

露 蕊 乌 头 生 物 碱 的 研 究 (I)

蒋山好 郭素华* 周炳南 王生新 伊甫生 纪兰菊

(中国科学院上海药物研究所; 中国科学院西北高原生物研究所)

提要 从藏药露蕊乌头 (*Aconitum gymnantrum* Maxim) 中分得四个生物碱, 经化学和光谱鉴定, 其中两个为已知生物碱 atisine.HCl (A) 和 talatisamine (B); 另两个为新的二萜类生物碱, 分别命名为露乌碱 (C) (gymnaconitine) 和甲基露乌碱 (D) (mgthyl gymnaconitine), 这两种新的生物碱均联接有二甲基咖啡酸酯, 在乌头生物碱中是首次发现。

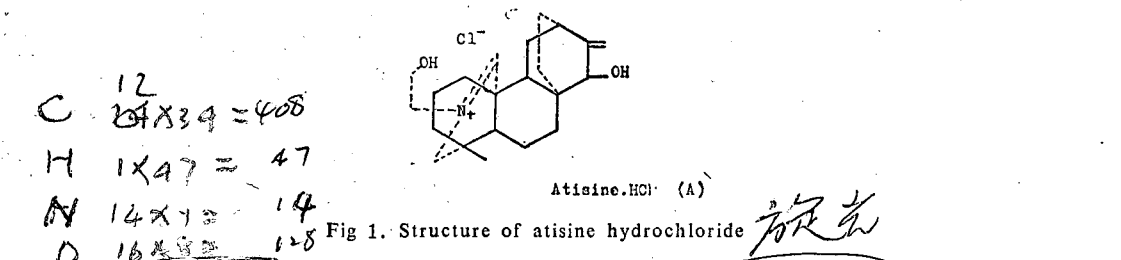
关键词 藏药; 露蕊乌头; 生物碱; atisine.HCl; talatisamine 露乌碱; 甲基露乌碱; 二甲基咖啡酸酯

毛茛科乌头属植物露蕊乌头 (*Aconitum gymnantrum* Maxim) 是露蕊乌头亚属 (*Subgen gymnaconitum*) 中唯一的一个乌头品种。主要生长于我国的青海、西藏、甘肃和四川等地, 为常用藏药之一, 民间常用于镇痛祛风, 治疗风湿麻木, 关节疼痛等⁽¹⁾, 因此, 我们对露蕊乌头中的生物碱成分进行了研究。

露蕊乌头全草经乙醇提取, 以酸碱常规方法处理。从所得的生物碱部分分离出碱 A, B, C 和 D 四个生物碱。

碱 A, $C_{22}H_{33}NO_2 \cdot HCl$ 熔点 320° 以上, 其理化常数及红外光谱、核磁共振谱和质谱与 atisine.HCl 文献所报道的数据一致⁽²⁾, 因此, 碱 A 确定为 atisine.HCl。

碱 B, $C_{24}H_{39}NO_5$ 熔点 $142 \sim 144^\circ C$, 其 Rf 值, 红外光谱, 核磁共振谱和质谱与已知生物碱 talatisamine 完全相同, 两者的混合熔点也不下降, 因此碱 B 确证为 talatisamine。



碱 C, $C_{34}H_{47}NO_8$ 白色针状结晶, 熔点 $110 \sim 111^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} + 18.2^\circ$, 为一个新的二萜类生物碱, 命名为露乌碱 (gymnaconitine) 其红外光谱示有羟基 (3460 cm^{-1})、羰基 (1710 cm^{-1})、苯环 (1600 cm^{-1})、双键 (1630 cm^{-1}) 和醚键 (1270 cm^{-1}) 的吸收峰; 1H 核磁共振谱示有一个氮乙基上的甲基信号 ($\delta 1.16, 3\text{ H}, t, J=7\text{ Hz}$)、四个甲氧基 ($\delta 3.28, 3.32, 3.92, 6\text{ H}, s$), 一个反式双键 ($\delta 6.28, 7.62, 各 1\text{ H}, d, J=16\text{ Hz}$) 及苯环上三个芳香质子信号 ($\delta 6.84, 7.12, 各 1\text{ H}, d, J=8\text{ Hz}, \delta 7.04, 1\text{ H}, s$); 露乌碱乙酰化后, 其 1H 核磁共振谱上示有两个乙酰基 ($\delta 1.80, 2.08, 各 3\text{ H}, s$); 露乌碱经碱水解后, 其碱性部分, $C_{23}H_{37}NO_5$, 经红外光谱, 1H 核磁共振谱和质谱鉴定, 为已知生物碱 isotalatizidine; 其酸性部分, $C_{11}H_{12}O_4$, 熔点 $178 \sim 180^\circ C$, 甲酯化合物, $C_{12}H_{14}O_4$, 熔点

本文于 1984 年 10 月 23 日收到

*上海中医学院药系 80 届毕业实习学生

64~65°C, 分别与二甲基咖啡酸和二甲基咖啡酸甲酯的红外光谱, ¹H 核磁共振谱和质谱完全一致, 两者的混合熔点也不下降, 因此证实露乌碱上连接有二甲基咖啡酸酯。

从上述数据证实, 露乌碱是由 isotalatizidine 和二甲基咖啡酸酯所组成的生物碱。关于二甲基咖啡酸酯连接的位置, 我们比较了 isotalatizidine 和露乌碱的 ¹H 核磁共振谱, 发现露乌碱的 C₁₄-H 的化学位移值 (δ 5.04, 1 H, t, J=4.5 Hz) 比 isotalatizidine 的 C₁₄-H 化学位移值 (δ 4.22, 1 H, t, J=4.5 Hz) 明显地向低场位移, 并且露乌碱乙酰化后, C₈ 上的乙酰基, 由于受到 C₁₄ 位上连接的二甲基咖啡酸中的苯环屏蔽效应⁽³⁾, 而向高场位移至 δ 1.80, 因此证实二甲基咖啡酸酯是与 C₁₄ 相联。比较两者的 ¹³C 核磁共振谱, 除了露乌碱因 C₁₄ 上连接有二甲基咖啡酸酯, 而对 C₁₄ 和周围的碳有一些影响外, 其它各碳的化学位移值均与 isotalatizidine 一致, 因此也进一步证明二甲基咖啡酸酯是与 C₁₄ 相联, 露乌碱的化学结构如图所示。

碱 D, C₃₅H₄₉NO₈, 不定形粉末, $[\alpha]_D^{20} + 33.2^\circ$ 。也是一个新二萜类生物碱, 命名为甲基露乌碱 (mothyl gymnaconitine)。其红外光谱示有羟基 (3590, 3460 cm⁻¹), 羰基 (1710 cm⁻¹), 双键 (1640 cm⁻¹) 和苯环 (1600 cm⁻¹) 的吸收峰; ¹H 核磁共振谱上示有一个氮乙基上的甲基信号 (δ 1.08, 3 H, t, J=7 Hz), 五个甲氧基 (δ 3.30, 3.94, 各 6 H, s; δ 3.22, 3 H, s), 一个反式双键 (δ 6.24, 7.56, 各 1 H, d, J=16 Hz) 及苯环上的三个芳香质子 (δ 6.80, 7.08, 各 1 H, d, J=8 Hz; δ 7.04, 1 H, s)。甲基露乌碱乙酰化后, ¹H 核磁共振谱上显有一个乙酰基 (δ 1.76, 3 H, s), 甲基露乌碱水解后的碱性部分, C₂₄H₃₉NO₅ 熔点 139~141°C, 其红外光谱, ¹H 核磁共振谱和质谱均与已知生物碱 talatisamine 完全一致, 混合熔点亦不下降; 其酸性部分, C₁₁H₁₂O₄, 熔点 177~179°C, 其红外光谱, ¹H 核磁共振谱和质谱与二甲基咖啡酸完全相同, 两者的混合熔点也不下降, 所以其酸性化合物为二甲基咖啡酸。

因此, 甲基露乌碱是由 talatisamine 和二甲基咖啡酸酯所组成的生物碱。而二甲基咖啡酸酯只能与 C₈ 和 C₁₄ 相联接, 因 C₈-OH 是叔羟基, C₁₄-OH 是仲羟基, 所以很容易加以区别, 我们比较了 talatisamine 和甲基露乌碱的 ¹H 核磁共振谱, 发现甲基露乌碱的 C₁₄-OH 的化学位移值 (δ 4.96, 1 H, t, J=4.5 Hz) 比 talatisamine 的 C₁₄-H 的化学位移值 (δ 1.76, 1 H, t, J=4.5 Hz) 向低场位移, 并且甲基露乌碱乙酰化后, 其 C₈ 上的乙酰基信号出现在 δ 1.78, 是由于受到 C₁₄ 位上苯环的屏蔽效应之故⁽³⁾, 因此, 证实了二甲基咖啡酸酯是与 C₁₄ 相联接的。甲基露乌碱的化学结构如图 2 所示。

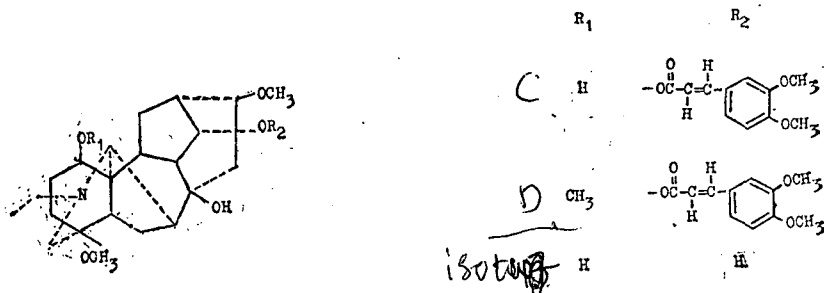


Fig 2. Structure of talatisamine (B)

值得指出的是, 从露蕊乌头中分得的露乌碱和甲基露乌碱均含有二甲基咖啡酸酯, 这在乌头类生物碱中是首次发现。它们都具有一定的局部麻醉和镇痛作用, 其药理研究工作将另

文发表。

实 验 部 分

熔点系用 Kofler 显微熔点测定仪测定；混合熔点用毛细管法测定，温度计未校正；旋光系用 JASCO DIP-181 型测定；红外光谱系用 PE-599 B 型； ^1H 核磁共振系用 JEOL PS-100 型，以 TMS 为内标； ^{13}C 核磁共振系用 XL-200 型；质谱系用 MAT-711 型；柱层析所用中性氧化铝均为上海五四农场化学试剂厂生产，活性 III~IV 级；薄层层析均用青岛海洋化工厂生产的硅胶 G。

(一) 提取和分离

秋季从青海采集的露蕊乌头*全草干粉 40 kg，经工业乙醇提取，浓缩后用 2% 盐酸提取，酸水用氨水调节至 pH 9，先用氯仿提取。氯仿提取液经无水碳酸钠干燥后，减压浓缩得 395.3 g 氯仿提取物，再用正丁醇提取，得 431 g 正丁醇提取物。

氯仿提取物经中性氧化铝柱层析，依次用苯与乙酸乙酯梯度洗脱，及乙酸乙酯与甲醇梯度洗脱，各流份用硅胶 G 薄层检查，用正己烷—二乙胺 (8:2) 和苯—乙酸乙酯—二乙胺 (7:2:1) 展开，碘化铊钾试剂显色。

(二) 碱 A (atisine. HCl) 的鉴定

正丁醇提取部分，减压浓缩，加无水乙醇放置析出粗晶约 60 g，经甲醇多次重结晶，得白色针状结晶，熔点 $>320^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} + 31.5^\circ$ ($C=0.403, \text{H}_2\text{O}$)；元素分析 $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ ；计算值 %C 69.54 H 9.02 N 3.69；实验值 %C 69.39 H 9.13 N 3.57；红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3370, 3310, 3210, 2930, 2860, 1675, 1445, 1068, 895, 855；核磁共振谱 (CD_3OD) δ ppm 1.02 (3 H, s, $\text{C}_4\text{-CH}_3$) 3.62 (1 H, s) 3.70 (2 H, s) 4.12 (2 H, s) 4.98 (2 H, s) 8.64 (1 H, s)；质谱 m/z (%) 343 (M^+ , 100) 325 (20)

(三) 碱 B (talatisamine) 的鉴定

苯—乙酸乙酯 (9:1) 洗脱部分得方晶，熔点 $142\sim 144^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 0.003$ ($C=0.201$, 乙醇)；元素分析 $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_5$ ，计算值 %C 68.38 H 9.32 N 3.32，实验值 %C 68.30 H 9.32 N 3.13；红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 3530, 3420, 2980, 2880, 2820, 1120, 1090；核磁共振谱 (CDCl_3) δ ppm 1.04 (3 H, t, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$) 3.20, 3.24, 3.30 (各 3 H, s, $3 \times \text{CH}_3$) 4.08 (1 H, t, $J=4.5 \text{ Hz}$, $\text{C}_{14}\text{-H}$) 质谱 m/z (%) 421 (M^+ , 10) 406 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 16) 390 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 100)。

(四) 碱 C (露乌碱) 的鉴定

苯—乙酸乙酯 (1:1) 洗脱部分，经多次氧化铝柱层析，用石油醚：乙酸乙酯 (7:3) 洗脱，得白色针状结晶 1.5 g，经甲醇—石油醚重结晶，熔点 $110^\circ\sim 111^\circ\text{C}$ ； $[\alpha]_D^{25} + 18.2^\circ$ ($C=0.143$, 乙醇)；元素分析 $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_8 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ，计算值 %C 67.30 H 7.97 N 2.31；实验值 %C 67.36 H 7.91 N 2.15；紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} \text{nm}$ 200, 217, 233, 295, 322 ($\log \epsilon$ 4.46, 4.44, 4.38, 4.48, 4.58) 红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 3460, 1710, 1630, 1600, 1580, 1270, 1160 核磁共振谱 (CDCl_3) δ ppm 1.16 (3 H, t, $J=7 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$) 3.28 3.32 (各 3 H, s, $2 \times \text{OCH}_3$) 3.92 (6 H, s, $2 \times \text{OCH}_3$) 5.04 (1 H, t, $J=4.5 \text{ Hz}$, $\text{C}_{14}\text{-H}$) 6.28, 7.62 (各

*植物标本经中国科学院西北高原生物研究所和上海药物所标本室鉴定

1 H, d, J=16 Hz, $\begin{matrix} & & \text{H} \\ & & / \\ \text{H} & & \text{C}=\text{C} \\ & & \backslash \\ & & \text{H} \end{matrix}$) 6.84, 7.12 (各 1 H, d, J=8 Hz, ArH) 7.04 (1 H, s, ArH); 质谱 m/z (%) 597 (M⁺, 16) 582 (M⁺-CH₃, 20) 580 (M⁺-OH, 44) 208 (16) 191 (100)。碱 C (露乌碱) 的乙酰化。

碱 C 80 mg 加 80 mg 对甲苯磺酸和 1 ml 醋酐, 放置过夜, 加冰水, 用氨水调节至 pH 9, 乙醚提取, 乙醚提取液经无水硫酸钠干燥, 蒸去乙醚, 得乙酰化合物 80 mg。[α]_D²⁰-26.2° (C=0.306, 乙醇); 元素分析 C₃₈H₅₁NO₁₀·1/2 H₂O 计算值% C 66.07 H 7.59 N 2.03 实验值% C 66.19 H 7.47 N 1.83; 紫外光谱 λ_{max}^{EIOH} nm 205, 216, 233, 297, 323 (log ε 4.26, 4.19, 4.10, 4.14, 4.24) 核磁共振谱 (CDCl₃) δ ppm 1.12 (3 H, t, J=7 Hz, N-CH₂-

CH₃) 1.80, 2.08 (各 3 H, s, -C(=O)-CH₃) 3.28, 3.38 (各 3 H, s, 2×OCH₃) 3.92 (6 H, s, 2×OCH₃) 4.92 (2H, m, C₁-H, C₁₄-H) 6.30, 7.62 (各 1 H, d, J=16 Hz, $\begin{matrix} & & \text{H} \\ & & / \\ \text{H} & & \text{C}=\text{C} \\ & & \backslash \\ & & \text{H} \end{matrix}$) 6.88, 7.12 (各 1 H, d, J=8 Hz, ArH) 7.04 (1 H, s, ArH) 质谱 m/z (%) 681 (M⁺, 1) 621 (M⁺-CH₃COOH, 3) 590 (M⁺-CH₃COOH-OCH₃, 53) 561 (M⁺-2 CH₃COOH, 100)。

碱 C (露乌碱) 的水解

碱 C 400 mg 加 1% 氢氧化钾甲醇溶液 5 ml 和 3 滴水, 放置过夜, 减压蒸去甲醇, 加水后用氯仿提取, 氯仿提取液经无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂, 得 150 mg, 经丙酮重结晶, 熔点 135~137°C, 元素分析 C₂₃H₃₇NO₅·H₂O 计算值% C 64.91 H 9.16 N 3.29; 实验值% C 64.69 H 9.31 N 3.17; 红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm⁻¹ 3470, 3300, 2930, 2820, 1460, 1445, 1110; 核磁共振谱 (CDCl₃) δ ppm: 1.14 (3 H, t, J=7 Hz, N-CH₂-CH₃) 3.30, 3.34 (各 3 H, s, 2×OCH₃) 3.62 (1 H, t, C₁-H) 4.22 (1 H, t, J=4.5 Hz, C₁₄-H); 质谱 m/z (%) 407 (M⁺, 28) 392 (M⁺-CH₃, 30) 390 (M⁺-OH, 100)。

上述水液用稀盐酸调节至 pH 2, 用乙醚提取数次, 提取液经无水硫酸钠干燥, 蒸去乙醚, 得 100 mg 酸性化合物, 丙酮重结晶, 熔点 178~180°C, 元素分析 C₁₁H₁₂O₄, 计算值% C 63.45 H 5.81, 实验值% C 63.41 H 5.69; 红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm⁻¹ 3460, 2590, 1680, 1630, 1600, 1585, 1520, 1270, 1145, 1030。核磁共振谱 (CDCl₃) δ ppm 3.96 (6 H, s, 2×OCH₃) 6.32, 7.68 (各 1 H, d, J=16 Hz, $\begin{matrix} & & \text{H} \\ & & / \\ \text{H} & & \text{C}=\text{C} \\ & & \backslash \\ & & \text{H} \end{matrix}$) 6.70, 7.22 (各 1 H, d, J=8 Hz, ArH) 7.08 (1 H, s, ArH)。质谱 m/z (%) 208 (M⁺, 100) 193 (M⁺-CH₃, 22) 191 (M⁺-OH, 5)

如只用氢氧化钾甲醇溶液进行水解, 减压蒸去甲醇, 加水后产生沉淀, 过滤, 沉淀用丙酮重结晶, 熔点 64~65°C, 元素分析 C₁₂H₁₄O₄, 计算值% C 64.85 H 6.35, 实验值% C 64.69 H 6.34; 红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm⁻¹ 2940, 1700, 1630, 1600, 1580, 1510, 1250, 1160, 1145, 1020, 985; 核磁共振谱 (CDCl₃) ppm: 3.80 (3 H, s, OCH₃) 3.92 (6 H, s, 2×OCH₃)

6.28, 7.62 (1 H, d, J=16 Hz, $\begin{matrix} & & \text{H} \\ & & / \\ \text{H} & & \text{C}=\text{C} \\ & & \backslash \\ & & \text{H} \end{matrix}$) 6.84, 7.10 (各 1 H, d, J=8 Hz, A-

rH) 7.04 (1 H, s, ArH); 质谱 m/z (%) 222 (M^+ , 100) 207 ($M^+ - CH_3$, 16) 191 ($M^+ - OCH_3$, 46)。

(五) 碱 D (甲基露乌碱) 的鉴定

滤去碱 c 的母液, 经多次氧化铝柱层析, 得无定形粉末 350 mg, $[\alpha]_D^{20.5} + 33.2^\circ$ (C = 0.57, 乙醇) 元素分析 $C_{35}H_{49}NO_8$, 计算值 % C 68.72 H 8.07 N 2.29, 实验值 % C 68.88 H 8.37 N 2.05 紫外光谱 λ_{max}^{EtOH} nm 205, 217, 233, 294, 321 ($\log \epsilon$ 4.25, 4.29, 4.23, 4.29, 4.38) 红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm^{-1} 3590, 3460, 2930, 1710, 1640, 1600, 1585, 1520, 1265, 1160, 1100, 1030 核磁共振谱 ($CDCl_3$) δ ppm 1.08 (3 H, t, $J=7$ Hz, $N-CH_2CH_3$) 3.22 (3 H, s, OCH_3) 3.30, 3.94 (各 6 H, s, $4 \times OCH_3$) 4.96 (1 H, t, $J=4.5$ Hz, $C_{14}-H$)

6.24, 7.56 (各 1 H, d, $J=16$ Hz, $\begin{matrix} & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & \end{matrix}$) 6.80, 7.08 (各 1 H, d, $J=8$ Hz,

ArH) 7.04 (1 H, s, ArH); 质谱 m/z (%) 611 (M^+ , 5) 696 ($M^+ - CH_3$, 5) 580 ($M^+ - OCH_3$, 100) 208 (52) 192 (100)。

碱 D (甲基露乌碱) 的乙酰化

碱 D 110 mg 加对甲苯磺酸 100 mg 和 1 ml 醋酐, 放置过夜, 加冰水, 用氨水调节至 pH 9, 乙醚提取数次, 经无水硫酸钠干燥后, 蒸去乙醚, 得乙酰化合物 110 mg, $[\alpha]_D^{20.5} - 23.2$ (c = 0.521, 乙醇) 元素分析 $C_{37}H_{51}NO_9$, 计算值 % C 67.97 H 7.36 N 2.14 实验值 % C 68.02 H 8.09 N 1.97; 紫外光谱 λ_{max}^{EtOH} nm 206, 217, 234, 297, 321 ($\log \epsilon$ 4.29, 4.30, 4.18, 4.22, 4.31) 红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm^{-1} 3460, 2940, 1725, 1630, 1600, 1585, 1520, 1460, 1370, 1265, 1200, 1160, 1090, 1025; 核磁共振谱 ($CDCl_3$) δ ppm 1.06 (3 H, t, $J=$

7 Hz, $N-CH_2CH_3$) 1.76 (3 H, s, $-C(=O)-CH_3$) 3.26, 3.90 (各 6 H, s, $4 \times OCH_3$) 3.34 (3 H, s, OCH_3) 4.90 (1 H, t, $J=4.5$, $C_{14}-H$) 6.22, 7.56 (各 1 H, d, $J=16$ Hz,

$\begin{matrix} & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & \end{matrix}$) 6.80, 7.02 (各 1 H, d, $J=8$ Hz, ArH) 6.98 (1 H, s, ArH)

碱 D (甲基露乌碱) 的水解

碱 D 150 mg, 加 1% 氢氧化钾甲醇溶液 5 ml, 加水放置过夜, 加水用稀盐酸调节至 pH 2, 乙醚提取, 提取液经无水硫酸钠干燥, 蒸去乙醚得酸性化合物 45 mg, 丙酮重结晶, 熔点 $177 \sim 179^\circ C$, 红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm^{-1} 3460, 2590, 1680, 1630, 1600, 1585, 1520, 1270, 1145, 1030; 核磁共振谱 ($CDCl_3$) δ ppm 3.96 (6 H, s, $2 \times OCH_3$) 6.32, 7.68 (各 1 H,

d, $J=16$ Hz, $\begin{matrix} & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & \end{matrix}$) 6.70, 7.22 (各 1 H, d, $J=8$ Hz) 7.08 (1 H, s, ArH)

质谱 m/z (%) 208 (M^+ , 100) 193 (35)

上述水溶用氨水调至 pH 9, 用乙醚萃取, 萃取液经无水硫酸钠脱水, 蒸去乙醚, 得碱性化合物 80 mg, 丙酮重结晶, 熔点 $139 \sim 141^\circ C$, 红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm^{-1} 3530, 3420, 2980, 2920, 2880, 2820, 1120, 1090 核磁共振谱 ($CDCl_3$) δ ppm 0.04 (3 H, t, $J=7$ Hz, $N-CH_2CH_3$) 3.20, 3.24, 3.30 (各 3 H, s, $3 \times OCH_3$) 4.08 (1 H, t, $J=4.5$ Hz, $C_{14}-H$); 质谱 m/z (%) 421 (M^+ , 10) 406 ($M^+ - CH_3$, 16) 390 ($M^+ - OCH_3$, 100)。

Tab 1. The ^{13}C NMR of isotalatizidine and gymnaconitine

Carbon	Isotalatizidine	Gymnaconitine	Carbon	Isotalatizidine	Gymnaconitine
1	72.3	71.9	16	82.4	82.1
2	29.2	29.2	17	63.7	63.3
3	29.7	29.3	18	79.0	78.8
4	37.3	37.1	19	56.6	56.3
5	41.7	41.2	N-CH ₂	48.4	48.6
6	25.0	25.0	CH ₃	13.0	12.7
7	45.3	44.6	OCH ₃ 16	56.2	56.1
8	74.3	74.7	18	59.3	59.4
9	46.7	45.6			166.6
10	40.4	37.2			151.1 149.1
11	48.7	48.9			148.3 127.1
12	26.8	26.5			123.0 115.2
13	44.1	43.3			110.8 109.4
14	75.6	77.6	R OCH ₃		55.9 55.9
15	42.3	42.4			

参 考 文 献

1. 作者中药大辞典. 第1版. P 2738, 上海人民出版社, 1977: 2738年
2. 坂井进一郎, 他. On the Alkaloids of *Aconitum gigas* Lev et Van. and the structure of a new base, gigactonine 药学杂志 1978; 98: 1376.
3. 王永高等. 中国乌头的研究 XIII. 北草乌中的生物碱 药化学报, 1980; 15: 526

ALKALOIDS FROM *ACONITUM GYMNANDRUM* MAXIM (I)

JIANG Shan-Hao, GUO Su-Hua, ZHOU Bing-Nan, WANG Sheng-Xin, YI Fu-Sheng and JI Lan-Ju

(Shanghai Institute of Materia Medica, Northwest Plateau Institute of Biology, Academia Sinica)

ABSTRACT In addition to atisine and talatisamine, two new alkaloids, gymnaconitine (C), $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{O}_8\text{N}$, and methylgymnaconitine (D), $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_8\text{N}$, have been isolated from *Aconitum gymnandrum* Maxim. The chemical structures of gymnaconitine and methylgymnaconitine were established by UV, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and MS spectral data and chemical evidence.

It should be pointed out that it is found for the first time in the research of *Aconitum* alkaloids that both gymnaconitine and methylgymnaconitine contain 3,4-O-dimethyl-caffeic ester.

Key words *Aconitum gymnandrum* Maxim; Alkaloid; Atisine; Talatisamine; Gymnaconitine; Methyl gymnaconitine; 3,4-O-Dimethyl-caffeic ester