

多根乌头生物碱成分的研究

谢海辉 魏孝义 韦璧瑜

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

摘要 从新疆产多根乌头 *Aconitum karakolicum* Rap. 块根中分得五个二萜生物碱, 经理化常数测定和光谱分析, 分别鉴定为: 乌头碱、脱氧乌头碱、新乌碱、准噶尔乌头碱和 12-表-欧乌碱。其中 12-表-欧乌碱系首次从该植物中获得。

关键词 多根乌头; 二萜生物碱; 12-表-欧乌碱

STUDIES ON THE ALKALOID CONSTITUENTS FROM *ACONITUM KARAKOLICUM* RAP.

Xie Haihui Wei Xiaoyi Wei Biyu

(South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

Abstract Five diterpenoid alkaloids were isolated from the tubers of *Aconitum karakolicum* Rap. collected in Yili, Xinjiang, the structures of which were identified as aconitine, deoxyaconitine, neoline, songorine and 12-epi-napelline on the basis of spectral data. The last constituent was obtained in this plant for the first time.

Key words *Aconitum karakolicum*; Diterpenoid alkaloids; 12-epi-napelline

多根乌头 (*Aconitum karakolicum* Rap.) 野生于新疆北部山区, 资源丰富, 是当地的民间草药之一, 可用于治神经痛、心绞痛、肾炎等^[1]。多根乌头块根中乌头碱含量较高, 此外还含有脱氧乌头碱、新乌碱、准噶尔乌头碱、欧乌碱、karakomine, karasamine, 1-benzoylkarasamine 等^[2-4]。在乌头属植物活性成分的研究中, 我们从多根乌头的块根中共分到五个生物碱成分。经理化常数测定、光谱分析及与标准品对照, 鉴定了它们的结构: 乌头碱(I)、脱氧乌头碱(II)、新乌碱(III)、准噶尔乌头碱(IV)、12-表-欧乌碱(V)。碱 V 系首次从多根乌头中获得。

1 材料设备

植物材料由兰州西北师范大学王镜泉教授 1993 年夏采于新疆伊犁地区并鉴定。用 MDS2 显微熔点仪测定熔点, 温度未校正; 红外光谱测定用 Analect RFX-65 红外光谱仪, KBr 压片; 核磁共振测定用 Bruker DRX-400 型超导核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂。

2 提取分离

多根乌头块根 1400 g, 粉碎后用 90% 乙醇浸泡三次, 减压回收乙醇后得浸膏 210 g。浸膏用 1% 盐酸溶解, 氯仿脱色后用浓氨水碱化至 pH 9 以上, 再以氯仿萃取 (5×200 ml), 回收氯仿得粗碱 17 g。粗碱复用 1% HCl 溶解, 氯仿脱色, 氨水碱化, 氯仿萃取得总碱 6.2 g。

取总碱 6.0 g 上硅胶 (100-200目) 柱层析, 用氯仿-甲醇 (95:5-90:10) 洗脱, 检查合并成 A、B、C 三部分。A 部分用乙醚溶解析晶, 过滤, 以无水乙醇重结晶得碱 I 32 mg; 母液再经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇 (98:2) 洗脱, 乙醇结晶得碱 II 35 mg。B 部分用氧化铝短柱脱色, 先后用丙酮和无水乙醇结晶得碱 III 80 mg。C 部分再行硅胶柱层析, 氯仿-甲醇 (95:5) 洗脱后分成 C₁ 和 C₂ 两部分; C₁ 和 C₂ 分别上 RP-18 柱, 以甲醇-水 (80:20) 洗脱, 丙酮结晶, 从 C₁ 得碱 IV 120 mg, C₂ 得碱 V 60 mg。

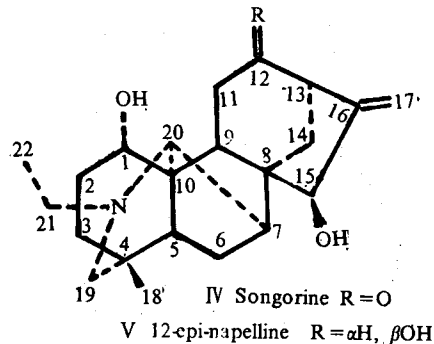
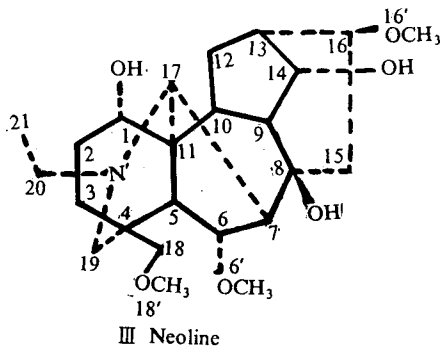
3 结构鉴定

碱 I (Aconitine) 无色方晶, mp. 196-198 °C, C₃₄H₄₇NO₁₁。R_f 值和 IR 吸收峰与乌头碱一致, 两者的混合熔点不下降。鉴定为乌头碱。

碱 II (Deoxyaconitine) 无色棱晶, mp. 174-176 °C, C₃₄H₄₇NO₁₀。IR (cm⁻¹): 3390 (OH) 1730 (酯基) 1610 (芳环)。核磁共振氢谱与文献^[2]一致。鉴定为脱氧乌头碱。

碱 III (Neoline) 无色片晶, mp. 159-161 °C, C₂₄H₃₉NO₆。¹H NMR (δ, ppm): 1.13 (3H, t, J=7.0 Hz, NCH₂CH₃), 3.34 (3H, s, OCH₃), 3.36 (6H, s, 2×OCH₃); ¹³C NMR (δ, ppm): 72.1 (C-1), 29.1, 29.4, 29.5 (C-2, 3, 12), 37.8 (C-4), 44.4 (C-5), 83.1 (C-6), 52.0 (C-7), 74.3 (C-8), 48.0 (C-9), 40.4 (C-10), 49.2 (C-11), 43.7 (C-13), 75.6 (C-14), 42.3 (C-15), 82.1 (C-16), 63.4 (C-17), 80.1 (C-18), 56.8 (C-19), 48.0, 13.6 (N-CH₂CH₃), 57.7 (6'-OCH₃), 56.2 (16'-OCH₃), 59.0 (18'-OCH₃)。以上数据与文献^[5]报道一致。鉴定为新乌碱。

碱 IV (Songorine) 无色方晶 (丙酮), mp. 198-200 °C, C₂₂H₃₁NO₃。¹H NMR (δ, ppm): 0.80 (3H, s, 4-CH₃), 1.10 (3H, t, J=6.8 Hz, NCH₂CH₃), 3.88 (1H, m, 1-βH), 4.38 (1H, m, 15-αH), 5.11, 5.30 (2H, s, 17-CH₂); ¹³C NMR (δ, ppm): 70.4 (C-1), 31.5 (C-2), 31.9 (C-3), 34.1 (C-4), 49.1 (C-5), 23.6 (C-6), 43.7 (C-7), 49.9 (C-8), 35.1 (C-9), 52.1 (C-10), 37.2 (C-11), 209.0 (C-12), 53.6 (C-13), 38.0 (C-14), 77.3 (C-15), 150.9 (C-16), 111.6 (C-17), 26.0 (C-18), 57.2 (C-19), 66.0 (C-20), 50.8, 13.5 (NCH₂CH₃)。鉴定为准噶尔



乌头碱^[6]。

碱 V(12-epi-napelline) 无色针晶(丙酮), mp. 72–74 °C, C₂₂H₃₃NO₃。¹H NMR(δ , ppm):0.79 (3H, S, 4-CH₃), 1.16(3H, t, J=7.0Hz, NCH₂CH₃), 3.90(1H, dd, J=8.5, 6.8Hz, 1- β H), 4.18(1H, dd, J=8.6, 4.8Hz, 12- α H), 4.22(1H, brs, 15- α H), 5.12, 5.32(2H, S, 17-CH₂)。¹³C NMR 见表 1。

表 1 碱 V、欧乌碱、12-表-欧乌碱的¹³C NMR 化学位移值
Table 1 ¹³C NMR chemical shifts and assignments for alkaloid V, napelline and 12-epi-napelline

碳	碱 V	欧乌碱 ^[6]	12-表-欧乌碱 ^[7]	碳	碱 V	欧乌碱 ^[6]	12-表-欧乌碱 ^[7]
Carbon	Alkaloid V	Napelline	12-epi-napelline	Carbon	Alkaloid V	Napelline	12-epi-napelline
1	67.4(d)	70.5(d)	67.2(d)	12	69.6(d)	76.2(d)	70.0(d)
2	29.9(t)	31.9(t)	29.7(t)	13	43.5(d)	49.9(d)	44.0(d)
3	31.1(t)	32.4(t)	31.7(t)	14	36.1(t)	38.4(t)	36.3(t)
4	34.3(s)	34.7(s)	33.8(s)	15	77.0(d)	77.8(d)	77.0(d)
5	48.2(d)	49.4(d)	48.8(d)	16	153.4(s)	160.8(s)	155.0(s)
6	23.4(t)	23.6(t)	23.6(t)	17	112.2(t)	107.4(t)	111.4(t)
7	44.1(d)	45.0(d)	44.0(d)	18	26.4(q)	26.4(q)	26.3(q)
8	50.5(s)	50.3(s)	51.1(s)	19	58.0(t)	57.7(t)	58.3(t)
9	37.9(d)	38.2(d)	37.2(d)	20	66.3(d)	66.2(d)	66.2(d)
10	52.8(s)	53.5(s)	52.6(s)	N-CH ₂	50.5(t)	51.6(t)	50.9(t)
11	32.5(t)	29.4(t)	32.7(t)	CH ₃	12.7(q)	13.3(q)	13.3(q)

* 100MHz, CD₃OD

比较表中三者的化学位移, 可见碱 V 的碳 11, 12, 13, 16, 17 位移值与 Napelline 有较大的差异, 而与 12-epi-napelline 相吻合。综上分析, 我们确定碱 V 的结构为 12-表-欧乌碱。

参考文献

- 肖培根, 王文采. 中国毛茛科药用植物的研究 II. 乌头属的药用植物. 药学学报, 1965, 12(10):683–696
- 宋维良, 陈迪华, 王立为等. 国产多根乌头的化学成分及资源利用. 中草药, 1984, 15(1):5–7
- Huang B S, Wang H C, Lao A N. Studies on the alkaloids from *Aconitum karakolicum* Rap. Heterocycles, 1991, 32(12): 2429–2432
- Sultankhodzhaev M N, Yunusov M S, Yunusov S Yu. Alkaloids of the epigeal part of *Aconitum karakolicum*. Structure of karasamine and of 1-benzoyl-karasamine. Chemistry of Natural Compounds, 1986, 22(2):192–195
- Pelletier S W. Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives. Vol. 2, John Wiley, New York, 1984, 435
- Chen Z G, Lao A N, Wang H C et al. Studies on the active principles from *Aconitum flavum* Hand.-Mazz. Heterocycles, 1987, 26(6):1455–1460
- Gabriel de la F, Matias R, Emir V et al. The diterpenoid alkaloids from *Aconitum napellus*. Heterocycles, 1988, 27(5): 1109–1113