

土牛膝碱(abidenine)的分离及结构测定

曾陇梅 杨 苹 苏镜娱

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要

从土牛膝(*Achyranthes bidentata* Bl.)的根中分离到一种新的生物碱——土牛膝碱(abidenine)。通过波谱方法测定出土牛膝碱的化学结构为 5,6-二氢化-2,3,10,11-四甲氧基-二苯并[*a,g*]-喹啉盐(1)。

关键词: 土牛膝; 生物碱; 土牛膝碱; 结构测定

土牛膝(*Achyranthes bidentata* Bl.)的根具有抗菌、消炎等作用, 民间用于治疗喉炎, 颇有效。文献报道^[2]含三萜皂苷、蜕皮甾酮及牛膝甾酮(inokosterone)等化合物, 未见含生物碱的报道。我们首先从土牛膝根中分离到一种新的生物碱, 命名为土牛膝碱(abidenine) (1)。生物测试表明, 1 具有抑制人体分支杆菌(*Mycobacterium*)生长的作用。

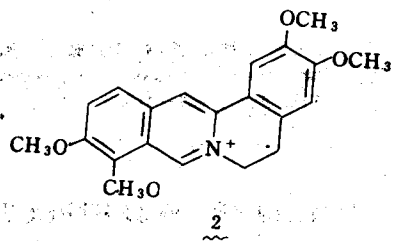
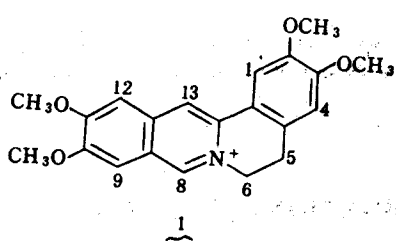
(一) 结果与讨论

将土牛膝根的乙醇提取物用氧化铝(中性)柱层析分离, 重结晶得亮黄色细针状结晶(1), 对 Dragendorff 试剂产生红棕色沉淀, 对 Mayer 试剂产生白色沉淀, 提示为生物碱。1 易溶于冷水, 离子色谱法证明水溶液中含溴离子, 表明 1 是含溴离子的生物碱盐。

通过 FDMS 法确定 1 的正离子部分的质量数为 352。进一步用 HREIMS 法确定该生物碱正离子部分的元素组成为 $C_{21}H_{22}NO_4$, 实验值: m/z 353. 1619 ($M^+ + 1$), 计算值: 353. 1613, 即其分子式为 $C_{21}H_{22}BrNO_4$ 。

从 1H NMR, ^{13}C NMR 及 DEPT 谱可知 1 分子中含有 4 个甲氧基: δ_H 3. 93 (3H, s), 3. 99 (3H, s), 4. 05 (3H, s), 4. 20 (3H, s); δ_C 56. 8 (q), 57. 3 (q), 57. 8 (q), 62. 6 (q), 有 6 个次甲基(CH): δ_C 110. 3 (d), 112. 5 (d), 121. 2 (d), 124. 6 (d), 128. 1 (d), 146. 1 (d), 和 9 个季碳: 120. 3 (s), 123. 2 (s), 130. 0 (s), 135. 2 (s), 140. 0 (s), 145. 9 (s), 150. 8 (s), 151. 8 (s), 153. 8 (s), 另外, 还有 2 个彼此相连的亚甲基片断($-CH_2-CH_2-$): δ_C 28. 2 (t), 57. 4 (t); δ_H 3. 22 (2H, t, $J=5. 0$ Hz, C_5-H), 4. 94 (2H, t, $J=5. 0$ Hz, (C_6-H)). 由于这 2 个亚甲基的质子均呈现 t 峰, 推测它们的另一端分别与季碳相连。从分子式可计算出 1 的不饱和度为 12, 故分子中应有 4 个环, 其中 2 个为苯环、另 1 个为芳香氮杂环。但从 1H NMR 可知 1 只有 6 个芳环质子: δ_H 7. 02, 7. 65, 8. 05 ($2 \times H$), 8. 69, 9. 74, 推测上述 4 个甲氧基均连于芳环上。从上述波谱数据及 UV、IR 波谱的比较, 证明 1 的碳架与巴马丁(palmatine)(2)相同^[1], (参见表 1)。

从表 1 可知, 1 的所有 6 个芳环质子均呈单峰, 表明与这些质子相连的碳原子均与季碳相邻; 而 2 的分子中却有 2 个相互偶合的芳环质子: δ_{H} 7.68, 7.84 ($2 \times \text{H}$, d, $J=4.0$ Hz, C_{11} , C_{12} , AB)。所以, 1 的分子中 4 个甲氧基应分别在 C-2, C-3, C-10 及 C-11 上, 即土牛膝碱的结构推定为 5, 6-二氢化-2, 3, 10, 11-四甲氧基-二苯并[a, g]-喹啉盐 (1)。



(二) 实验部分

仪器 日本岛津 UV-240 型紫外光谱仪, 美国 NICOLET 公司 5DX-FT 红外光谱仪, JEOL 公司 FX-90Q 核磁共振仪, 英国 VG 公司 MAT-711 型质谱仪。

表 1 土牛膝碱及巴马丁的紫外、红外及 ^1H NMR 波谱数据

Table 1 UV, IR, and ^1H NMR Data for Abidenine and Palmatine

	Abidenine (1)	Palmatine * * (2)
UV λ_{max} (nm) (log ϵ)	227, 266, 348, 431 4.47, 4.43, 4.44, 3.78	227, 266, 347, 430 4.47, 4.43, 4.44, 3.78
IR $-\gamma$ (cm $^{-1}$)	2850, 1518, 1612, 1640	2840, 1510, 1610, 1640
^1H NMR CD_3OD δ (PPm)	3.22 (2H, t, $J=5.0$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$)* 4.94 (2H, t, $J=5.0$ Hz, $\text{C}_6\text{-H}$)* 3.93 (3H, s) 3.99 (3H, s) 4.05 (3H, s) 4.20 (3H, s) 7.02 (1H, s, $\text{C}_1\text{-H}$) 7.65 (1H, s, $\text{C}_4\text{-H}$) 8.05 (2xH, s, C_9 , $\text{C}_{12}\text{-H}$) 8.69 (1H, s, $\text{C}_{13}\text{-H}$) 9.74 (1H, s, $\text{C}_8\text{-H}$)	3.20 (2H, t, $J=5.0$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$) 5.00 (2H, t, $J=5.0$ Hz, $\text{C}_6\text{-H}$) 3.92 (3H, s) 3.96 (3H, s) 4.01 (3H, s) 4.16 (3H, s) 6.66 (1H, s, $\text{C}_1\text{-H}$) 7.36 (1H, s, $\text{C}_4\text{-H}$) 7.65, 7.84 (2xH, d, $J=4.0$, AB, C_{11} , $\text{C}_{12}\text{-H}$) 8.49 (1H, s, $\text{C}_{13}\text{-H}$) 9.85 (1H, s, $\text{C}_8\text{-H}$)

* In CF_3COOD

* * ^1H NMR was measured in CDCl_3

将干土牛膝根 (0.6kg) 切碎, 用 95% 乙醇渗滤提取, 合并提取液, 减压浓缩, 得深棕色糖浆状物。将此糖浆状物溶于氯仿, 经中性氧化铝柱层析, 依次用石油醚、苯、乙醇/苯等溶剂洗脱, 从乙醇/苯 (1:99v/v) 的洗脱部份, 获得粗土牛膝碱。用乙醇-乙酸乙酯混合溶剂重结晶二次, 得纯土牛膝碱 (1), 亮黄色针状结晶, 900mg. m. p. 200 $^{\circ}\text{C}$ (分解)。

1 的 UV、IR 及 ^1H NMR 等波谱数据见表 1。

^{13}C NMR, (DEPT): δ 28.2 (t), 57.4 (t)*, 56.8 (q), 57.3 (q), 57.8 (q), 62.6 (q), 110.3 (d), 112.5 (d), 121.2 (d), 124.6 (d), 128.1 (d), 146.1 (d), 120.3 (s), 123.2 (s), 130.0 (s), 140.0 (s), 145.9 (s), 150.8 (s), 151.8 (s), 153.8 (s).

FDMS, m/z 353 ($M^+ + 1$); HREIMS m/z 353.1619 ($M^+ + 1$), 337.1345 (100).

参 考 文 献

- [1] 方圣鼎, 王怀女, 陈姗, 千金藤属生物碱的研究 II, 黄叶地不容中的生物碱. 中草药, 1981, 12(2): 1-3.
[2] Hariharani V., Rangaswani S., Structure of saponin A and B from the seeds of *Achyranthes aspera*. *Phytochemistry*, 1970, 9(2): 409-413.

ISOLATION AND STRUCTURAL DETERMINATION OF ABIDENINE

Zeng Longmei, Yang Ping and Su Jingyu

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract

The EtOH extract of the root of the Chinese herb *Achyranthes bidentata* Bl. was subjected to column chromatography to obtain abidenine (1), a new isoquinoline alkaloid. 1 is bright needle crystals, m. p. 200°C (dec). Its structure was elucidated through spectroscopic methods as 5,6-dihydro-2,3,10,11-tetramethoxy-dibenzo [a,g] quino-lizinium (1).

Key words: *Achyranthes bidentata* Bl.; Alkaloid; Abidenine; Structural determination.