

牧马豆生物碱成分研究

中国科学院上海药物研究所(200031)

高文运* 李医明 朱大元**

摘要 从豆科野决明属植物牧马豆 *Thermopsis lanceolata* R. Br. 的全草中分得 6 个生物碱。经物理常数测定及光谱分析,分别鉴定为黄华碱(I),13-羟基黄华碱(II),金雀花碱(III),N-甲基金雀花碱(IV),5,6-dehydrolupanine(V)和 N-(3-氧代丁基)金雀花碱(VI)。其中化合物 II 和 V 为首次从该植物中分得,化合物 VI 为首次从本属植物中分得。

关键词 野决明属 牧马豆 生物碱

牧马豆 *Thermopsis lanceolata* R. Br. 系豆科野决明属植物。该属植物主要分布于我国西北、华北、东北各地,同属植物中有许多用以入药治疗狂犬病^[1]。该属植物中均富含喹啉里西啶(quinolizidine)类生物碱,而近期研究表明,该类生物碱多具有抗癌、抗心率失调、抗微生物、抗溃疡、升白等多方面的药理作用^[2],特别是该类化合物较强的抗癌活性,引起了人们很大的兴趣。因此,我们对牧马豆全草中的生物碱进行了系统研究,以期获得一些具有生物活性的成分。目前已分得 6 个生物碱,现报道它们的分离和结构鉴定。

化合物 VI 为首次从该属植物中分得的生物碱成分,为淡黄色针状结晶,mp 117°C~118°C。IR 中 1704 cm^{-1} 示有羰基, 1658 cm^{-1} 示有叔酰胺结构。EIMS 中除 m/z 260 $[M^+]$,160,147,14 及 114 显示该类生物碱特征裂解外,还出现 $[M-43]$ 及 $[M-57]$ 的碎片峰,说明分子中可能含有 $-\text{CH}_2(\text{CO})\text{CH}_3$ 结构。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 中 δ 7.25 (1 H, dd, $J=8.8, 6.6$), δ 6.40 (1 H, dd, $J=8.8, 1.1$), δ .905 (1 H, dd, $J=6.6, 1.1$) (α -吡啶酮环), δ 3.96 (1 H, d, $J=15.4$) 及 δ 3.83 (1 H, dd, $J=15.4, 7.0$) 均为金雀花碱的特征信号;同时在 δ 2.3~2.5 (A_2B_2 , 4 H, m) 及 δ 1.92 (3H, s) 的信号说明该化合物应有 $-\text{N-CH}_2\text{CH}_2(\text{CO})\text{CH}_3$ -结构。综合以上数

据及与文献^[7]对照,可推定化合物 VI 即为 N-(3-氧代丁基)金雀花碱。其结构见图 1。

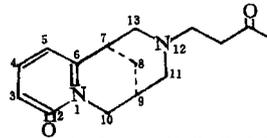


图 1 化合物 VI 的化学结构式

1 仪器及材料

熔点用 Koffler 显微熔点仪测定,未校正;红外光谱仪为 Perkin-Elmer 599B 型;质谱以 MAT-95 仪测定;氢谱以 Bruker-400 核磁共振仪测定;硅胶用青岛海洋化工厂产品;高效硅胶板用烟台化工研究院产品;中性 Al_2O_3 用上海新诚精细化工有限公司产品;生物碱以 KBiI_4 显色。牧马豆于 1995 年 7 月~8 月间委托中科院西北高原生物研究所王生新同志采自青海省。

2 提取和分离

牧马豆全草 30 kg 以 95% 乙醇热提,提出液减压回收乙醇,剩余物以 1% HCl 水溶液反复处理至残渣中检测不到生物碱。减压回收氯仿后得粗生物碱 230 g。该粗碱经反复硅胶及氧化铝柱层析分得化合物 I (大量), II (30 mg), III (50 mg), IV (100 mg), V (20 mg), VI (9 mg)。

3 鉴定

化合物 I:淡黄色正八面体结晶,分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$, mp 214°C (二氯甲烷-丙酮=5:1

* Address: Gao Wenyun, Department of Phytochemistry, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

** 通讯联系人

重结晶);元素分析的测定值(%)H:8.28,C:73.72,N:11.50,理论值(%)H:8.25,C:73.73,N:11.46; $[\alpha]_D + 150^\circ$ (c, 0.21, EtOH), $IR_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 2 927.5 (-CH₂-), 2 780.6, 2 770.3(Bohlmann 峰), 1 645.0(-N-CO-), 1 571.7, 1 548.6(-C=C-). EIMS m/z(%): 244[M⁺](36), 146(14), 98(100), 57(9). ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.29(1 H, dd, J=11.0, 6.9, C₄-H), 6.42(1 H, d, J=11.0, C₃-H), 5.97(1 H, d, J=6.9, C₅-H), 4.23(1 H, d, J=15.8, C_{10 β} -H), 3.66(1 H, dd, J=15.8, 6.7, C_{10 α} -H), 2.96(1 H, br. s, C₇-H), 2.77(1 H, d, J=9.02, C_{17 β} -H), 2.58(1 H, d, J=7.6, C_{15 β} -H), 2.31(1 H, d, J=10.5, C_{17 α} -H); ¹³C-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 163.6(s), 151.7(s), 138.6(d), 117.6(d), 104.4(d), 66.0(d), 63.5(t), 44.9(t), 35.4(d), 33.0(d), 29.8(t), 27.7(t), 25.3(t), 24.4(t)。以上数据与文献^[3]报道的黄华碱数据一致。

化合物 I:淡黄色针晶,分子式 C₁₅H₂₀N₂O₂, mp 81 °C(二氯甲烷-丙酮=2:1重结晶), $[\alpha]_D - 153^\circ$ (c, 0.07, EtOH); IR、¹HNMR 数据与文献^[4]报道的 13 β -羟基黄华碱数据一致。因此鉴定 I 为 13 β -羟基黄华碱。

化合物 II:淡黄色针晶,分子式 C₁₁H₁₄N₂O, mp 115 °C(二氯甲烷-丙酮=2:1重结晶); $[\alpha]_D - 101^\circ$ (c, 0.08, EtOH); IR、¹HNMR 数据与文献^[5]报道的金雀花碱数据一致,故鉴定 II 为金雀花碱。

化合物 III:无色针晶,分子式 C₁₂H₁₆N₂O, mp 137 °C(二氯甲烷-丙酮=4:1重结晶); $[\alpha]_D - 213^\circ$ (c, 0.08, EtOH); IR、

¹HNMR 数据与文献^[5]报道的 N-甲基金雀花碱数据一致,故鉴定 III 为 N-甲基金雀花碱。

化合物 IV:淡黄色油状物,分子式 C₁₅H₂₂N₂O, $[\alpha]_D + 41^\circ$ (c, 0.06, EtOH); IR、¹HNMR 数据与文献^[6]报道的 5, 6-dehydrolupanine 的数据一致,故鉴定 IV 为 5, 6-dehydrolupanine。

化合物 V:淡黄色针状结晶,分子式 C₁₅H₂₀N₂O₂, mp 117 °C(二氯甲烷-丙酮=5:1重结晶); $[\alpha]_D - 203^\circ$ (c, 0.04, EtOH), $IR_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 1 704.3(-CO-), 2 935.4(-CH₂-) 1 658.4(-H-CO-), 1 570.4, 1 538.3(-C=C-); EIMS m/z(%): 260[M⁺](50), 217(63), 203(41), 190(7), 160(13), 146(16), 114(100), 91(5), 71(5), 58(10); ¹HNMR(400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.25(1 H, dd, J=8.8, 6.6, C₄-H), 6.40(1 H, d, J=8.8, 1.1, C₃-H), 5.95(1 H, d, J=6.6, 1.1, C₅-H), 3.96(1 H, d, J=15.4, C_{10 β} -H), 3.83(1 H, dd, J=15.4, 7.0, C_{10 α} -H), 2.3~2.5(A₂B₂, 4H, m), 1.92(3 H, s, -COCH₃)。以上数据与文献^[7]报道的 N-(3-氧代丁基)金雀花碱数据一致。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海:上海人民出版社, 1975;1362,1901
- 2 王秀坤,等. 国外医药-植物药分册,1996;11(1):9
- 3 Cockburn W F, et al. Can J Chem, 1951;29:13
- 4 贾忠建,等. 高等学校化学学报,1990;11(9):1014
- 5 Ohmiya S, et al. Phytochemistry, 1974;13:643, 1016
- 6 Saito K, et al. Phytochemistry, 1989;28:958
- 7 Murakoshi L, et al. Phytochemistry, 1977;16:1460

(1998-01-05 收稿)

Alkaloids from Lanceleaf Thermopsis (*Thermopsis lanceolata*)

Gao Wenyun, Li Yiming and Zhu Dayuan (Department of Phytochemistry, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200031)

Abstract Six quinolizidine-type alkaloids were isolated from the whole plant of *Thermopsis lanceolata* R. Br.. They were thermopsine (I), 13 β -hydroxylthermopsine (II), cytisine (III), N-methylcytisine (IV), 5, 6-dehydrolupanine (V) and N-(3-oxobutyl) cytisine (VI) respectively. Compound II and V were ob-

tained from this species for the first time while compound VI was isolated for the first time from genus *Thermopsis*. All structures were elucidated on the basis of physico-chemical constants and spectroscopic evidences.

Key words *Thermopsis lanceolata* R. Br. quinolizidine alkaloids

多舌飞蓬黄酮成分的研究

华西医科大学药学院(成都 610041) 张印俊* 李良琼 杨培全** 张浩

摘要 从多舌飞蓬 *Erigeron multiradiatus* (Wall.) Benth. 全草中分得 12 个化合物, 其中 7 个为黄酮, 经理化性质和光谱分析鉴定为: 芹菜素(I)、槲皮素(II)、木犀草素(III)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷即灯盏甲素(IV)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷即异槲皮苷(V)、黄芩素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷即灯盏乙素(VI)和黄芩素-7-O- β -D-葡萄糖苷(VII)。以上化合物均系首次自该植物中分得, 其中 V 为首次从该属植物中分得。

关键词 多舌飞蓬 飞蓬属 黄酮

多舌飞蓬 *Erigeron multiradiatus* (Wall.) Benth. 为菊科飞蓬属植物, 主要分布于我国西南、川西北地区, 资源丰富, 全草入药^[1]。它与临床上用于治疗脑血管疾病的灯盏花素的原植物——灯盏细辛为同属同亚组植物, 其化学成分未见报道。为了开发新的药源, 作者对多舌飞蓬全草进行了化学成分的研究, 从中分离得到 12 个化合物, 其中 7 个为黄酮, 由理化性质和光谱分析鉴定为芹菜素(apigenin, I)、槲皮素(queracetin, II)、木犀草素(luteolin, III)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷即灯盏甲素(apigenin-7-O- β -D-glucuronide, IV)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷即异槲皮苷(isoquercetin, V)、黄芩素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷即灯盏乙素(scutellarein-7-O- β -D-glucuronide, VI)、黄芩素-7-氧- β -D-葡萄糖苷(plantagin, VII)。以上化合物均系首次自该植物中分离得到, 其中化合物 V 为首次从该属植物中获得。

1 仪器和材料

熔点用电热数字显示熔点仪测定(温度计未校正); 紫外用岛津 UV-2200 型紫外光

谱仪测定; 红外用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定; 质谱用 M-80A 型、VG-707E 质谱仪测定; 核磁共振用 Bruker AC-E 200 MHz 及 Bruker AC-P300 MHz 型核磁共振谱仪测定。薄层层析用硅胶 G、GF₂₅₄、H; 青岛海洋化工厂出品。硅胶 H(160~200 目); 青岛海洋化工分厂出品。柱层析用聚酰胺(14~30 目); 中国人民解放军 83305 部队 701 厂出品。聚酰胺薄膜(10 cm×10 cm); 浙江黄岩化工厂出品。氘代试剂: 四川泸州火炬化工厂出品。药材样品采用四川甘孜藏族自治州炉霍县, 由华西医科大学药学院张浩教授鉴定。

2 提取和分离

多舌飞蓬全草 1 680 g, 用 95% 乙醇回流提取 6 次, 得浸膏, 用热水溶解, 冷却后水溶液依次用氯仿、乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩分别得到了氯仿、乙醚、乙酸乙酯、正丁醇提取物, 经柱层析从乙醚部分得 I、II、III, 从乙酸乙酯部分得 IV、V, 从正丁醇部分得 VI、VII。

3 鉴定

化合物 I: 浅黄色针晶, mp > 300 °C,

* Address: Zhang Yinjun, College of Pharmacy, West China University of Medical Sciences, Chengdu

张印俊 女, 1997 年毕业于华西医科大学药学院, 获药理学硕士学位, 现在四川抗菌素工业研究所新抗室工作, 主要从事抗生素的筛选和提取分离的研究工作。

** 研究生导师