

夏天无化学成分的研究

曾文亮¹, 张 玲^{2*}, 尚立霞²

(1. 山东大学药学院, 山东 济南 250012; 2. 山东省生物药物研究院, 山东 济南 250108)

夏天无系罂粟科紫堇属延胡索亚属植物伏生紫堇 *Corydalis decumbens* (Thunb.) Pers. 的块茎, 又名一粒金丹、伏地延胡索。早在清代赵学敏《本草纲目拾遗》中便有本药(一粒金丹)记载^[1], 今收载于《中华人民共和国药典》2000 年版一部。夏天无分布于江苏、安徽、浙江、福建等省, 为多年生草本。功能降压镇痉、行气止痛、活血去瘀。用于中风偏瘫、跌打损伤、风湿性关节炎、坐骨神经痛。民间用于治疗跌打损伤、消痈肿、便毒、天蛇毒、鸦翅毒^[2]。关于夏天无成分, 一般认为其主要活性成分为生物碱。笔者对夏天无化学成分进行了分离制备, 从其乙醇提取物中分离得到 7 个生物碱单体, 运用现代波谱技术分析, 确定其结构分别为: (+)-四氢巴马亭(I)、延胡索单酚碱(II)、毕扣扣灵(III)、普鲁托品(IV)、 α -别隐品碱(V)、隐品巴马亭(VI)、球紫堇碱(VII)。其中球紫堇碱(bulbocapnine)为首次从该植物中得到。

1 仪器、试剂与材料

BUCHI B-545 熔点测定仪(温度未校正), Varian INOVA-300 核磁共振波谱仪, NICOLET Magna 750 FT-红外光谱仪(KBr 压片), API-4000 质谱仪。离子交换树脂为西安蓝深公司生产, 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工有限公司生产, 试剂均为分析纯。夏天无采集于安徽亳州, 由山东中医药研究院生药室彭广芳研究员鉴定。

2 提取与分离

将夏天无块茎 5 kg, 粉碎成粗粉, 95% 乙醇提取, 减压浓缩后得浸膏, 用 1% HCl 溶解, 滤过, 滤液用 4% NaOH 调 pH 至 6.00, 滤过, 将该滤液上阳离子交换树脂, 用氨醇洗脱, 收集洗脱液, 减压浓缩得浸膏。该浸膏用 200~300 目的硅胶柱色谱分离, 用氯仿-甲醇梯度洗脱, 当氯仿-甲醇为 100:1 时得到化合物 I (1.75 g), 50:1 时得到化合物 II (50 mg)、III (1.25 g)、VII (15 mg), 25:1 时得到化合物 IV (2.5 g)、V (130 mg), 50:3 时得到化合物 VI (175 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(甲醇), mp 140~141 °C, 和标准品 TLC 对照, R_f 值相同, 氢谱、碳谱与文献[3]对照一致, 确定化合物 I 为(+)-四氢巴马亭。

化合物 II: 淡黄色柱状结晶(氯仿-甲醇), mp 189~190 °C, ¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz) δ : 6.68(1H, s, H-C₁), 6.70(1H, s, H-C₄), 6.79(1H, d, J=8.1 Hz, H-C₁₁), 6.88(1H, d, J=8.1 Hz, H-C₁₂), 5.59(1H, s, -OH), 3.85(6H, s, 2×OCH₃), 3.89(3H, s, OCH₃), 2.66(2H, m), 2.86(1H, m), 3.20(3H, m), 3.53(2H, m), 4.25(1H, m); ¹³C-NMR(CDCl₃, 75 Hz) 107.7(C-1), 145.2(C-2), 150.3(C-3), 110.9(C-4), 127.4(C-4a), 28.8(C-5), 51.5(C-6), 53.96(C-8), 128.5(C-8a), 144.0(C-9), 145.0(C-10), 114.2(C-11), 123.8(C-12), 127.6(C-12a), 36.3(C-13), 59.4(C-13a), 129.1(C-1a); EM-MS (*m/z*): 342[(M+1)⁺]; 氢谱、碳谱和质谱数据与文献[4]对照, 确定化合物 II 为延胡索单酚碱。

化合物 III: 黄色粉末状(甲醇), mp 194~194.7 °C, 氢谱、碳谱和红外数据与文献[5]对照一致, 确定化合物 III 为毕扣扣灵。

化合物 IV: 白色长方形柱状结晶(氯仿-甲醇), mp 208~209 °C, 氢谱、碳谱、质谱和红外与文献[3, 6]对照, 确定化合物 IV 为普鲁托品。

化合物 V: 白色柱状结晶(醋酸乙酯), mp 175~176 °C; ¹H-NMR(TMS/CDCl₃) δ : 1.864(3H, s, N-CH₃), 3.89, 3.86, 3.79(12H, s, 4×OCH₃), 7.04(1H, s, H-C₁), 6.67(1H, s, H-C₄), 6.92(1H, d, J=8.4 Hz, H-C₁₁), 6.82(1H, d, J=8.4 Hz, H-C₁₂); ¹³C-NMR(TMS/CDCl₃) δ : 113.2(C-1), 147.1(C-2), 149.2(C-3), 112.7(C-4), 134.2(C-4a), 32.3(C-5), 57.4(C-6), 41.3(-NCH₃), 49.8(C-8), 128.6(C-8a), 151.5(C-9), 60.7(OCH₃-9), 147.2(C-10), 55.5(OCH₃-10), 110.6(C-11), 127.5(C-12), 129.1

收稿日期: 2004-08-13

作者简介: 曾文亮(1980-), 男, 汉族, 江西丰城人, 山东大学在读硕士研究生。

* 通讯作者 Tel: (0531)8251337

(C-12a), 45.8(C-13), 131.1(C-14a); EM-MS (m/z): 386.7[(M+1)⁺]; 氢谱、碳谱和质谱数据与文献[4]对照, 确定化合物 V 为 α -别隐品碱。

化合物 VI: 白色柱状结晶(醋酸乙酯), mp 157~158 °C; ¹H-NMR(TMS/CDCl₃) δ : 6.95(1H, s, H-C₁), 6.63(1H, s, H-C₄), 6.91(1H, d, J = 7.8 Hz, H-C₁₁), 6.79(1H, d, J = 7.8 Hz, H-C₁₂), 5.94(2H, s, -OCH₂O-), 3.85(3H, s, OCH₃-C₉), 3.78(3H, s, OCH₃-C₁₀), 1.87(3H, s, -NH₃), 3.74(3H, m), 3.30(2H, m), 2.50(3H, m); ¹³C-NMR(TMS/CDCl₃) δ : 109.2(C-1), 145.9(C-2), 147.9(C-3), 110.3(C-4), 135.8(C-4a), 32.2(C-5), 41.1(N-CH₃), 57.4(C-6), 50.1(C-8), 128.4(C-8a), 151.5(C-9), 147.3(C-10), 110.5(C-11), 127.6(C-12), 129.4(C-12a), 46.1(C-13), 132.7(C-1a); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1646(C=O), 1485, 1285; EM-MS (m/z): 370[(M+1)⁺]; 氢谱、碳谱和质谱数据与文献[7]对照, 确定化合物 VI 为隐品巴马亭。

化合物 VII: 白色针状结晶(氯仿-丙酮), mp 198~200 °C; ¹H-NMR(TMS/CDCl₃) δ : 6.97(1H, s, -OH), 6.84(1H, d, J = 8.1 Hz, H-C₈), 6.82(1H, d, J = 8.1 Hz, H-C₉), 6.64(1H, m, H-C₃), 3.16(1H, m), 3.08(1H, m), 3.00(2H, m), 2.66(1H,

m), 2.54(3H, s, -NCH₃), 3.91(3H, s, -OCH₃), 6.09(1H, d), 5.95(1H, d), 2.47(2H, m); ¹³C-NMR(TMS/CDCl₃) δ : 118.5(C-1), 140.6(C-2), 146.1(C-3), 107.6(C-4), 127(C-4a), 29(C-5), 53(C-6), 43(-NCH₃), 62(C-7a), 35(C-8), 128(C-8a), 119(C-9), 111(C-10), 148(C-11), 143(C-12), 114(C-12a), 129(C-1a), 100.2(-OCH₂O), 56.3(-OCH₃), 氢谱和碳谱数据与文献[8]对照一致, 确定化合物 VII 为球紫堇碱。

References:

- [1] Zhao X M. *Compendium of Materia Medica Gleaning* (本草纲目拾遗) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1983.
- [2] Ch P (中国药典) [S]. Vol II. 2000.
- [3] Liu X Z, Yang M H, Yu D Q. Study on the alkaloids of *Corydalis decumbens* [J]. *Chin Pharmacol Bull* (中国药理学通报), 1979, 14(8): 370-371.
- [4] Liao J, Liang W Z, Tu G S. Isolation and identification of eleven tertiary alkaloids in *Corydalis decumbens* [J]. *Acta Pharmacol Sin* (中国药理学报), 1995, 4(2): 57-61.
- [5] Liu C, Zhao S X. Study on the chemical constituents of *Corydalis humosa* Migo [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 199, 20(5): 261-265.
- [6] Guinaudeu H, Shanmma M. The protopine alkaloids [J]. *J Nat Prod*, 1982, 45(3): 237-246.
- [7] Du F L, Chen S H, Yang C M, et al. Study on the chemical constituents of *Eomecon chinantha* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 24(4): 177-179.
- [8] Shafiee A, Ghanbarpour A, Lalezari I, et al. Alkaloids of *Papaver Genus* XI. Alkaloids of *Glaucium Vitellinum*, population isfahan [J]. *J Nat Prod*, 1979, 42(2): 174-178.

副萼紫薇的化学成分研究

姜旭¹, 张荣平^{2*}, 赵昱³, 窦辉³

(1. 江苏大学生物与环境工程学院, 江苏 镇江, 212013; 2. 昆明医学院药学院, 云南 昆明 650031; 3. 浙江大学药学院, 浙江 杭州 310031)

副萼紫薇 *Lagerstroemia calyculata* Kurz. 系千屈菜科紫薇属植物^[1], 千屈菜科全球约有 25 属 550 种, 广布于全世界, 主要分布于热带和亚热带地区, 尤以热带美洲为盛, 少数产温带和寒带。我国有 11 属约 47 种, 南北均有, 但以南部和西南部为多, 其中云南有 6 属 20 种。该属植物一些种类的木材坚硬、纹理通直、结构细致, 是珍贵的建筑装饰材料; 大多数种类的植物都有大而美丽的花, 常栽培作庭园观赏树; 有的种类在石灰岩石山可生长成乔木, 而且伐后萌蘖力强, 是绿化石灰岩石山的良好树种^[2]。该属

植物民间药用较多, 有活血、止痛、消风、清热、解毒的功效^[3]。笔者对未见化学成分报道的副萼紫薇进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为: 二氢- β -环除虫菊精(I)、芝麻素(II)、 β -谷甾醇(III)、clauslactone-K(IV)和白桦脂酸(V), 这 5 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点由国产 XRC-1 型显微熔点仪测定, 温度未校正; 旋光由 JASCO DIP-370 型数字式旋光仪测定; 红外光谱由 Bio-Rad TIS-135 型红外光谱仪