

滇川翠雀花中生物碱成分研究

陈琳^{1,2}, 单连海¹, 高峰¹, 黄帅¹, 周先礼^{1*}

1. 西南交通大学生命科学与工程学院, 四川 成都 610031

2. 西华师范大学化学化工学院, 四川 南充 637002

摘要: 目的 对滇川翠雀花 *Delphinium delavayi* 中的生物碱成分进行研究。方法 利用硅胶、ODS、氧化铝和高效液相色谱等柱色谱方法进行系统分离纯化, 通过 HR-ESI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等波谱手段以及文献对比方法鉴定化合物的结构。结果 从滇川翠雀花中共分离得到 14 个生物碱类成分, 包括 13 个牛扁碱型 C₁₉ 二萜生物碱: 翠雀亭(1)、翠雀它星(2)、delbonine(3)、delbotine(4)、牛扁碱(5)、翠雀灵(6)、德尔瓦印 A(7)、德尔瓦印 B(8)、德尔色明甲(9)、氢茴酰牛扁碱(10)、拉翠碱 A 和 B(11)、shawurensine(12)、甲基牛扁碱(13) 和 1 个异喹啉类生物碱 *S*-glaucine(14)。结论 14 个生物碱均为首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物 14 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 滇川翠雀花; 生物碱; 翠雀亭; 牛扁碱; 德尔瓦印 A; *S*-glaucine

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)08-1773-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.08.006

Alkaloids from whole plant of *Delphinium delavayi*

CHEN Lin^{1,2}, SHAN Lian-hai¹, GAO Feng¹, HUANG Shuai¹, ZHOU Xian-li¹

1. School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Delphinium delavayi*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by column chromatography silica gel, ODS, aluminium oxide, and HPLC. Their structures were elucidated on the basis of extensive spectroscopic analysis, including HR-ESI-MS, NMR experiments and comparison of their spectral data with those described in the literature. **Results** Thirteen lycoctonine C₁₉-type diterpenoid alkaloids and one isoquinoline alkaloid were isolated from the whole plant of *D. delavayi*, and the structures were identified as delphatine (1), deltatsine (2), delbonine (3), delbotine (4), lycoctonine (5), delsemine (6), delavaine A (7), delavaine B (8), delsemine A (9), anthranoyllycoctonine (10), gyalanine A and B (11), shawurensine (12), methyllycaconitine (13), and *S*-glaucine (14) respectively. **Conclusion** All compounds are isolated from the plants of *D. delavayi* for the first time. Among them, compound 14 is isolated from the plants of genus *Delphinium* for the first time.

Key words: *Delphinium delavayi* Franch; alkaloid; delphatine; lycoctonine; delavaine A; *S*-glaucine

毛茛科(Ranunculaceae)翠雀属 *Delphinium* L. 植物为多年生草本植物。在我国, 本属植物有 18 种在民间供药用, 主治跌打损伤、风湿、牙痛、肠炎等症。另外, 有 4 种用作土农药杀虱和蚊、蝇幼虫^[1-2]。滇川翠雀花 *Delphinium delavayi* Franch. 为毛茛科翠雀属植物, 是《中华本草》收录名为鸡脚草的药用来源。其根药用, 药性辛、苦、温, 有

驱风除湿、散寒止痛、通络散瘀之功效, 用于治疗风湿关节痛、胃痛及跌打损伤^[3]。

目前鲜有对滇川翠雀花化学成分的研究报道, 为更好地开发利用翠雀属植物药用资源, 本实验对滇川翠雀花的生物碱类成分进行了系统研究。通过正、反相硅胶, 氧化铝和高效液相色谱等方法, 从中分离得到 14 个生物碱, 包括 13 个牛扁碱型 C₁₉

收稿日期: 2018-01-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81773605); 四川省小分子天然药物创新团队(15TD0048); 中央高校基础科研业务费专项(2682017QY04); 四川省教育厅一般项目(15ZB0140)

作者简介: 陈琳, 女, 博士, 讲师, 从事天然药物化学研究。E-mail: linchen0329@hotmail.com

*通信作者 周先礼, 男, 博士生导师, 教授, 从事天然药物化学研究。E-mail: zhoulx@swjtu.edu.cn

二萜生物碱：翠雀亭 (delphatine, **1**)、翠雀它星 (deltatsine, **2**)、delbonine (**3**)、翠雀波亭 (delbotine, **4**)、牛扁碱 (lycoctonine, **5**)、翠雀灵 (delsoline, **6**)、德尔瓦印 A (delavaine A, **7**)、德尔瓦印 B (delavaine B, **8**)、德尔色明甲 (delsemine A, **9**)、氨基酰牛扁碱 (anthranoyllycoctonine, **10**)、拉翠碱 A 和 B (gyalanine A/B, **11**)、shawurensine (**12**)、甲基牛扁碱 (methyllycaconitine, **13**) 和 1 个异喹啉类生物碱 *S*-glaucine (**14**)。结构见图 1。14 个生物碱均为首次从该植物中分离得到，其中，化合物 **14** 为首次从翠雀属植物中分离得到。本实验首次系统研究了该药用植物的化学成分，为后续药理活性筛选和合理开发应用提供了理论基础。

1 仪器与材料

Brucker AVANCE DRX-600 和 Bruker AV 400 核磁共振谱仪 (Brucker 公司)，ACQUITY UPLC I-Class 超高效液相色谱与 Xevo G2-S QToF 四级杆飞行时间质谱联用仪 (Waters 公司)；Hei-vap digital G3 旋转蒸发仪 (Heidolph 公司)；柱色谱用硅胶 (200~300 目，青岛海洋化工厂)；碱性氧化铝 (100~200 目，天津致远化学试剂公司) 和 ODS 硅胶 (40~60 μm ，Merck 公司) 为吸附剂；所用试剂均为分析纯。

滇川翠雀花于 2015 年 7 月采自四川宝兴，由西南交通大学宋良科副教授鉴定为毛茛科翠雀属植物滇川翠雀花 *Delphinium delavayi* Franch.，标本 (DC20150706) 保存于西南交通大学生命科学与工程学院。

2 提取与分离

滇川翠雀花全草 (9.2 kg) 阴干后粉碎，95% 乙

醇冷浸 6 次，每次 3 d。合并乙醇提取液，浓缩得乙醇浸膏。将其用水溶解后稀盐酸调至 pH 值 2~3，分别用石油醚、醋酸乙酯萃取，每次各 1 L，共 4 次，分别合并萃取液，浓缩得石油醚萃取物和醋酸乙酯萃取物，剩余水溶液用浓氨水碱化至 pH 值 9~10 后用二氯甲烷萃取，每次 1 L，共 4 次，合并二氯甲烷萃取液，浓缩得总生物碱 (70.0 g)。

总生物碱经硅胶柱色谱，梯度洗脱 (二氯甲烷-甲醇 100:1 $\rightarrow$ 0:1)，经 TLC 检测得到 6 个部分 A~F。B 部分通过硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 70:1 $\rightarrow$ 0:1+1% 二乙胺) 得到组分 B1~B3；通过反复硅胶柱色谱并结合高效液相色谱 (甲醇-水 1:1) 对组分 B1 进行纯化得到化合物 **1** (200 mg)；组分 B3 采用硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 50:1 $\rightarrow$ 0:1+1% 二乙胺)，得到 3 个部分 B3-1~B3-3，B3-1 部分用石油醚-丙酮 (45:1) 纯化得到化合物 **2** (42 mg)；B3-2 部分采用碱性氧化铝柱色谱，氯仿-丙酮 (50:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱得到 2 个部分 B3-2-1 和 B3-2-2，B3-2-1 部分采用反相硅胶柱色谱 (甲醇-水 1:9) 纯化得到化合物 **3** (80 mg)。B3-2-2 部分经石油醚-丙酮重结晶得到化合物 **5** (124 mg)。B3-3 部分经反相硅胶柱色谱纯化 (甲醇-水 1:1) 得化合物 **4** (11 mg)。C 部分经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 100:0 $\rightarrow$ 1:1)，得到化合物 **6** (21 mg)。E 部分经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 45:0 $\rightarrow$ 0:1) 得到 4 个部分 E1~E4，E1 用丙酮重结晶得到化合物 **7** (7 mg)，E2 通过硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 30:1+1% 二乙胺) 得到 2 个部分 E2-1 和 E2-2，E2-1 经反相硅胶柱色谱 (乙腈-水 3:7) 纯化得到化合物 **8** 和 **9** (47 mg)，E2-2 采用硅胶柱色

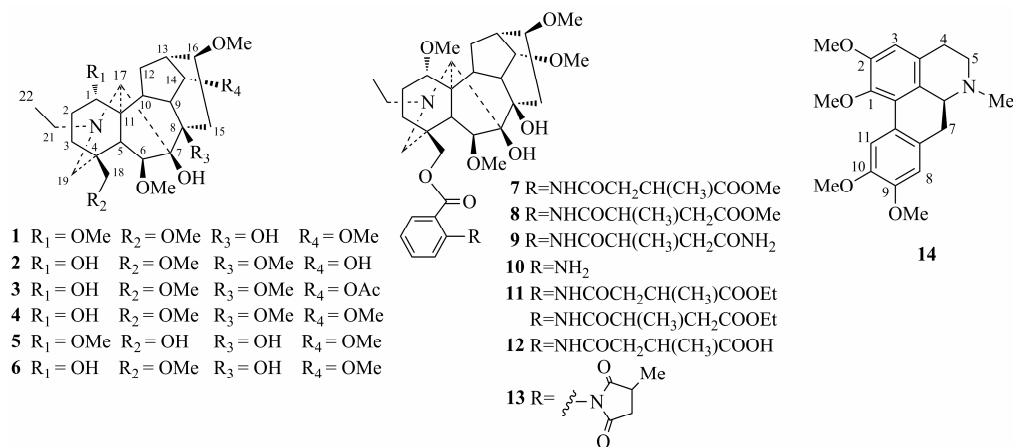


图 1 化合物 1~14 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—14

谱(石油醚-丙酮 30:1+1%二乙胺)得到化合物 **10** (17 mg)、**11** 和 **12** (26 mg)。E4 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 7:1+1%二乙胺)纯化得到化合物 **13** (2 mg) 和 **14** (41 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色无定形粉末, 分子式 $C_{26}H_{43}NO_7$, HR-ESI-MS m/z : 482.304 5 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.02 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 3.23, 3.28, 3.32, 3.39 和 3.40 (各 3H, s, $5 \times OMe$), 3.57 (1H, t, $J = 4.2$ Hz, H-14 β); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 84.0 (C-1), 26.2 (C-2), 32.4 (C-3), 38.2 (C-4), 43.3 (C-5), 90.6 (C-6), 88.4 (C-7), 77.5 (C-8), 49.8 (C-9), 38.1 (C-10), 48.9 (C-11), 28.8 (C-12), 46.1 (C-13), 84.3 (C-14), 33.5 (C-15), 82.7 (C-16), 64.7 (C-17), 78.1 (C-18), 52.8 (C-19), 51.1 (C-21), 14.1 (C-22), 55.7 (1-OMe), 57.4 (6-OMe), 57.8 (14-OMe), 56.2 (16-OMe), 59.0 (18-OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为翠雀亭。

化合物 **2**: 无色无定形粉末, 分子式 $C_{25}H_{41}NO_7$, HR-ESI-MS m/z : 468.288 5 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.09 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 2.64 (2H, ABq, $J = 8.9$ Hz, H-19), 3.14 (1H, ABq, $J = 8.9$ Hz, H-18a), 3.30 (1H, ABq, $J = 8.9$ Hz, H-18b), 3.36, 3.38, 3.39 和 3.46 (各 3H, s, $4 \times OMe$), 3.65 (1H, brs, H-1 β), 3.82 (1H, s, H-6 α), 3.98 (1H, brs, H-14 β); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 72.2 (C-1), 27.0 (C-2), 29.2 (C-3), 37.0 (C-4), 39.7 (C-5), 90.5 (C-6), 91.2 (C-7), 81.0 (C-8), 48.8 (C-9), 45.1 (C-10), 48.5 (C-11), 28.2 (C-12), 39.7 (C-13), 74.6 (C-14), 30.9 (C-15), 82.1 (C-16), 66.5 (C-17), 78.6 (C-18), 57.2 (C-19), 50.3 (C-21), 13.7 (C-22), 59.1 (6-OMe), 51.2 (8-OMe), 56.3 (16-OMe), 59.2 (18-OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为翠雀它星。

化合物 **3**: 无色无定形粉末, 分子式 $C_{27}H_{43}NO_8$, HR-ESI-MS m/z : 510.307 3 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.06 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 2.02 (3H, s, $COCH_3$), 2.81 和 2.88 (各 1H, dq, $J = 14.0$, 7.2 Hz, NCH_2CH_3), 3.12 (1H, ABq, $J = 8.8$ Hz, H-18b), 3.28 (3H, s, 8-OMe), 3.34 (3H, s, 16-OMe), 3.36 (3H, s, 6-OMe), 3.37 (3H, s, 8-OMe), 3.80 (1H, s, H-6 α), 4.77 (1H, t, $J = 4.2$ Hz, H-14 β); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 72.2 (C-1), 29.3 (C-2), 27.0

(C-3), 37.1 (C-4), 48.6 (C-5), 90.8 (C-6), 91.0 (C-7), 81.7 (C-8), 38.2 (C-9), 44.5 (C-10), 49.1 (C-11), 29.3 (C-12), 36.7 (C-13), 75.3 (C-14), 30.3 (C-15), 82.3 (C-16), 66.2 (C-17), 78.6 (C-18), 57.3 (C-19), 50.3 (C-21), 13.7 (C-22), 59.2 (6-OMe), 50.6 (8-OMe), 56.1 (16-OMe), 59.3 (18-OMe), 170.5, 21.4 (14- $OCOCH_3$)。以上波谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 delbonine。

化合物 **4**: 无色无定形粉末, 分子式 $C_{26}H_{43}NO_7$, HR-ESI-MS m/z : 482.304 4 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.09 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 3.36, 3.37, 3.38, 3.38 和 3.39 (各 3H, s, $5 \times OMe$), 3.46 (1H, t, $J = 4.2$ Hz, H-14 β), 3.66 (1H, brs, H-1 β), 3.81 (1H, s, H-6 α); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 72.3 (C-1), 27.0 (C-2), 29.6 (C-3), 37.1 (C-4), 49.0 (C-5), 91.1 (C-6), 91.1 (C-7), 82.0 (C-8), 36.7 (C-9), 44.8 (C-10), 49.1 (C-11), 29.3 (C-12), 39.0 (C-13), 84.1 (C-14), 30.1 (C-15), 83.1 (C-16), 66.1 (C-17), 78.8 (C-18), 57.4 (C-19), 50.3 (C-21), 13.7 (C-22), 59.4 (6-OMe), 50.7 (8-OMe), 57.6 (14-OMe), 56.4 (16-OMe), 59.4 (18-OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 delbotine。

化合物 **5**: 无色针晶(丙酮), 分子式 $C_{25}H_{41}NO_7$, HR-ESI-MS m/z : 468.288 5 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.03 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 2.33 (1H, dd, $J = 6.9$, 4.8 Hz, H-13), 2.43 (1H, dd, $J = 14.3$, 4.8 Hz, H-12), 2.91 (1H, s, H-17), 2.93 (1H, m, H-1), 3.06 (1H, t, $J = 6.2$ Hz, H-9), 3.21 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-16), 3.24, 3.33, 3.41 和 3.44 (各 3H, s, $4 \times OMe$), 3.59 (1H, t, $J = 4.2$ Hz, H-14 β), 3.34 (各 1H, ABq, $J = 7.2$ Hz, H-18a), 3.63 (各 1H, ABq, $J = 7.2$ Hz, H-18b), 3.86 (1H, s, H-6), 4.06 (1H, s, 8-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 84.3 (C-1), 26.1 (C-2), 31.6 (C-3), 38.5 (C-4), 49.6 (C-5), 90.6 (C-6), 88.5 (C-7), 77.5 (C-8), 43.3 (C-9), 46.1 (C-10), 48.9 (C-11), 28.7 (C-12), 38.1 (C-13), 83.9 (C-14), 33.6 (C-15), 82.6 (C-16), 64.8 (C-17), 67.8 (C-18), 52.6 (C-19), 51.1 (C-21), 14.1 (C-22), 55.8 (1-OMe), 57.9 (6-OMe), 57.8 (14-OMe), 56.3 (16-OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为牛扁碱。

化合物 **6**: 无色无定形粉末, 分子式 $C_{25}H_{41}NO_7$, HR-ESI-MS m/z : 468.289 0 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.09 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3),

1.87 (1H, m, H-12 β), 3.29 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-16), 3.33, 3.35, 3.36 和 3.41 (各 3H, s, 4 $\times$ OMe), 3.00 (1H, ABq, J = 9.0 Hz, H-18a), 3.38 (1H, ABq, J = 9.0 Hz, H-18b), 3.62 (1H, t, J = 4.2 Hz, H-14 β), 3.67 (1H, brs, H-1 β), 3.99 (1H, s, H-6), 4.06 (1H, s, 7-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 72.7 (C-1), 27.2 (C-2), 29.4 (C-3), 37.4 (C-4), 44.9 (C-5), 90.4 (C-6), 87.8 (C-7), 78.5 (C-8), 43.3 (C-9), 43.9 (C-10), 49.3 (C-11), 30.5 (C-12), 37.7 (C-13), 84.5 (C-14), 33.5 (C-15), 82.9 (C-16), 66.0 (C-17), 77.3 (C-18), 57.3 (C-19), 50.3 (C-21), 13.5 (C-22), 57.3 (6-OMe), 57.7 (14-OMe), 56.3 (16-OMe), 59.1 (18-OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为翠雀灵。

化合物 **7**: 无色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_{11}$ 。HR-ESI-MS m/z : 715.379 5 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.07 (3H, t, J = 7.0 Hz, NCH_2CH_3), 1.28 (3H, t, J = 7.0 Hz, 3''-CHCH $_3$), 3.26, 3.34, 3.38 和 3.41 (各 3H, s, 4 $\times$ OMe), 3.68 (3H, s, COOCH_3), 7.10~8.71 (4H, m, Ar-H), 11.17 (1H, brs, NHCO); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 83.9 (C-1), 26.1 (C-2), 32.2 (C-3), 37.6 (C-4), 43.2 (C-5), 90.9 (C-6), 88.5 (C-7), 77.5 (C-8), 51.0 (C-9), 38.1 (C-10), 49.1 (C-11), 28.7 (C-12), 46.1 (C-13), 83.9 (C-14), 33.7 (C-15), 82.5 (C-16), 64.5 (C-17), 69.8 (C-18), 52.3 (C-19), 50.3 (C-21), 14.1 (C-22), 55.8 (1-OMe), 57.8 (6-OMe), 58.1 (14-OMe), 56.3 (16-OMe), 114.7 (C-1'), 141.7 (C-2'), 120.7 (C-3'), 134.9 (C-4'), 122.5 (C-5'), 130.3 (C-6'), 168.0 (OCOAr), 172.0 (C-1''), 39.1 (C-2''), 39.0 (C-3''), 174.2 (C-4''), 51.0 (C-5''), 17.9 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为德尔瓦印 A。

化合物 **8**: 无色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_{11}$ 。HR-ESI-MS m/z : 715.379 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.07 (3H, t, J = 7.0 Hz, NCH_2CH_3), 1.33 (3H, t, J = 7.0 Hz, 2''-CHCH $_3$), 3.26, 3.34, 3.38 和 3.41 (各 3H, s, 4 $\times$ OMe), 3.68 (3H, s, COOCH_3), 7.10~8.71 (4H, m, Ar-H), 11.05 (1H, brs, NHCO); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 83.9 (C-1), 26.1 (C-2), 32.2 (C-3), 37.6 (C-4), 43.2 (C-5), 90.9 (C-6), 88.5 (C-7), 77.5 (C-8), 51.0 (C-9), 38.1 (C-10), 49.1 (C-11), 28.7 (C-12), 46.1 (C-13), 83.9 (C-14), 33.7 (C-15), 82.5 (C-16), 64.5 (C-17), 69.8 (C-18), 52.3 (C-19), 50.3 (C-21), 14.1 (C-22), 55.8

(1-OMe), 57.8 (6-OMe), 58.1 (14-OMe), 56.3 (16-OMe), 114.7 (C-1'), 141.9 (C-2'), 120.7 (C-3'), 134.9 (C-4'), 122.5 (C-5'), 130.3 (C-6'), 168.0 (OCOAr), 170.0 (C-1''), 41.5 (C-2''), 36.0 (C-3''), 175.9 (C-4''), 51.0 (C-5''), 17.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为德尔瓦印 B。

化合物 **9**: 无色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_{10}$ 。HR-ESI-MS m/z : 700.373 7 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.06 (3H, t, J = 7.2 Hz, NCH_2CH_3), 1.25 (3H, t, J = 7.0 Hz, 2''-CHCH $_3$), 3.26, 3.34, 3.38 和 3.41 (各 3H, s, 4 $\times$ OMe), 3.61 (1H, t, J = 4.2 Hz, H-14 β), 5.42 (2H, brs, CONH_2), 7.10~8.70 (4H, m, Ar-H), 11.08 (1H, brs, NHCO); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 83.9 (C-1), 26.1 (C-2), 32.2 (C-3), 37.6 (C-4), 43.2 (C-5), 90.9 (C-6), 88.5 (C-7), 77.5 (C-8), 50.5 (C-9), 46.1 (C-10), 49.0 (C-11), 28.7 (C-12), 38.1 (C-13), 83.9 (C-14), 33.7 (C-15), 82.5 (C-16), 64.5 (C-17), 69.8 (C-18), 52.3 (C-19), 51.0 (C-21), 14.1 (C-22), 55.8 (1-OMe), 57.8 (6-OMe), 58.0 (14-OMe), 56.3 (16-OMe), 114.9 (C-1'), 141.7 (C-2'), 120.7 (C-3'), 134.8 (C-4'), 122.6 (C-5'), 130.3 (C-6'), 167.9 (OCOAr), 173.4 (C-1''), 39.4 (C-2''), 39.2 (C-3''), 174.6 (C-4''), 18.2 (C-5'')。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为德尔色明甲。

化合物 **10**: 无色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_8$ 。HR-ESI-MS m/z : 587.326 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.06 (3H, t, J = 7.2 Hz, NCH_2CH_3), 3.25, 3.33, 3.37 和 3.41 (各 3H, s, 4 $\times$ OMe), 3.60 (1H, t, J = 4.2 Hz, H-14 β), 5.74 (2H, brs, CONH_2), 6.64~7.80 (4H, m, Ar-H); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 83.9 (C-1), 26.2 (C-2), 32.2 (C-3), 37.6 (C-4), 43.2 (C-5), 91.0 (C-6), 88.5 (C-7), 77.5 (C-8), 50.3 (C-9), 46.1 (C-10), 49.1 (C-11), 28.7 (C-12), 38.2 (C-13), 84.0 (C-14), 33.6 (C-15), 82.6 (C-16), 64.5 (C-17), 68.6 (C-18), 52.5 (C-19), 51.0 (C-21), 14.1 (C-22), 55.8 (1-OMe), 58.0 (6-OMe), 57.8 (14-OMe), 56.3 (16-OMe), 110.3 (C-1'), 150.7 (C-2'), 116.8 (C-3'), 134.3 (C-4'), 116.3 (C-5'), 130.7 (C-6'), 167.8 (OCOAr)。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为氨茴酰牛扁碱。

化合物 **11**: 无色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{11}$ 。HR-ESI-MS m/z : 729.389 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.07/1.06 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 1.28/1.35 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, $2''/3''\text{CHCH}_3$), 3.26, 3.34, 3.38 和 3.41 (各 3H, s, $4\times\text{OMe}$), 3.61 (1H, t, $J = 4.2$ Hz, H-14 β), 4.15/4.17 (2H, dd, $J = 2.0, 7.2$ Hz, OCH_2CH_3), 7.10~8.71 (4H, m, Ar-H), 11.18/11.05 (1H, brs, NHCO); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 82.7 (C-1), 26.3 (C-2), 32.4 (C-3), 37.3 (C-4), 43.4 (C-5), 91.1 (C-6), 88.7 (C-7), 77.7 (C-8), 50.6 (C-9), 38.3 (C-10), 49.1 (C-11), 28.2 (C-12), 46.3 (C-13), 84.1 (C-14), 33.9 (C-15), 82.3 (C-16), 64.7 (C-17), 70.0 (C-18), 52.5 (C-19), 50.6 (C-21), 14.0 (C-22), 56.0 (1-OMe), 58.0 (6-OMe), 58.2 (14-OMe), 56.5 (16-OMe), 114.8/114.9 (C-1'), 142.0/141.8 (C-2'), 120.8 (C-3'), 135.1 (C-4'), 122.7 (C-5'), 130.4 (C-6'), 168.2 (OCOAr), 172.6/170.1 (C-1''), 39.2/41.6 (C-2''), 39.7/36.0 (C-3''), 174.2/176.1 (C-4''), 59.5/59.4 (C-5''), 14.2 (C-6''), 18.1/17.3 (C-7''). 以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 1 对区域异构体, 拉翠碱 A 和 B。

化合物 **12**: 无色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{11}$ 。HR-ESI-MS m/z : 701.359 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.08 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 1.32 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, $2''\text{-CHCH}_3$), 3.26、3.33、3.36 和 3.40 (各 3H, s, $4\times\text{OMe}$), 3.61 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-14 β), 3.93 (1H, s, H-6 α), 7.09~8.70 (4H, m, Ar-H), 11.10 (1H, brs, NHCO); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 83.4 (C-1), 25.2 (C-2), 31.8 (C-3), 37.5 (C-4), 43.2 (C-5), 90.6 (C-6), 88.0 (C-7), 77.8 (C-8), 49.2 (C-9), 38.0 (C-10), 49.5 (C-11), 28.7 (C-12), 45.7 (C-13), 83.8 (C-14), 33.6 (C-15), 82.5 (C-16), 64.2 (C-17), 69.5 (C-18), 53.1 (C-19), 51.1 (C-21), 13.5 (C-22), 55.8 (1-OMe), 57.8 (6-OMe), 58.1 (14-OMe), 56.3 (16-OMe), 167.9 (OCOAr), 114.9 (C-1'), 141.6 (C-2'), 120.8 (C-3'), 134.8 (C-4'), 122.6 (C-5'), 130.2 (C-6'), 174.5 (C-1''), 39.0 (C-2''), 38.0 (C-3''), 175.3 (C-4''), 17.8 (C-5''). 以上波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为 shawurensine。

化合物 **13**: 无色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{10}$ 。HR-ESI-MS m/z : 683.347 7 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.06 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 3.25, 3.34, 3.35 和 3.41 (各 3H, s, $4\times\text{OMe}$), 3.60 (1H, t, $J = 4.2$ Hz, H-14 β), 7.27~8.05

(4H, m, Ar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 83.9 (C-1), 26.1 (C-2), 32.1 (C-3), 37.5 (C-4), 43.2 (C-5), 90.8 (C-6), 88.5 (C-7), 77.5 (C-8), 50.1 (C-9), 38.3 (C-10), 49.1 (C-11), 28.7 (C-12), 46.1 (C-13), 84.0 (C-14), 33.6 (C-15), 82.6 (C-16), 64.5 (C-17), 69.8 (C-18), 52.3 (C-19), 50.9 (C-21), 14.1 (C-22), 55.8 (1-OMe), 57.8 (6-OMe), 58.1 (14-OMe), 56.3 (16-OMe), 127.9 (C-1'), 133.6 (C-2'), 129.3 (C-3'), 133.6 (C-4'), 131.2 (C-5'), 130.0 (C-6'), 164.3 (OCOAr), 179.8 (C-1''), 37.0 (C-2''), 35.3 (C-3''), 175.0 (C-4''), 16.3 (C-5'')。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为甲基牛扁碱。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ 。HR-ESI-MS m/z : 356.177 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.09 (1H, s, H-11), 6.78 (1H, s, H-8), 6.59 (1H, s, H-3), 3.93, 3.90, 3.89 (各 3H, s, 2, 9, 10-OMe), 3.65 (3H, s, 1-OMe), 2.50~3.25 (7H, m, H-4, 5, 6 α , 7), 2.57 (3H, s, NCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 144.3 (C-1), 151.9 (C-2), 110.3 (C-3), 29.3 (C-4), 53.3 (C-5), 62.6 (C-6 α), 34.6 (C-7), 110.8 (C-8), 148.0 (C-9), 147.5 (C-10), 111.6 (C-11), 124.5 (C-11 α), 127.0 (C-11 β), 126.9 (C-11 γ), 60.2 (1-OMe), 55.8 (2-OMe), 55.8 (9-OMe), 55.9 (10-OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 *S*-glaucine。

参考文献

- [1] 肖培根, 王锋鹏, 高峰, 等. 中国乌头属植物药用亲缘学研究 [J]. 植物分类学报, 2006, 44(1): 1-46.
- [2] 吴月铭. 中国土农药志 [M]. 北京: 科学出版社, 1959.
- [3] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [4] 周先礼, 陈东林, 王锋鹏. 三小叶翠雀花中生物碱成分的研究 [J]. 华西药学杂志, 2005, 20(1): 1-3.
- [5] Pelletier S W, Joshi B S, Glinsli J A, et al. Deltatsine, a new C_{19} -diterpenoid alkaloid from *Delphinium tatsienense* Franch [J]. *Heterocycles*, 1984, 22(9): 2037-2042.
- [6] Alva A, Grandez M, Madinaveitia A, et al. Three new norditerpenoid alkaloids from *Consolida orientalis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(5): 530-534.
- [7] 何咏. 川黔翠雀中生物碱成分的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [8] Dezső C, Forgo P, Máthé I, et al. Acovulparine, a new norditerpene alkaloid from *Aconitum vulparia* [J]. *Helv*

- Chim Acta*, 2004, 87(8): 2125-2130.
- [9] Joshi B S, Desai H K, Pelletier S W, *et al.* Crystal and molecular structure of delsoline [J]. *J Chem Crystallogr*, 1992, 22(4): 477-483.
- [10] Pelletier S W, Harraz F M, Badawi M M, *et al.* The diterpenoid alkaloids of *Delphinium delavayi* Franch var. *pogonanthum* (H. -M.) Wang [J]. *Heterocycles*, 1986, 24(7): 1853-1865.
- [11] 徐庆妍, 浦海燕, 王建忠, 等. 峨嵋翠雀、黑水翠雀和拳距瓜叶乌头根中的生物碱成分研究 [J]. *华西药学杂志*, 1999, 14(5): 297-301.
- [12] 王峰鹏, Pelletier S W. 拉萨翠雀花生物碱成分的研究 [J]. *植物学报*, 1990, 32(9): 733-736.
- [13] Gu D Y, Aisa H A, Usmanova S K. Shawurensine, a new C 19-diterpenoid alkaloid from *Delphinium shawurensense* [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43(3): 298-301.
- [14] Mericli A H, Pırlıdar S, Süzgeç S, *et al.* Norditerpenoid alkaloids from the aerial parts of *Aconitum cochleare* Woroschin [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(2): 210-217.
- [15] Anakabe E, Carrillo L, Badía D, *et al.* Stereoselective synthesis of aporphine alkaloids using a hypervalent iodine (III) reagent-promoted oxidative nonphenolic biaryl coupling reaction. Total synthesis of (S)-(+)-glaucine [J]. *Synthesis*, 2004(7): 1093-1101.