

丁三七的生物碱成分

彭代林* 杨崇仁

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明650204)

ALKALOIDS OF DICENTRA MACRANTHA

Peng Dailin, Yang Chongren

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

关键词 丁三七; 生物碱; 原阿片碱; 隐品碱

Key words *Dicentra macrantha*; Alkaloids; Protopine; Cryptopine

丁三七即大花荷包牡丹 (*Dicentra macrantha* Oliv.) 为紫堇科荷包牡丹属植物。分布于我国云南、四川、贵州和湖北西部^[1]。在云南昭通地区的彝良和大关县海拔1500—2600米山地有较丰富的资源。民间用其根茎治疗支气管炎, 并有祛瘀消肿的作用。从同属植物中曾分离到多种异喹啉生物碱^[2]。丁三七的化学成分迄今未见报道。本文报道从云南昭通地区大关县产的丁三七根茎中分离得到的5个异喹啉生物碱的结构鉴定。

丁三七根茎的乙醇提取物以酸碱处理, 碱性部分的乙醚萃取物经硅胶柱层析分离得到结晶I、II、VI、VII; 氯仿萃取物经硅胶柱层析分离得到结晶X。经光谱测定并与已知样品对照, 结晶I为降血根碱(norsanguinarine)(1), 结晶II为6-乙酰基-二氢血根碱(6-acetonyl-dihydrosanguinarine)(2), 结晶VI为氧化血根碱(oxysanguinarine)(3), 结晶VII为原阿片碱(protopine)(4), 结晶X为隐品碱(cryptopine)(5)。其中原阿片碱除能缓解平滑肌痉挛, 平喘、止咳、止痛, 解除血管痉挛, 改善微血管循环外, 并有抗血小板聚集作用, 可用于治疗眼底充血及抗血栓等^[3], 其得率高达2.0%, 是一个值得进一步研究和开发的新药源。

实 验 部 分

熔点用WC-型显微熔点测定仪(四川大学科仪厂)测定(未校正)。紫外光谱用

岛津UV-210 A型仪。红外光谱用Nicolet 5D×B FT-IR仪, KBr压片。核磁共振谱用Bruker WH-90型仪, TMS为内标, CDCl_3 为溶剂。质谱用Finnigan-4510型仪, 20 eV或70 eV电子轰击电离源。元素分析用Ca-Lo Erba MOD-1106型仪。薄层层析用硅胶GF-254(青岛海洋化工厂)。柱层析硅胶200—300目。

将昭通地区大关县产丁三七根茎粗粉3800 g以87%乙醇回流提取, 乙醇提取物用盐酸酸化至pH3后过滤, 滤液以石油醚萃取。酸液加氢氧化钠碱化至pH10, 以乙醚、氯仿和正丁醇相继萃取。分别得乙醚萃取物58.3 g, 氯仿萃取物21.5 g, 正丁醇萃取物37 g, 各萃取物分别以硅胶柱层析反复分离, 从乙醚萃取物中得结晶I至Ⅷ, 以氯仿萃取物中得结晶Ⅸ和X, 从正丁醇萃取物得结晶Ⅺ和Ⅻ。

结晶I得率0.002%, 为淡黄色结晶mp 283—285℃(氯仿: 甲醇); $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, 元素分析: 计算值(%) C71.92, H3.49, N4.41, 实测值(%) C71.93, H3.66, N4.06; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (EtOH) ($\log \epsilon$): 212.5 (4.19), 243.5 (4.49), 281 (4.37), 294 (sh, 4.24), 327 (4.02), 340 (sh, 3.80), 375 (3.36), 397 (3.44) nm; λ_{min} : 224, 263, 320, 365, 383 nm; $\text{IR}\nu_{\text{max}}$: 2960, 2930, 2880, 2860, 1450, 1380, 1280, 1235, 1185, 1100, 1050, 1040, 967, 800 cm^{-1} ; MS m/z (%): 318 (M+1, 20), 317 (M, 100), 316 (M-1), 288, 259, 201, 174, 158, 87; $^1\text{H NMR } \delta$: 6.06 (2H, s, $-\text{OCH}_2\text{O}-$), 6.21 (2H, s, $-\text{OCH}_2\text{O}-$), 7.18 (1H, s, H-1), 7.76 (1H, d, J=9.0 Hz, H-12), 7.38 (1H, d, J=8.0 Hz, H-10), 8.09 (1H, d, J=8.0 Hz, H-9), 8.24 (1H, d, J=9.0 Hz, H-11), 8.60 (1H, s, H-4), 9.37 (1H, s, H-4)。以上数据与降血根碱(norsanguinarine)一致^[4]。

结晶II得率0.0026%, 为淡棕黄色颗粒状结晶, mp 190—191℃(氯仿: 甲醇)。 $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ 元素分析: 计算值(%) C70.94, H4.92, N3.60; 实测值(%) C71.04, H4.98, N3.29; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (EtOH) ($\log \epsilon$): 213 (sh, 4.35), 237.5 (4.45), 285 (4.47), 323 (4.09), 346 (sh, 3.72) nm; $\text{IR}\nu_{\text{max}}$: 2900, 1710 (C=O), 1470, 1460, 1440, 1400, 1350, 1238, 1038, 948 ($-\text{OCH}_2\text{O}-$), 860 cm^{-1} ; MS m/z (%): 390 (M+1, 5), 389 (M, 20), 332 (M- CH_2COCH_3 , 100), 317 (332- CH_3), 166, 158, 43; $^1\text{H NMR } \delta$: 2.06 (3H, s, COCH_3), 2.29 (1H, dd, J=4.0, 14.0 Hz, $\text{CHaC}=\text{O}$), 2.58 (1H, dd, J=10.0, 14.0 Hz, $\text{CHbC}=\text{O}$), 2.64 (3H, s, N- CH_3), 4.86 (1H, dd, J=4.0, 10.0 Hz, H-6), 6.02 (4H, $-\text{OCH}_2\text{O}-\times 2$), 6.84 (1H, d, J=8.0 Hz, H-9), 7.08 (1H, s, H-1), 7.31 (1H, d, J=8.0 Hz, H-10), 7.51 (1H, s, H-4), 7.46 (1H, d, J=9.0 Hz, H-12), 7.68 (1H, d, J=9.0 Hz, H-11)。以上数据与6-丙酮基-二氢血根碱(6-acetonyl-dihyrosanguinarine)一致^[5]。

结晶VI得率0.0025%, 为淡褐色粉末状结晶, mp >350℃(氯仿: 甲醇), $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (EtOH) ($\log \epsilon$): 241, 281 (sh), 289, 331, 347, 369, 385 nm; $\text{IR}\nu_{\text{max}}$: 2920, 1720, 1650, 1590, 1480, 1255, 1040, 940, 850 cm^{-1} ; MS m/z (%): 348 (M+1, 20), 347 ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, M, 100), 346 (M-1, 50), 318, 289, 203, 188, 174, 159, 103, 87。以上数据与氧化血根碱(oxysanguinarine)一致^[6]。

结晶Ⅵ得率2.0%，为无色柱状结晶，mp 211—212℃（氯仿；甲醇）； $C_{20}H_{18}O_5$ N，元素分析，计算值（%）C 67.98，H 5.42，N 3.96；实测值（%）C 68.41，H 5.49，N 3.76；UV λ_{max} (EtOH) ($\log \epsilon$): 206 (5.13), 263.5 (sh, 4.30), 290 (4.40) nm; IR ν_{max} : 2880, 1655 (C=O), 1495, 1480, 1450, 1360, 1235, 1040, 975, 940, 885, 785 cm^{-1} ; MS m/z (%): 354 (M+1, 15), 353 (M, 30), 352 (M-1), 338, 309, 295, 281, 267, 252, 237, 223, 209, 190, 177, 163, 148 (100), 134; 1H NMR δ : 1.96 (3H, s, N-CH₃), 2.63 (2H, br, H-6), 2.90 (1H, br, H-5), 3.62 (2H, bs, H-8), 3.79 (2H, bs, H-13), 5.93 (2H, s, -OCH₂O-), 5.95 (2H, s, -OCH₂O-), 6.65 (1H, s, H-4), 6.68 (2H, s, H-11, 12), 6.92 (1H, s, H-1), 以上数据与原阿片碱 (protopine) 一致〔6, 7〕。薄层层析、红外光谱与已知样品对照亦相符。

结晶X得率0.026%，为白色颗粒状结晶，mp 222—223℃（氯仿；甲醇） $C_{21}H_{23}O_5$ N，元素分析：计算值（%）C 68.28，H 6.28，N 3.79；实测值（%）C 68.76，H 6.38，N 3.55；UV λ_{max} (EtOH) ($\log \epsilon$): 206 (4.66), 252.5 (sh, 4.00), 285 (3.96) nm; IR ν_{max} : 2940, 2840, 1660, 1600, 1510, 1343, 1265, 1240, 1130, 1115, 1045, 975, 930, 870, 810, 745 cm^{-1} ; 1H NMR δ : 1.91 (3H, s, N-CH₃), 2.61 (2H, br, H-6), 2.95 (2H, br, H-5), 3.63 (2H, bs, H-8), 3.75 (2H, br, H-13), 3.89 (6H, s, OCH₃ × 2), 5.92 (2H, s, -OCH₂O-), 6.67 (1H, s, H-4), 6.69 (2H, s, H-11, 12), 7.00 (1H, s, H-1) 以上数据与隐品碱 (cryptopine) 一致〔8〕。

参 考 文 献

- 1 中国科学院植物研究所编. 中国高等植物图鉴, 第二册. 北京: 科学出版社, 1972: 10
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典, 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977: 1812
- 3 Matsuda H. et al., *Planta Med* 1988; 54(6): 498
- 4 Darry D. Krane, Moses O. Fagbule, Shamma M. *J Nat Prod* 1982; 45(1): 12
- 5 Darry D. Krane, Moses O. Fagbule, Shamma M. *J Nat Prod* 1984; 47(1): 8
- 6 Guinaudeau H, Shamma M. *J Nat Prod* 1982; 45(3): 238
- 7 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 914
- 8 Guinaudeau H, Shamma M, *J Nat Prod* 1982; 45(3): 239