qiong, DUAN Xiao-yan, XIONG Jiao, SHEN Yong

College of Agriculture and Biotechnology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the roots of *Aconitum hemsleyanum* var. *circinatum*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel chromatography from the roots of *Aconitum hemsleyanum* var. *circinatum*, and the structures were identified by spectral analysis ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and MS). **Results** Seventeen compounds were isolated from *Aconitum hemsleyanum* var. *circinatum* and characterized as sachaconitine (1), 8-O-methylsachaconitine (2), liljestrandisine (3), talatisamine (4), chasmanine (5), 8-O-methyltalatisamine (6), 14-O-acetyltalatisamine (7), 8-deacetyl-yunaconitine (8), crassicautine (9), crassicaudine (10), crassicauline A (11), vilmorianine C (12), vilmorianine A (13), yunaconitine (14), transconitine B (15), kongboendine (16), and franchetine (17). **Conclusion** Seventeen compounds are isolated from *Aconitum hemsleyanum* var. *circinatum*. Compounds 2—3, 6—7, 9, and 12—16 are isolated from *Aconitum hemsleyanum* var. *circinatum* for the first time.

Key words: Ranunculaceae; *Aconitum hemsleyanum* Pritz. var. *circinatum* W. T. Wang; diterpenoid alkaloids; 8-O-methylsachaconitine; liljestrandisine; vilmorianine C; yunaconitine

毛茛科 (Ranunculaceae) 乌头属 *Aconitum* L. 植物全世界有 300 余种, 我国的乌头属植物近 200 种, 云南省为其分布中心, 该属植物虽为有毒植物, 但也是重要的药用植物, 具有祛风湿、治跌打损伤、止咳喘、解热等作用。乌头属植物的主要药效成分和毒性成分均为二萜生物碱, 被认为是乌头属植物的特征性化学成分。由于其显著的药理作用, 乌头属植物受到国内外学者的广泛关注, 具有很大的开发利用价值和研究意义。拳距瓜叶乌头 *Aconitum*

hemsleyanum Pritz. var. *circinatum* W. T. Wang 系毛茛科乌头属植物, 主要分布于四川西部、云南西北部、贵州西部^[1], 该植物的化学成分已有报道, 主要为 C_{19} 型二萜生物碱^[2-4]。本实验继续对拳距瓜叶乌头进行系统化学成分研究, 从甲醇提取物中共分离得到 17 个化合物, 均为 C_{19} 型二萜生物碱, 分别鉴定为黄草乌碱丁 (sachaconitine, 1)、8-甲氧基黄草乌碱丁 (8-methylsachaconitine, 2)、贡乌生 (liljestrandisine, 3)、塔拉地萨敏 (talatisamine,

收稿日期: 2017-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21362045); 云南省科技惠民专项 (2016RA046)

作者简介: 何 丹, 女, 贵州贵阳人, 在读硕士研究生, 研究方向为药用植物资源化学与开发利用。E-mail: 804728343@qq.com

*通信作者 沈 勇 Tel: (0871)65227213 E-mail: pharmsy@sina.com

4)、查斯曼宁(chasmannine, 5)、8-甲氧基塔拉胺(8-methyltalisamine, 6)、14-乙酰塔拉胺(14-O-acetylaltalisamine, 7)、8-去乙酰滇乌碱(8-deacetylyunaconitine, 8)、crassicautine (9)、crassicaudine (10)、粗茎乌头碱甲(crassicauline A, 11)、黄草乌碱丙(vilmorianine C, 12)、黄草乌碱甲(vilmorianine A, 13)、滇乌碱(yunaconitine, 14)、transconitine B (15)、工布乌碱(kongboendine, 16)、大渡乌碱(franchetine, 17)。其中化合物2、3、6、7、9、12~16为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

VG Autospec 3000 型质谱仪(英国 Micromass 公司); Bruker Avance-400、500、600 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); 柱色谱硅胶(200~300 目)、中性氧化铝和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 均为临沂市海祥化工有限公司生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 顶佳高速多功能粉碎机 DJ-500Y(上海顶佳机械设备有限公司); Hei-vap digital G3 旋转蒸发仪(德国海道夫公司)。

拳距瓜叶乌头于 2016 年采自云南省迪庆州维西县, 经中国科学院华南植物园杨亲二研究员鉴定为拳距瓜叶乌头 *Aconitum hemsleyanum* Pritz. var. *circinatum* W. T. Wang。

2 提取与分离

23 kg 拳距瓜叶乌头干燥块根粉碎后, 用甲醇浸泡 24 h 后渗漉 48 h, 回收溶剂至浸膏状。用 1.5% HCl 溶解并滤过, 滤液用 5% NaOH 调 pH 至 9, 醋酸乙酯萃取 5 次, 回收醋酸乙酯并蒸干获得二萜生物碱粗提物 500 g。粗提物经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮-二乙胺(15:3:1→10:7:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检查后合并得 10 个流分(Fr. 1~10)。其中 Fr. 4 经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 70:1) 反复分离纯化得到化合物 16 (0.1 g)、17 (0.1 g)、10 (0.1 g)。Fr. 5 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮-二乙胺 15:1:1, 氯仿-甲醇 16:1)、氧化铝柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 4:1)、Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1) 分离纯化得到化合物 1 (0.7 g)、7 (2.0 g)、5 (1.4 g)、6 (2.5 g)、2 (0.1 g)。Fr. 6 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮-二乙胺 17:1:1; 氯仿-甲醇 10:1), 分离纯化得到化合物 4 (31.6 g)。Fr. 7 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮-二乙胺 13:1:1, 氯仿-甲醇 20:1)、Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1) 分离得到化合物 11 (2 g)、12 (1.7 g)。Fr. 8 经硅胶柱色

谱(石油醚-丙酮-二乙胺 15:1:2, 氯仿-甲醇 8:1) 分离纯化得到化合物 14 (195.3 g)、9 (4.5 g)、8 (0.3 g)、15 (0.3 g)、3 (1.1 g)、13 (0.3 g)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末, 分子式为 C₂₃H₃₇NO₄。ESI-MS (+) *m/z*: 392 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.14 (1H, t, *J* = 4.8 Hz, H-14β), 3.35 (3H, s, 16-OCH₃), 3.26 (3H, s, 1-OCH₃) 3.13 (1H, s, H-17), 1.04 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, NCH₂CH₃), 0.78 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 1 为黄草乌碱丁。

化合物 2: 白色无定形粉末, 分子式为 C₂₄H₃₉NO₄。ESI-MS (+) *m/z*: 406 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 3.96 (1H, t, *J* = 4.8 Hz, H-14β), 3.26 (3H, s, 16-OCH₃), 3.24 (3H, s, 1-OCH₃), 3.12 (3H, s, 8-OCH₃), 2.93 (1H, s, H-17), 1.04 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, NCH₂CH₃), 0.75 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 2 为 8-甲氧基黄草乌碱丁。

化合物 3: 白色无定形粉末, 分子式为 C₂₃H₃₇NO₅。ESI-MS (+) *m/z*: 408 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.20 (1H, t, *J* = 5.0 Hz, H-14β), 3.27 (3H, s, 18-OCH₃), 3.23 (3H, s, 1-OCH₃), 3.15 (1H, s, H-17), 1.02 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, NCH₂CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 3 为贡乌生。

化合物 4: 白色菱状结晶(丙酮), 分子式为 C₂₄H₃₉NO₅。ESI-MS (+) *m/z*: 422 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.11 (1H, t, *J* = 4.7 Hz, H-14β), 3.32 (3H, s, 16-OCH₃), 3.27 (3H, s, 1-OCH₃), 3.24 (3H, s, 18-OCH₃), 3.14 (1H, s, H-17), 1.03 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, NCH₂CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[8-9], 故鉴定化合物 4 为塔拉地萨敏。

化合物 5: 白色结晶(丙酮), 分子式为 C₂₅H₄₁NO₆。ESI-MS (+) *m/z*: 452 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.11 (1H, t, *J* = 4.6 Hz, H-14β), 3.31 (3H, s, 6-OCH₃), 3.30 (3H, s, 16-OCH₃), 3.29 (3H, s, 1-OCH₃), 3.23 (3H, s, 18-OCH₃), 3.15 (1H, s, H-17), 1.05 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, NCH₂CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[10-11], 故鉴定化合物 5 为查斯曼宁。

表 1 化合物 1~9 的 ^{13}C -NMR (DEPT) 数据
Table 1 ^{13}C -NMR (DEPT) data of compounds 1—9

碳位	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	86.2 d	86.5 d	86.2 d	86.4 d	85.3 d	85.9 d	85.8 d	83.9 d	83.1 d
2	26.0 t	26.8 t	25.7 t	25.8 t	26.2 t	26.0 t	26.2 t	35.1 t	33.4 t
3	38.7 t	38.1 t	32.7 t	32.8 t	35.2 t	32.7 t	32.7 t	71.8 d	72.1 d
4	35.3 s	34.8 s	38.6 s	38.7 s	39.5 s	38.5 s	38.5 s	44.7 s	43.3 s
5	50.3 d	51.1 d	45.7 d	37.5 d	48.0 d	46.2 d	35.3 d	49.5 d	47.9 d
6	25.0 t	24.3 t	24.6 t	24.8 t	82.2 d	23.6 t	25.0 t	83.0 d	82.7 d
7	45.6 d	40.1 d	46.4 d	45.8 d	52.8 d	39.9 d	45.4 d	48.9 d	48.2 d
8	72.5 s	78.2 s	73.5 s	72.8 s	72.6 s	77.8 s	73.7 s	73.5 s	78.8 s
9	46.9 d	45.8 d	46.2 d	47.0 d	50.3 d	45.5 d	46.2 d	53.4 d	46.1 d
10	37.8 d	46.2 d	46.0 d	45.9 d	38.4 d	45.8 d	45.0 d	42.1 d	35.9 d
11	48.6 s	49.3 s	50.5 s	48.7 s	50.4 s	49.3 s	48.7 s	50.2 s	50.9 s
12	28.3 t	28.8 t	27.8 t	27.7 t	28.6 t	28.4 t	28.5 t	35.9 t	37.0 t
13	45.7 d	38.2 d	40.5 d	46.0 d	45.7 d	38.0 d	46.0 d	75.9 s	75.5 s
14	75.6 d	75.3 d	75.7 d	75.6 d	75.8 d	75.0 d	77.0 d	79.8 d	79.2 d
15	39.4 t	33.7 t	42.1 t	38.3 t	39.5 t	33.2 t	40.9 t	41.9 t	41.6 t
16	82.3 d	82.5 d	72.4 d	82.2 d	82.4 d	82.2 d	81.7 d	83.1 d	83.9 d
17	62.7 d	62.7 d	63.1 d	63.0 d	62.4 d	62.7 d	62.4 d	61.9 d	61.4 d
18	26.2 q	26.6 q	79.4 t	79.5 t	79.4 t	79.5 t	79.5 t	77.3 t	77.4 t
19	57.3 t	56.9 t	53.0 t	53.2 t	54.0 t	53.0 t	53.1 t	49.0 t	48.8 t
NCH_2CH_3	49.4 t	49.6 t	48.6 t	49.5 t	48.1 t	49.3 t	49.4 t	47.9 t	48.9 t
NCH_2CH_3	13.8 q	13.9 q	13.6 q	13.7 q	14.2 q	13.6 q	13.7 q	13.5 q	13.6 q
1-OCH ₃	56.2 q	56.6 q	56.3 q	56.5 q	56.4 q	56.3 q	56.2 q	56.0 q	55.6 q
6-OCH ₃	—	—	—	—	58.7 q	—	—	58.3 q	56.1 q
8-OCH ₃	—	48.5 q	—	—	—	48.2 q	—	—	51.1 q
16-OCH ₃	56.4 q	56.6 q	—	56.4 q	55.6 q	56.2 q	56.3 q	57.5 q	59.1 q
18-OCH ₃	—	—	59.4 q	59.5 q	59.2 q	59.4 q	59.5 q	59.1 q	59.3 q
14-OC=O	—	—	—	—	—	—	170.8 s	166.4 s	166.5 s
COCH ₃	—	—	—	—	—	—	21.4 q	—	—
C-1'	—	—	—	—	—	—	—	122.3 s	122.2 s
C-2',6'	—	—	—	—	—	—	—	131.8 d	131.9 d
C-3',5'	—	—	—	—	—	—	—	113.7 d	113.7 d
C-4'	—	—	—	—	—	—	—	163.5 s	163.4 s
4'-OCH ₃	—	—	—	—	—	—	—	55.5 q	55.6 q

化合物 **6**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_5$ 。ESI-MS (+) m/z : 436 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.87 (1H, t, $J = 4.1$ Hz, H-14 β), 3.25 (3H, s, 18-OCH₃), 3.18 (3H, s, 1-OCH₃), 3.15 (3H, s, 8-OCH₃), 3.03 (3H, s, 16-OCH₃), 2.89 (1H, s,

H-17), 0.96 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, NCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 8-甲氧基塔拉胺。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_4$ 。ESI-MS (+) m/z : 464 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR

(400 MHz, CDCl_3) δ : 4.80 (1H, t, $J = 4.9$ Hz, H-14 β), 3.28 (3H, s, 16-OCH₃), 3.26 (3H, s, 1-OCH₃), 3.21 (3H, s, 18-OCH₃), 3.01 (1H, s, H-17), 2.04 (3H, s, COCH₃), 1.05 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 14-乙酰塔拉胺。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NO}_{10}$ 。ESI-MS (+) m/z : 618 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.14 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-14 β), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.40 (3H, s, 16-OCH₃), 3.31 (3H, s, 1-OCH₃), 3.28 (3H, s, 6-OCH₃), 3.25 (3H, s, 18-OCH₃), 3.02 (1H, s, H-17), 1.07 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, NCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 8-去乙酰滇乌碱。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{NO}_{10}$ 。ESI-MS (+) m/z : 632 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.95 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 4.80 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-14 β), 3.80 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.48 (3H, s, 16-OCH₃), 3.45 (3H, s, 1-OCH₃), 3.26 (3H, s, 8-OCH₃), 3.25 (3H, s, 6-OCH₃), 3.20 (3H, s, 18-OCH₃), 2.93 (1H, s, H-17), 1.07 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为 crassicautine。

化合物 **10**: 白色针状结晶 (丙酮), 分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_8$ 。ESI-MS (+) m/z : 598 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.05 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.52 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-4'), 7.42 (2H, dd, $J = 8.4, 7.9$ Hz, H-3', 5'), 5.05 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-14 β), 3.36 (3H, s, 16-OCH₃), 3.27 (3H, s, 1-OCH₃), 3.26 (3H, s, 6-OCH₃), 3.16 (3H, s, 18-OCH₃), 1.35 (3H, s, COCH₃), 1.07 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, NCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为 crassicaudine。

化合物 **11**: 白色结晶 (丙酮), 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{NO}_{10}$ 。ESI-MS (+) m/z : 644 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 4.85 (1H, d, $J =$

5.1 Hz, H-14 β), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.51 (3H, s, 16-OCH₃), 3.26 (3H, s, 1-OCH₃), 3.25 (3H, s, 6-OCH₃), 3.13 (3H, s, 18-OCH₃), 2.99 (1H, s, H-17), 1.31 (3H, s, COCH₃), 1.07 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, NCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为粗茎乌头碱甲。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{NO}_9$ 。ESI-MS (+) m/z : 628 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 5.03 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-14 β), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.37 (3H, s, 16-OCH₃), 3.27 (3H, s, 1-OCH₃), 3.25 (3H, s, 6-OCH₃), 3.16 (3H, s, 18-OCH₃), 2.87 (1H, s, H-17), 1.39 (3H, s, COCH₃), 1.07 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, NCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为黄草乌碱丙。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{NO}_{10}$ 。ESI-MS (+) m/z : 644 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.04 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 5.02 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-14 β), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.38 (3H, s, 16-OCH₃), 3.28 (3H, s, 1-OCH₃), 3.25 (3H, s, 6-OCH₃), 3.17 (3H, s, 18-OCH₃), 3.02 (1H, s, H-17), 1.40 (3H, s, COCH₃), 1.09 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, NCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[16-17], 故鉴定化合物 **13** 为黄草乌碱甲。

化合物 **14**: 白色菱状结晶 (丙酮), 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{NO}_{11}$ 。ESI-MS (+) m/z : 660 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 4.87 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-14 β), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.53 (3H, s, 16-OCH₃), 3.29 (3H, s, 1-OCH₃), 3.24 (3H, s, 6-OCH₃), 3.14 (3H, s, 18-OCH₃), 2.86 (1H, s, H-17), 1.32 (3H, s, COCH₃), 1.09 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, NCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为滇乌碱。

化合物 **15**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{NO}_{12}$ 。ESI-MS (+) m/z : 676 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2',

表 2 化合物 10~17 的 ^{13}C -NMR 数据
Table 2 ^{13}C -NMR data of compounds 10—17

碳位	10	11	12	13	14	15	16	17
1	85.1 d	85.0 d	85.1 d	83.5 d	83.1 d	83.6 d	86.7 d	86.7 d
2	26.4 t	26.3 t	26.4 t	33.1 t	33.5 t	65.3 d	24.4 t	24.3 t
3	34.9 t	35.8 t	34.9 t	71.8 d	71.7 d	67.7 d	32.8 t	32.7 t
4	39.0 s	39.1 s	39.2 s	43.1 s	43.2 s	43.9 s	37.4 s	37.3 s
5	49.3 d	49.1 d	44.9 d	46.7 d	47.4 d	49.9 d	47.9 d	47.9 d
6	82.7 d	83.0 d	82.8 d	82.2 d	82.3 d	82.4 d	74.9 d	74.9 d
7	43.9 d	49.6 d	44.9 d	44.7 d	44.7 d	45.6 d	128.8 d	128.3 d
8	85.9 s	85.6 s	85.8 s	85.8 s	85.6 s	85.1 s	137.1 s	136.9 s
9	49.0 d	41.0 d	49.1 d	48.7 d	48.7 d	45.8 d	43.0 d	43.0 d
10	44.9 d	45.1 d	43.9 d	43.6 d	40.8 d	40.6 d	49.5 d	49.5 d
11	50.3 s	50.2 s	50.5 s	50.5 s	50.2 s	52.7 s	50.6 s	50.5 s
12	29.0 t	34.9 t	29.0 t	28.3 t	35.2 t	37.4 t	30.0 t	29.7 t
13	39.1 d	74.7 s	39.0 d	39.2 d	74.7 s	74.6 s	38.5 d	38.4 d
14	75.6 d	78.5 d	75.3 d	75.3 d	78.5 d	78.3 d	78.5 d	78.8 d
15	37.9 t	39.3 t	37.9 t	38.2 t	39.6 t	39.5 t	38.6 t	38.6 t
16	83.4 d	83.6 d	83.4 d	82.7 d	83.5 d	83.5 d	85.6 d	85.4 d
17	61.7 d	62.1 d	61.7 d	61.5 d	61.7 d	60.3 d	92.5 d	92.4 d
18	80.4 t	80.4 t	80.4 t	77.3 t	76.8 t	71.8 t	79.1 t	79.0 t
19	53.8 t	53.6 t	53.7 t	48.7 t	48.8 t	48.6 t	52.1 t	52.1 t
NCH ₂ CH ₃	49.3 t	49.2 t	49.3 t	47.8 t	47.4 t	45.3 t	49.1 t	49.1 t
NCH ₂ CH ₃	13.5 q	13.5 q	13.5 q	13.2 q	13.4 q	12.2 q	13.1 q	13.1 q
1-OCH ₃	56.1 q	57.8 q	56.1 q	55.7 q	55.9 q	56.1 q	57.2 q	57.2 q
6-OCH ₃	56.6 q	58.7 q	56.6 q	56.7 q	58.8 q	58.8 q	—	—
16-OCH ₃	57.9 q	56.2 q	57.8 q	57.9 q	57.8 q	58.6 q	56.2 q	56.1 q
18-OCH ₃	59.1 q	59.1 q	59.1 q	59.2 q	59.2 q	58.9 q	59.5 q	59.5 q
8-OC=O	169.7 s	169.9 s	169.8 s	169.8 s	167.0 s	169.9 s	—	—
COCH ₃	21.7 q	21.7 q	21.7 q	21.7 q	21.7 q	21.5 q	—	—
14-OC=O	166.4 s	166.2 s	166.1 s	166.0 s	166.1 s	166.1 s	166.3 s	166.5 s
C-1'	130.4 s	122.7 s	122.9 s	122.8 s	122.6 s	122.5 s	123.1 s	130.6 s
C-2',6'	129.7 d	131.7 d	131.7 d	131.7 d	131.7 d	131.7 d	131.7 d	129.6 d
C-3',5'	128.5 d	113.7 d	113.7 d	113.7 d	113.8 d	113.8 d	113.6 d	128.8 d
C-4'	133.0 d	163.4 s	163.3 s	163.4 s	163.5 s	163.5 s	163.3 s	132.8 d
4'-OCH ₃	—	55.4 q	55.4 q	55.4 q	55.5 q	55.5 q	55.4 q	—

6'), 6.91 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 4.88 (1H, d, J = 5.0 Hz, H-14β), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.46 (3H, s, 16-OCH₃), 3.29 (3H, s, 1-OCH₃), 3.21 (3H, s, 6-OCH₃), 3.17 (3H, s, 18-OCH₃), 3.09 (1H, s, H-17), 1.36 (3H, s, COCH₃), 1.14 (3H, t, J = 7.2 Hz, NCH₂CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl₃) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 15

为 transconitine B。

化合物 16: 白色无定形粉末, 分子式为 C₃₂H₄₃NO₇。ESI-MS (+) m/z : 554 [M+H]⁺。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.05 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 5.75 (1H, d, J = 5.9 Hz, H-7), 5.10 (1H, t, J = 5.0 Hz, H-14β), 4.37 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-6), 4.36 (1H, s, H-17), 3.83 (3H,

s, 4'-OCH₃), 3.34 (3H, s, 16-OCH₃), 3.27 (3H, s, 18-OCH₃), 3.24 (3H, s, 1-OCH₃), 1.01 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH₂CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) 数据见表 2。光谱数据与文献报道的一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为工布乌碱。

化合物 **17**: 白色无定形粉末, 分子式为 C₃₁H₄₁NO₆。ESI-MS (+) m/z : 524 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.05 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-2', 6'), 7.54 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-4'), 7.43 (2H, dd, $J = 7.3, 7.7$ Hz, H-3', 5'), 5.78 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-7), 5.14 (1H, t, $J = 5.0$ Hz, H-14 β), 4.40 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6), 4.38 (1H, s, H-17), 3.36 (3H, s, 16-OCH₃), 3.29 (3H, s, 18-OCH₃), 3.24 (3H, s, 1-OCH₃), 1.02 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH₂CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为大渡乌碱。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 27 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] Gao F, Liu X Y, Wang F P. Three new C-19 diterpenoid alkaloids from *Aconitum hemsleyanum* var. *circinatum* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(4): 785-790.
- [3] Gao F, Chen A Q, Wang F P. C19-Diterpenoid alkaloids from *Aconitum hemsleyanum* var. *circinatum* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(5): 876-879.
- [4] 高峰. 拳距瓜叶乌头中生物碱成分的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2005.
- [5] Pelletier S W, Mody N V. The structures of sachaconitine and isodelphinine from *Aconitum miyabei* Nakai [J]. *Tetrahedron Lett*, 1977, 18(46): 4027-4030.
- [6] Reina M, Madinaveitia A, La Fuente G D. Further norditerpenoid alkaloids from *delphinium cardiopetalum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(8): 1707-1711.
- [7] 谢光波, 王锋鹏. C-19 二萜生物碱贡乌生的结构研究 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(3): 482-483.
- [8] Yunusov M S, Yunusov S Y. The Structure of talatisamine [J]. *Chem Nat Compd*, 1970, 6(1): 85-87.
- [9] Ding L S, Chen Y Z, Wu F E. A diterpenoid alkaloid from *Aconitum vilmorinianum* var. *patentipilum* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(11): 3694-3696.
- [10] 周先礼, 简锡贤, 王锋鹏. 瓜叶乌头中生物碱成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(5): 14-17.
- [11] Pelletier S W, De Camp W H, Djatmati Z. Proof of the structure of the diterpene alkaloid chasmanine: The crystal and molecular structure of chasmanine 14 α -benzoate hydrochloride [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1976, 7(7): 253-254.
- [12] Boido V, Edwards O E, Handa K L, et al. Alkaloids of *Aconitum columbianum* Nutt. [J]. *Can J Chem*, 1984, 62(4): 778-784.
- [13] Sultankhodzhaev M N. Alkaloids of *Aconitum nemorum* [J]. *Chem Nat Compd*, 1995, 31(2): 233.
- [14] 陈泗英, 刘玉青. 丽江乌头的 8-去乙酰滇乌碱 [J]. 植物分类与资源学报, 1984, 6(3): 105-107.
- [15] Wang F P, Pelletier S W. Diterpenoid alkaloids from *Aconitum crassicaule* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(1): 55-62.
- [16] 杨崇仁, 郝小江, 王德祖, 等. 黄草乌的生物碱研究 I: 黄草乌碱甲和碱丙的化学结构 [J]. 化学学报, 1981, 39(2): 147-151.
- [17] 陈东林, 简锡闲, 王锋鹏. 直缘乌头根中生物碱成分的研究 [J]. 华西药学杂志, 2002, 17(5): 326-328.
- [18] 陈泗英. 颠乌碱的结构 [J]. 化学学报, 1979, 37(1): 15-20.
- [19] Zheng S Z, Gao L, Hao X J, et al. Norditerpenoid alkaloids from *Aconitum transsectum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(5): 951-954.
- [20] 阿萍, 陈东林, 陈巧鸿, 等. 工布乌碱的结构 [J]. 天然产物的研究与开发, 2002, 14(5): 6-8.
- [21] Wang F P, Li Z B, Dai X P, et al. Structural revision of franchetine and vilmorisine, two norditerpenoid alkaloids from the roots of *Aconitum* spp. [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(7): 1539-1542.