

小叶唐松草化学成分的研究

梁志远^{1,2}, 汪 冶¹, 杨小生^{1*}, 郝小江¹

(1. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州教育学院 化学系, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 目的 研究小叶唐松草 *Thalictrum elegans* 的化学成分。方法 利用多种色谱技术进行分离和纯化, 根据理化常数测定和光谱数据 (IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT, HMBC) 分析鉴别以及与文献已知化合物对照。结果 从中分离出 6 个化合物, 分别为 thalimicrinone (I), thalactamine (II), 1, 2, 3, 10-四甲氧基-9-羟基-4, 5, 6, 6a-脱氢-7-阿朴芬酮 (III), 小檗碱 (IV), 对羟基苯甲酸甲酯 (V) 和 10-二十九碳醇 (VI)。结论 化合物 III 为一新的天然产物, 其他已知化合物都是首次从该植物中获得。

关键词: 小叶唐松草; 异喹啉类生物碱; 阿朴芬酮

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)03-0243-03

Study on chemical constituents of *Thalictrum elegans*

LIANG Zhi-yuan^{1,2}, WANG Ye¹, YANG Xiao-sheng¹, HAO Xiao-jiang¹

(1. Key Laboratory of Chemistry for Natural Products, Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Department of Chemistry, Guizhou Educational College, Guiyang 550003, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of *Thalictrum elegans* Wall. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for isolation and purification of the constituents. Their structures were identified by chemical and spectral analysis (IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT, HMBC). **Results** Six compounds were isolated from *T. elegans*, they are thalimicrinone (I), thalactamine (II), 1, 2, 3, 10-tetraethoxy-9-hydroxy-4, 5, 6, 6a-dehydro-7-aporphinone (III), berberine (IV), methyl *p*-hydroxybenzoate (V), and 10-nonacosanol (VI), respectively. **Conclusion** Compound III is a new one, other known compounds are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Thalictrum elegans* Wall; isoquinoline alkaloids; aporphinone

毛茛科唐松草属 *Thalictrum* L. 植物是我国民间草药“马尾连”的主要资源, 民间主要用于治疗肝炎、肠炎和赤目^[1]。近几十年来, 由于从中发现了不少抗癌、降压、抗菌、止痛、利尿等活性成分而受到广泛重视, 在化学、药理、植物细胞学等方面都进行了一些较深入的研究。但是小叶唐松草化学成分的研究目前尚未见报道。本文研究了生长在云南丽江的小叶唐松草的化学成分, 经大孔树脂、反复硅胶柱色谱、凝胶色谱和制备薄层色谱等方法, 并通过理化性质检测和光谱测定, 从中分离和鉴定出 4 个生物碱和 2 个非生物碱, 其中化合物 III 是新的天然产物, 化合物 IV 为在该属植物中首次报道。

化合物 III: 桔红色粉末 (甲醇), mp 166 ~ 168, 该化合物对改良碘化铋钾试剂呈阳性反应, 初步推断为生物碱。IR (KBr) cm^{-1} : 显示在 3 742 (OH) 和

1 650 (>C=O) 处有吸收峰。由 EIMS 可知相对分子质量为 367。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) 在 3.98 (3H, s), 4.04 (3H, s), 4.05 (3H, s) 和 4.09 (3H, s) 处显示有 4 个甲氧基信号; 在 7.67 (s) 和 8.57 (s) 处有两个孤立芳香氢质子; 在 8.17 和 8.85 处有一个 AB 偶合系统 (*J* = 5.4 Hz), 是典型的异喹啉生物碱中一对顺式烯键偶合质子; 在 10.02 处有一吸收单峰 (D₂O exchangeable), 可推断分子中含有一个酚羟基。 ¹³C-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 显示共有 20 个碳信号, 其中有 12 个季碳, 从 DEPT 谱看出有 4 个伯碳: 55.6 (q), 60.9 (q), 61.4 (q) 和 61.9 (q); 4 个叔碳: 109.8 (d), 113.2 (d), 118.7 (d) 和 144.1 (d)。由此确定其分子式为 C₂₀H₁₇NO₆。综上所述, IR, MS, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据的分析可以初步推定该化合物为取代阿朴芬酮类型生物碱。从 HMBC 相关谱

* 收稿日期: 2003-05-05

基金项目: “西部之光”人才培养项目 (2001); 贵州省科技厅攻关项目 (2001)

作者简介: 梁志远, 贵州教育学院副教授, 从事天然产物研究。

* 通讯作者 Tel: (0851) 3804492 E-mail: yang-xiaosheng@yahoo.com

中可以看出两个孤立芳香氢为对位关系, 并且其中化学位移在 7.67(s) 处的芳香质子与阿朴芬酮结构中的 7-位酮羰基存在相关。另外在 10.02 处酚羟基质子与化学位移在 113.2 处的叔碳 C-8 ($\delta_{\text{H}}: 7.67$) 存在相关, 所以可以推知酚羟基在阿朴芬酮结构中 C-8 位置的邻位 9 位取代, 其他取代位置均为甲氧基取代。并发现该化合物与已知化合物 1, 2, 3, 9, 10-五甲氧基-4, 5, 6, 6a-脱氢-7-阿朴芬酮的 $^1\text{H-NMR}$ 数据基本相似^[2]。由此可以确定化合物 III 为 1, 2, 3, 10-四甲氧基-9-羟基-4, 5, 6, 6a-脱氢-7-阿朴芬酮。

1 仪器和材料

熔点用 X-4 型熔点测定仪测定(未经校正); 核磁共振谱用 NOVA-400 MHz 型超导核磁共振谱仪测定, TMS 作内标; 红外光谱用 KBr 压片法, BRUKER-VECTOR 22 型红外光谱仪测定; 质谱用 HP-5973 型质谱仪测定; 柱色谱用硅胶(200~300 目)、硅胶 H 和薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂生产; D₁₀₁ 大孔吸附树脂为天津友昌工贸有限公司产品; Sephadex LH-20 为 Sigma 产品。样品采自云南丽江, 经中国科学院昆明植物研究所闵天禄研究员鉴定为小叶唐松草 *T. elegans* W. l.

2 提取和分离

取小叶唐松草全株 5 kg, 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 滤过, 滤液减压回收乙醇后得棕褐色浸膏。将此浸膏上大孔树脂柱(D₁₀₁), 用水洗脱, 然后用 75% 乙醇洗脱, 合并洗脱液, 减压回收乙醇水液, 得浓缩物 123.5 g。将浓缩物进行硅胶柱色谱(200~300 目, 重 2 700 g), 用氯仿-甲醇梯度洗脱, 1~7 瓶浓缩物用石油醚-丙酮重结晶, 得化合物 VI; 8~15 瓶浓缩物经多次硅胶柱色谱, 并结合 Sephadex LH-20 色谱和 PTL C 纯化处理, 得化合物(II~IV); 19~37 瓶浓缩物用氯仿-甲醇重结晶, 得化合物(V)。

3 结果与鉴定

化合物 I: 淡黄色固体, mp 134 ~ 135 ; 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5$; IR KBr cm^{-1} : 1 706 (C=O), 792; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3.88, 3.93, 4.03, 4.08 (s, 每组 3H, 4 $\times$ OCH₃), 6.96 (2H, d, $J = 8$ Hz), 7.36 (1H, s), 7.95 (2H, d, $J = 8$ Hz), 7.99 (1H, d, $J = 5.2$ Hz), 8.48 (1H, d, $J = 5.2$ Hz); EIMS m/z (%): 353 (44, M^+), 338 (47), 322 (44), 310 (25), 135 (100), 107 (21), 92 (27), 77 (44)。其光谱数值与化合物 thalimicrinone 的文献值一致^[3], 为同一化合物。

化合物 II: 粉色针晶(石油醚-氯仿), mp 110 ~ 111 ; 分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$; IR KBr cm^{-1} : 1 646 (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 3.66 (3H, s, N-CH₃), 3.97, 3.98, 3.99 (s, 每组 3H, 3 $\times$ OCH₃), 6.71 (1H, d, $J = 7.2$ Hz), 6.99 (1H, d, $J = 7.2$ Hz), 7.66 (1H, s); EIMS m/z (%): 249 (M^+ , 100), 234 (19), 219 (20)。其光谱数值与化合物 thalactamine 的文献值一致^[4], 应为同一化合物。

化合物 III: 桔红色粉末(甲醇), mp 166 ~ 168 ; 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ 。通过对该化合物 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据(表 1), 并结合 HMBC 相关谱(图 1)的分析, 化合物 III 被鉴定为 1, 2, 3, 10-四甲氧基-9-羟基-4, 5, 6, 6a-脱氢-7-阿朴芬酮。

化合物 IV: 黄色针晶(甲醇), mp 202 ~ 204 。薄层色谱与小檗碱标准品 R_f 值一致, 其光谱数

表 1 化合物 III 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据
(100 MHz, DM SO-d_6)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound III
(100 MHz, DM SO-d_6)

序 号	$^1\text{H-NMR}$ (δ)	$^{13}\text{C-NMR}$ (δ)
1	-	147.3
2	-	147.2
3	-	154.8
3a	-	130.3
4	8.17 (d, $J = 5.4$ Hz)	118.7
5	8.85 (d, $J = 5.4$ Hz)	144.1
6a	-	145.0
7	-	180.0
7a	-	125.7
8	7.67 (s)	113.2
9	-	147.0
10	-	153.0
11	8.57 (s)	109.8
11a	-	127.3
11b	-	115.0
11c	-	121.4
1-OCH ₃	4.05 (s)	61.9
2-OCH ₃	4.04 (s)	60.9
3-OCH ₃	4.09 (s)	61.4
10-OCH ₃	3.98 (s)	55.6
9-OH	10.02 (brs.)	-

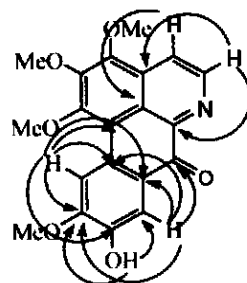


图 1 化合物 III 的主要 HMBC 相关谱

Fig. 1 Key HMBC of compound III

据与小檗碱的一致,故鉴定化合物IV为小檗碱。

化合物V:无色针晶(石油醚-丙酮),mp 120 ~ 122 ;薄层与对羟基苯甲酸甲酯标准品的R_f值一致。其光谱数据与该化合物的文献值一致^[5],故为同一化合物。

化合物VI:白色粉末(丙酮-石油醚),mp 72 ~ 74 ,分子式C₂₉H₆₀O。其光谱数据与化合物10-二十九碳醇的文献值相符,应为同一化合物^[6]。

致谢:核磁共振谱数据由贵州省中国科学院天然产物重点实验室张建副研究员测定,质谱数据由周欣副教授测定。

References

- [1] Tong Y Y, Chen B H, Xiao P G, *et al.* Botanical and pharmacognostical studies of the Chinese medicinal drug "Ma Wei-lian" [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1980, 15(9):

563-570.

- [2] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [3] Baser K H C. Isolation and identification of anisaldehyde and three alkaloids from leaves of *Thalictrum minus* var. *microphyllum* [J]. *J Nat Prod*, 1982, 45: 704-706.
- [4] Mdloy N M, Dutschew ska K B. Thalactamine, 1-oxo-2-methyl-5, 6, 7-trimethoxy-1, 2-dihydro-isoquinoline in *Thalictrum minus* variety [J]. *Tetrahedron Lett*, 1969: 1951-1953.
- [5] Scott K N. NMR parameters of biologically important aromatic acids I. Benzoic acid and derivative [J]. *J Magn Reson*, 1970, 2: 361-376.
- [6] Langer F, Schwink L, Devasagayaram A, *et al.* Preparation of functionalized dialkylzincs via a Boron-Zinc exchange. Reactivity and catalytic asymmetric addition to aldehydes [J]. *J Org Chem*, 1996, 61: 8229-8243.

毛泡桐花中黄酮类成分的分离与结构确定

杜欣^{1,2}, 师彦平^{1*}, 李志刚², 李瑜^{2*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学 应用有机化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:目的 对泡桐属植物抗菌中草药毛泡桐花 *Paulownia tomentosa* 中酚性类活性成分进行分离纯化和结构确定。方法 利用普通硅胶柱色谱和制备薄层色谱等方法进行分离、纯化,并经超导核磁共振(NMR)等现代波谱技术确定其结构。结果 从毛泡桐花的乙醇(95%)室温提取物中获得5个黄酮类的化合物,其结构被确定为:5,4'-二羟基-7,3'-二甲氧基双氢黄酮(I),5-羟基-7,3',4'-三甲氧基双氢黄酮(II),diplocone(III),mimulone(IV)和洋芹素(V)。结论 黄酮类I~V为首次从该属植物中获得,大量黄酮类成分很可能为毛泡桐花的主要活性成分。

关键词:玄参科;泡桐属;毛泡桐花;黄酮类

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2004)03-0245-03

Isolation and structural elucidation of flavones from flower of *Paulownia tomentosa*

DU Xin^{1,2}, SHI Yan-ping¹, LI Zhi-gang², LI Yu²

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. National Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Object To isolate and identify the flavones from the flower of *Paulownia tomentosa* (Thunb.) Steud., which has been used as traditional herb medicine in the treatment of some diseases.

Methods The flavones were isolated by column chromatography and their structures were elucidated through spectroscopic analysis (NMR). **Results** Five flavones were isolated and identified as 5, 4'-dihydroxy-7, 3'-dimethoxyflavanone (I), 5-hydroxy-7, 3', 4'-trimethoxyflavanone (II), diplocone (III), mimulone (IV) and apigenin (V). **Conclusion** All these compounds are obtained from the flower for the first time and the flavones should be as bioactive constituents.

* 收稿日期: 2003-06-21

基金项目: 中国科学院“百人计划”基金项目; 甘肃省自然科学基金项目(ZS021-A-25-011-Z)

作者简介: 杜欣(1972-), 男, 兰州大学化学化工学院硕士研究生, 在中国科学院兰州化学物理研究所主要从事天然产物化学方面的研究工作。

* 通讯作者 Tel: (0931)8277591 E-mail: shiyp@ns.lzb.ac.cn