

- ponents of oil and *Semen Armeniacae Amarum* of Xinjiang [J]. *China Oils Fats* (中国油脂), 2002, 27(2): 31-33.
- [5] Zhang L, Ji J, Zhu X Y. Palmitic acid induces apoptosis in human hepatoma cell line, HepG2 cells [J]. *Acta Acad Med*

*Sin* (中国医学科学院学报), 2004, 26(6): 671-676.

- [6] Yan W B. Advance in studies on clinical application anthropometric essential fatty acid englobement balanced [J]. *J Pract Med* (实用医学杂志), 2003, 19(11): 1277-1279.

## 大花翠雀中生物碱成分的研究

韩毅丽, 高黎明\*, 朱开礼, 魏太保

(西北师范大学化学系 甘肃省高分子重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

大花翠雀 *Delphinium grandiflorum* L. 为毛茛科翠雀属 *Delphinium* L. 植物, 又名大花飞燕草, 生于山坡、草地、固定沙丘, 分布于云南北部、山西、河北、宁夏、内蒙古、东北等地; 蒙古、苏联西伯利亚地区也有分布。民间多用于治疗风热牙痛、疥癣、头虱等<sup>[1]</sup>。考虑到同一种植物生长的环境不同, 所含化学成分也不尽相同, 本实验在前人<sup>[2~4]</sup>研究的基础上选择宁夏固原市寨科乡的大花翠雀进行提取分离, 从大花翠雀中首次分得 4 个去甲二萜生物碱; 氢茴酰牛扁碱(I)、牛扁碱(II)、去氧牛扁碱(III)、草地乌头碱(IV)和 1 个生物碱: 氮-肉桂酰-2-苯基乙胺(V)。其中 I、III~V 均系首次自该植物中分离得到。

### 1 仪器与试剂

<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、DEDT、2D 在 Mercury plus 400 型核磁共振仪上测定, 以溶剂 CDCl<sub>3</sub>、TMS 为内标。色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 薄层色谱及柱色谱溶剂系统: 石油醚-丙酮。

### 2 提取及分离

将风干翠雀(全草及根)2.6 kg, 粉碎, 用 65% 乙醇浸泡, 每次浸泡 7 d, 共浸泡提取 3 次。蒸去溶剂, 得抽提物浸膏。浸膏用 1% 盐酸溶解, 调节 pH 1, 静置, 过夜, 滤去不溶物。然后用石油醚脱脂 3 次。再依次用浓氨水及 NaOH 调节 pH 11~12, 用三氯甲烷反复萃取 4 次, 合并三氯甲烷萃取液, 并将萃取液用无水硫酸钠进行干燥, 蒸干除去溶剂, 得粗碱约 4 g。用碘化铋钾试剂检测水溶液, 不含生物碱。将 4 g 粗碱用 200~300 目硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 每份收集 100 mL, 蒸干溶剂, 再进行柱色谱和薄层色谱分离, 共得到 5 种生物碱, 其中 4 种为去甲

二萜生物碱。

### 3 生物碱的结构鉴定

化合物 I: 白色无定形粉末, 分子式 C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.06 (3H, t, J = 6.8 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.23, 3.33, 3.35, 3.42 (3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>), 3.61 (1H, t, J = 4.2 Hz, 14β-H), 5.74 (2H, br s, NH<sub>2</sub>), 6.65~7.82 (4H, m, H-Ar)。<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 84.0 (d, C-1), 26.1 (t, C-2), 32.3 (t, C-3), 37.6 (s, C-4), 43.2 (d, C-5), 90.9 (d, C-6), 88.5 (s, C-7), 77.5 (s, C-8), 50.3 (d, C-9), 38.3 (d, C-10), 49.0 (s, C-11), 28.7 (t, C-12), 46.1 (d, C-13), 83.9 (d, C-14), 33.6 (t, C-15), 82.6 (d, C-16), 64.6 (d, C-17), 68.6 (t, C-18), 52.4 (t, C-19), 51.0 (t, C-21), 14.1 (q, C-22), 55.8 (q, OCH<sub>3</sub>-1), 58.0 (q, OCH<sub>3</sub>-6), 57.9 (q, OCH<sub>3</sub>-14), 56.3 (q, OCH<sub>3</sub>-16), 167.7 (s, OCO-Ar), 110.3 (s, C-1'), 150.7 (s, C-2'), 116.8 (d, C-3'), 134.3 (d, C-4'), 116.3 (d, C-5'), 130.7 (d, C-6')。氢谱、碳谱数据与文献值<sup>[5]</sup>基本一致, 故鉴定为氢茴酰牛扁碱 (anthranoyllycoctonine)。

化合物 II: 白色无定形粉末, 分子式 C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>7</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.04 (3H, t, J = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.24, 3.35, 3.42, 3.45 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>), 3.60 (1H, t, J = 4.8 Hz, 14β-H)。<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 84.3 (d, C-1), 26.2 (t, C-2), 31.6 (t, C-3), 38.1 (s, C-4), 43.2 (d, C-5), 90.6 (d, C-6), 88.5 (s, C-7), 77.5 (s, C-8), 49.6 (d, C-9), 38.5 (d, C-10), 48.8 (s, C-11), 28.7 (t, C-12), 46.1 (d, C-13), 83.9 (d, C-14), 33.6 (t, C-15), 82.6 (d, C-16), 64.8 (d, C-17), 67.8 (t, C-18), 52.6 (t, C-

收稿日期: 2006-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(20371040); 教育部科学技术研究重点项目(205161)

作者简介: 韩毅丽(1981-), 女, 山西省长治市人, 在读硕士研究生, 研究方向为有机分析、天然有机化学。

\* 通讯作者 高黎明 Tel: (0931)7971396 E-mail: gaolm@nwnu.edu.cn

19), 51.1 (t, C-21), 14.2 (q, C-22), 55.8 (q, OCH<sub>3</sub>-1), 57.9 (q, OCH<sub>3</sub>-6), 57.8 (q, OCH<sub>3</sub>-14), 56.3 (q, OCH<sub>3</sub>-16)。氢谱、碳谱数据与文献值<sup>[6]</sup>一致, 故鉴定为牛扁碱(lycoctonine)。

化合物 III: 白色无定形粉末, 分子式 C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.03 (3H, t, J = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.23, 3.32, 3.39, 3.41 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>), 3.58 (1H, t, J = 4.8 Hz, 14β-H)。<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 85.0 (d, C-1), 26.1 (t, C-2), 33.4 (t, C-3), 38.4 (s, C-4), 43.4 (d, C-5), 94.5 (d, C-6), 88.7 (s, C-7), 77.7 (s, C-8), 48.9 (d, C-9), 46.2 (d, C-10), 48.7 (s, C-11), 29.5 (t, C-12), 38.4 (d, C-13), 84.0 (d, C-14), 36.9 (t, C-15), 82.8 (d, C-16), 65.3 (d, C-17), 29.0 (t, C-18), 51.3 (t, C-19), 50.1 (t, C-21), 14.1 (q, C-22), 56.1 (q, OCH<sub>3</sub>-1), 57.8 (q, OCH<sub>3</sub>-6), 58.4 (q, OCH<sub>3</sub>-14), 56.3 (q, OCH<sub>3</sub>-16)。氢谱、碳谱数据与文献值<sup>[7]</sup>基本一致, 故鉴定为去氧牛扁碱(deoxylycoctonine)。

化合物 IV: 白色无定形粉末, 分子式 C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.03 (3H, t, J = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.27, 3.29, 3.41 (各 3H, s, 3 × OCH<sub>3</sub>), 3.71 (1H, t, J = 4.2 Hz, 14β-H)。<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 72.0 (d, C-1), 29.3 (t, C-2), 29.6 (t, C-3), 37.2 (s, C-4), 43.5 (d, C-5), 30.1 (d, C-6), 85.9 (s, C-7), 74.9 (s, C-8), 45.7 (d, C-9), 36.8 (d, C-10), 48.5 (s, C-11), 26.5 (t, C-12), 44.9 (d, C-13), 84.8 (d, C-14), 42.9 (t, C-15), 82.6 (d, C-16), 63.7 (d, C-17), 78.9 (t, C-18), 56.6 (t, C-19), 48.9 (t, C-21), 14.1 (q, C-22), 57.6 (q, OCH<sub>3</sub>-14), 56.2 (q, OCH<sub>3</sub>-16), 59.4 (q, OCH<sub>3</sub>-18)。氢谱、碳谱数据与文献值<sup>[8]</sup>基本一致, 故鉴定为草地乌头碱(umbrosine)。

化合物 V: 白色晶体, 分子式 C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.85 (2H, m, H-7), 3.65 (2H, m, H-8), 7.25 (5H, m, H-2, 3, 4, 5, 6), 6.39 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8'), 7.62 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7'), 7.50 (2H, dd, J = 1.6, 6.8 Hz, H-2', 6'), 7.35 (3H, m, H-3', 4', 5'), 5.58 (1H, s, NH)。<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 134.8 (s, C-1), 128.8 (d, C-2), 127.8 (d, C-3), 126.6 (d, C-4), 127.8 (d, C-5), 128.8 (d, C-6), 35.65 (t, C-7), 40.78 (t, C-8), 138.9 (s, C-1'), 128.7 (d, C-2'), 128.8 (d, C-3'), 129.8 (d, C-4'), 128.8 (d, C-5'), 128.7 (d, C-6'), 141.8 (d, C-7'), 120.5 (d, C-8'), 165.8 (s, C=O)。氢谱、碳谱数据与文献值<sup>[9,10]</sup>基本一致, 故鉴定为氮-肉桂酰-2-苯基乙胺(N-cinnamoyl-2-phenylethylamine)。

References:

[1] Wang J L, Zhou X L, Wang F P. Chemical studies on the diterpenoid alkaloids of *Delphinium giraldill* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(6): 498-502.  
 [2] Li C J, Chen D H. Alkaloidal constituents from aerial parts of *Delphinium grandiflorum* L. [J]. *J Integr Plant Biol* (植物学报), 1993, 35(1): 80-83.  
 [3] Deng Y P. Diterpenoid alkaloids from roots of *Delphinium grandiflorum* L. [J]. *Fitoterapia*, 1993, 64(3): 282.  
 [4] Nyamdari B, Shiiter E, Jigjidsuren T, et al. Norditerpenoid alkaloids from *Delphinium* species [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62: 543-550.  
 [5] Shamma M, Chinnesamy P, Miana G A. The alkaloids of *Delphinium cashmirianum* [J]. *J Nat Prod*, 1979, 42: 615.  
 [6] Pelletier S W, Mody N V, Varughese K I. Structure revision of 37 lycoctonine-related diterpenoid alkaloids [J]. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 6536.  
 [7] Jones A J, Benn M H. Diterpenoid alkaloids from *Delphinium* species [J]. *Canad J Chem*, 1973, 51(4): 486-499.  
 [8] Tel'nov V A, Golubev N M, Yunusov M S. A new alkaloid from *Aconitum umbrosum* [J]. *Khim Prirod Soedinienii*, 1976 (5): 675-676.  
 [9] Akhmedzhanova V I, Batsuren D. Alkaloids and flavonoids of *Oxytropis muricata* [J]. *Chem Nat Comp*, 1997, 33(3): 326-328.  
 [10] Ross S A, Al-Azeib M A, Krishnavem K S, et al. Alkaloids from the leaves of *Zanthoxylum syncarpum* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 1297-1299.

中华大蟾蜍皮化学成分的研究

李维熙<sup>1</sup>, 孙 辉<sup>1</sup>, 李 茜<sup>1</sup>, 张晓琦<sup>2</sup>, 叶文才<sup>1,2\*</sup>, 姚新生<sup>2</sup>

(1. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038; 2. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632)

中华大蟾蜍 *Bufo bufo gargarizans* Cantor 是 两栖纲无尾目蟾蜍属动物, 广泛分布于全国大部分