



# 桐叶千金藤中莲花烷类生物碱的研究

唐丽佳<sup>1,2</sup>, 张援虎<sup>1\*</sup>, 郝小燕<sup>2</sup>, 何丽<sup>1</sup>, 宋少辉<sup>1</sup>, 郝小江<sup>1</sup>, 杨小生<sup>1</sup>

(1. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 贵阳医学院药学院, 贵州 贵阳 550004)

**[摘要]** 目的:研究桐叶千金藤 *Stephania hernandifolia* 中的莲花烷类生物碱。方法:桐叶千金藤全草用 95% 乙醇溶液加热回流提取,减压回收乙醇,浓缩液加水稀释后经酸碱处理,石油醚、氯仿萃取,得生物总碱。生物总碱利用正相硅胶、反相 Rp-18、微孔吸附树脂 CHP 20P、Sephadex LH-20 等柱色谱方法分离和纯化,通过理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果:从桐叶千金藤中分离得到 9 个莲花烷类生物碱,分别为 aknadinine (1), longanone (2), stephasunoline (3), *N*-methylstephuline (4), epistephamiarsine (5), prostephabyssine (6), aknadilactam (7), dihydroepistephamiarsine (8), hasubanone (9)。结论:化合物 2~8 为首次从该植物中分离得到。

**[关键词]** 桐叶千金藤; 莲花烷类生物碱

莲花烷类 (hasubanan) 生物碱属于吗啡烷类生物碱,其基本结构和吗啡类生物碱结构相似,都具有 1 个菲核和 1 个乙氨桥,不同的是吗啡类生物碱中的乙氨桥位于 13-C 和 9-C 位,而莲花烷型生物碱中的乙氨桥位于 13-C 和 14-C 位,且空间位置不同。到目前为止,仅发现莲花烷类生物碱约 65 个,主要存在于防己科千金藤属植物中,且关于其生物活性的研究报道较少<sup>[1-2]</sup>。为了研究该类化合物的生物活性,作者对千金藤属植物桐叶千金藤中的莲花烷类生物碱进行了系统的研究,并对部分化合物进行了体外活性筛选。目前从桐叶千金藤中分离鉴定了 9 个莲花烷类生物碱,化合物 2~8 为首次从该种植物中分离得到,化合物 III 和 V 在体外抗肿瘤活性 (人肺癌细胞株 A549) 和抗菌 (铜绿假单胞菌、枯草芽孢杆菌、大肠埃希氏菌、伤寒沙门氏菌、金黄色葡萄球菌、藤黄微球菌) 活性筛选中,无明显抑制作用。

## 1 药材及仪器

药材于 2007 年 8 月采于贵州省罗甸县龙坪镇所也,由中国科学院植物研究所李安仁研究员鉴定

**[稿件编号]** 20091026006

**[基金项目]** “贵州省民族药活性筛选中心”建设 (黔科合农字 [2006]5041 号); 贵州省民族药公共技术服务平台 (黔发改投资 [2007]1712 号)

**[通信作者]** \* 张援虎, 主要从事天然产物研究工作, Tel: (0851) 3806114

**[作者简介]** 唐丽佳, 主要从事天然产物研究工作

为防己科植物桐叶千金藤 *Stephania hernandifolia* Walp. 的干燥全草。

XT-4 双目显微熔点测定仪 (温度未校正); 美国 Rudolph 公司 Autopol 1 型自动旋光测定仪; 美国 HP 公司 MS5973 型质谱仪; 美国 Varian INOVA-400 型核磁共振波谱仪 (TMS 内标); 柱色谱硅胶 (200~300 目), 硅胶 H (10~40  $\mu\text{m}$ ) 均为青岛海洋化工厂产品; 反相材料 RP-18 (40~60  $\mu\text{m}$ ) 为德国 Merck 公司产品; 微孔吸附树脂 CHP 20P (75~150  $\mu\text{m}$ ) 为日本三菱化学有限公司产品; Sephadex LH-20 (40~70  $\mu\text{m}$ ) 为 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司产品; Waters 600 半制备高效液相色谱仪 (Waters 科技有限公司)。

## 2 提取与分离

桐叶千金藤干燥粉碎全草 22 kg, 用 95% 乙醇回流提取 4 次, 每次 3 h, 减压回收溶剂后, 浓缩液加水稀释, 先用 5% HCl 调 pH 至 1~2, 石油醚萃取; 再用浓氨水调 pH 至 7, 氯仿萃取, 得生物碱总碱 502 g。

生物总碱 496 g 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100:0~0:100) 梯度洗脱, TLC 检测合并, 得到 12 个流分。其中, 流分 B (57 g) 经微孔吸附树脂 CHP 20P、正相硅胶、反相 Rp-18 和葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱分离, 分别用水-甲醇 (100:100~0:100)、氯仿-甲醇 (100:0~0:100)、石油醚-丙酮 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 洗脱物再经反复分离纯化和半制备高效液相分离, 重结晶, 得到化合物



1(106 mg), 2(62 mg), 3(1.28 g), 4(97 mg), 5(177 mg), 6(229 mg), 7(47 mg), 8(8 mg), 9(54 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物1 淡黄色粉末,  $[\alpha]_D^{25} -237.2$  ( $c$ 1.13,  $\text{CHCl}_3$ )。EI-MS  $m/z$  359  $[M]^+$ , 344, 328, 301, 285, 269, 244, 231。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.56 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-1), 6.67 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2), 6.18 (1H, s, 4-OH), 3.50 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-5), 2.65 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-5), 2.15 (1H, m, H-9), 1.92 (1H, m, H-9), 2.78 (1H, m, H-10), 2.57 (1H, m, H-10), 2.10 (1H, m, H-15), 2.47 (1H, m, H-15), 2.82 (1H, dd,  $J = 3.6, 9.2$  Hz, H-16), 2.68 (1H, m, H-16), 2.53 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.84 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.66 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 4.07 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 119.1 (C-1), 108.6 (C-2), 144.9 (C-3), 143.7 (C-4), 43.2 (C-5), 194.8 (C-6), 138.1 (C-7), 165.2 (C-8), 23.0 (C-9), 25.2 (C-10), 128.7 (C-11), 128.3 (C-12), 47.1 (C-13), 67.8 (C-14), 33.9 (C-15), 51.3 (C-16), 36.3 (N-CH<sub>3</sub>), 56.2 (3-OCH<sub>3</sub>), 60.7 (7-OCH<sub>3</sub>), 60.5 (8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[3]</sup>一致, 因此鉴定化合物1为 aknadinine。

化合物2 无色针状结晶(甲醇), mp 159 ~ 161 °C,  $[\alpha]_D^{22} 80.0$  ( $c$ 1.05,  $\text{CHCl}_3$ )。EI-MS  $m/z$  375  $[M]^+$ , 229, 198, 168。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.52 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1), 6.56 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2), 6.00 (1H, s, 4-OH), 3.28 (1H, d,  $J = 12.4$  Hz, H-5), 3.05 (1H, d,  $J = 12.4$  Hz, H-5), 4.29 (1H, s, H-7), 2.68 (1H, dd,  $J = 6.4, 10.8$  Hz, H-9), 1.51 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-9), 4.82 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-10), 2.55 (1H, m, H-15), 2.01 (1H, m, H-15), 3.49 (1H, m, H-16), 2.60 (1H, m, H-16), 2.63 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.52 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.48 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 116.1 (d, C-1), 107.6 (d, C-2), 147.0 (s, C-3), 143.9 (s, C-4), 44.6 (t, C-5), 204.2 (s, C-6), 88.6 (d, C-7), 107.0 (s, C-8), 29.0 (t, C-9), 77.1 (d, C-10), 134.0 (s, C-11), 124.3 (s, C-12), 52.3 (s, C-13), 76.8 (s, C-14), 34.7 (t, C-15), 54.3 (t, C-16), 38.6 (q, N-CH<sub>3</sub>), 55.8 (q, 3-

OCH<sub>3</sub>), 59.4 (q, 7-OCH<sub>3</sub>), 51.8 (q, 8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[4-5]</sup>一致, 因此鉴定化合物2为 longanone。

化合物3 无色柱状结晶(甲醇), mp 246 ~ 248 °C,  $[\alpha]_D^{23} 129.5$  ( $c$  1.05,  $\text{CHCl}_3$ )。EI-MS  $m/z$  377  $[M]^+$ , 245, 230, 213, 196, 168。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.72 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1), 6.66 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2), 2.82 (1H, dd,  $J = 4.0, 14.8$  Hz, H-5), 2.06 (1H, dd,  $J = 2.4, 14.8$  Hz, H-5), 4.15 (1H, m, H-6), 2.45 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz, 6-OH), 3.60 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-7), 2.89 (1H, dd,  $J = 6.4, 10.8$  Hz, H-9), 1.55 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-9), 4.89 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-10), 2.41 (1H, m, H-15), 1.89 (1H, m, H-15), 3.36 (1H, m, H-16), 2.53 (1H, m, H-16), 2.57 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.90 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.47 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 119.6 (d, C-1), 109.6 (d, C-2), 153.4 (s, C-3), 148.0 (s, C-4), 37.9 (t, C-5), 65.8 (d, C-6), 76.2 (d, C-7), 102.4 (s, C-8), 28.6 (t, C-9), 79.9 (d, C-10), 136.2 (s, C-11), 132.8 (s, C-12), 49.3 (s, C-13), 74.2 (s, C-14), 36.3 (t, C-15), 54.3 (t, C-16), 38.0 (q, N-CH<sub>3</sub>), 55.5 (q, 3-OCH<sub>3</sub>), 60.3 (q, 4-OCH<sub>3</sub>), 56.6 (q, 7-OCH<sub>3</sub>)。其 EI-MS,  $^1\text{H-NMR}$  数据与文献报道<sup>[6]</sup>一致, 因此鉴定化合物3为 stephasunoline。该化合物由 Matao Matsui 等于 1974 年从千金藤中分离得到, 但未提供 $^{13}\text{C-NMR}$  数据, 本实验首次提供其 $^{13}\text{C-NMR}$  数据。

化合物4 无色针状结晶(甲醇), mp 89 ~ 91 °C,  $[\alpha]_D^{23} 78.5$  ( $c$ 1.07,  $\text{CHCl}_3$ )。EI-MS  $m/z$  377  $[M]^+$ , 231, 215, 198, 168。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.57 (2H, s, H-1, H-2), 6.09 (1H, s, 4-OH), 3.04 (1H, dd,  $J = 4.0, 15.2$  Hz, H-5), 1.98 (1H, dd,  $J = 2.4, 15.2$  Hz, H-5), 4.10 (1H, m, H-6), 3.66 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-7), 2.68 (1H, dd,  $J = 6.4, 10.8$  Hz, H-9), 1.51 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-9), 4.87 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-10), 2.48 (1H, m, H-15), 1.86 (1H, m, H-15), 3.36 (1H, m, H-16), 2.53 (1H, m, H-16), 2.54 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.45 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.54 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 115.6 (d, C-

1), 107.0 (d, C-2), 147.3 (s, C-3), 144.1 (s, C-4), 34.9 (t, C-5), 67.5 (d, C-6), 82.1 (d, C-7), 104.0 (s, C-8), 28.9 (t, C-9), 77.5 (d, C-10), 132.8 (s, C-11), 128.2 (s, C-12), 49.0 (s, C-13), 76.5 (s, C-14), 35.5 (t, C-15), 54.4 (t, C-16), 38.5 (q, N-CH<sub>3</sub>), 55.7 (q, 3-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (q, 7-OCH<sub>3</sub>), 51.8 (q, 8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[4,6]</sup>一致,因此鉴定化合物**4**为*N*-methylstephuline。

化合物**5** 无色针状结晶(甲醇), mp 97~98 °C,  $[\alpha]_D^{24} - 79.3$  (c1.11, CHCl<sub>3</sub>)。EI-MS  $m/z$  389 [M]<sup>+</sup>, 258, 243, 228, 213, 196, 168。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 6.70 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1), 6.64 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2), 3.16 (1H, d,  $J = 12.4$  Hz, H-5), 3.02 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz, H-5), 4.26 (1H, s, H-7), 2.67 (1H, dd,  $J = 6.4, 11.2$  Hz, H-9), 1.49 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-9), 4.83 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-10), 2.46 (1H, m, H-15), 1.97 (1H, m, H-15), 3.48 (1H, m, H-16), 2.59 (1H, m, H-16), 2.63 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.81 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.52 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.48 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 120.2 (d, C-1), 110.1 (d, C-2), 153.1 (s, C-3), 148.0 (s, C-4), 46.1 (t, C-5), 203.8 (s, C-6), 88.6 (d, C-7), 107.0 (s, C-8), 28.8 (t, C-9), 76.9 (d, C-10), 133.7 (s, C-11), 132.0 (s, C-12), 52.9 (s, C-13), 76.9 (s, C-14), 35.7 (t, C-15), 54.2 (t, C-16), 38.6 (q, N-CH<sub>3</sub>), 55.6 (q, 3-OCH<sub>3</sub>), 60.3 (q, 4-OCH<sub>3</sub>), 59.3 (q, 7-OCH<sub>3</sub>), 51.8 (q, 8-OCH<sub>3</sub>)。其 EI-MS, <sup>1</sup>H-NMR 数据与文献报道<sup>[6]</sup>一致,因此鉴定化合物**5**为 epistephamsine。该化合物由 Matao Matsui 等于 1974 年从千金藤中分离得到,但未报道<sup>13</sup>C-NMR 数据。

化合物**6** 无色针状结晶(甲醇), mp 120~123 °C,  $[\alpha]_D^{25} - 125.4$  (c1.18, CHCl<sub>3</sub>)。EI-MS  $m/z$  345 [M]<sup>+</sup>, 286, 259, 247, 229, 196, 168。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : (a) 7.14 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-1), 6.81 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2), 3.55 (1H, dd,  $J = 7.2, 17.6$  Hz, H-5), 2.48 (1H, m, H-5), 5.74 (1H, dd,  $J = 2.4, 6.8$  Hz, H-6), 2.57 (1H, m, H-9), 1.67 (1H, dd,  $J = 11.2, 13.2$  Hz, H-9), 4.51 (1H, d,  $J = 4.4$  Hz, H-10), 2.78 (1H, m, H-15), 2.29 (1H, m, H-15), 2.83

(1H, m, H-16), 2.43 (1H, m, H-16), 2.56 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 6.04 (1H, br s, 4-OH), 3.90 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.62 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>)。 (b) 6.60 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1), 6.62 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2), 3.24 (1H, dd,  $J = 6.0, 17.6$  Hz, H-5), 2.63 (1H, m, H-5), 4.78 (1H, dd,  $J = 5.6, 10.8$  Hz, H-6), 2.52 (1H, m, H-9), 2.24 (1H, m, H-9), 4.87 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-10), 2.66 (1H, m, H-15), 1.91 (1H, m, H-15), 3.49 (1H, m, H-16), 2.53 (1H, m, H-16), 2.68 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 5.92 (1H, br s, 4-OH), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.51 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : (a) 117.2 (C-1), 108.6 (C-2), 145.9 (C-3), 142.9 (C-4), 32.3 (C-5), 113.5 (C-6), 151.4 (C-7), 196.6 (C-8), 29.3 (C-9), 65.8 (C-10), 131.9 (C-11), 129.6 (C-12), 48.3 (C-13), 70.6 (C-14), 32.9 (C-15), 51.4 (C-16), 36.0 (N-CH<sub>3</sub>), 56.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.0 (7-OCH<sub>3</sub>)。 (b) 116.9 (C-1), 107.6 (C-2), 146.9 (C-3), 143.9 (C-4), 29.6 (C-5), 92.2 (C-6), 151.4 (C-7), 98.3 (C-8), 29.3 (C-9), 76.0 (C-10), 133.7 (C-11), 126.2 (C-12), 48.7 (C-13), 73.0 (C-14), 34.1 (C-15), 54.6 (C-16), 39.0 (N-CH<sub>3</sub>), 55.9 (3-OCH<sub>3</sub>), 54.4 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[4,7]</sup>一致,因此鉴定化合物**6**为 prostephabyssine, a, b 为互变异构体,见图1。

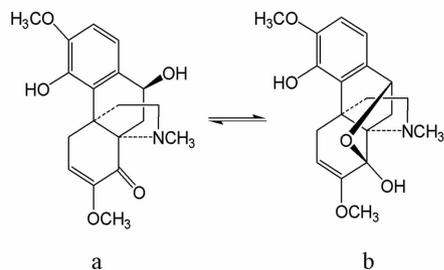


图1 化合物**6**的互变异构体结构式

化合物**7** 黄绿色粉末,  $[\alpha]_D^{25} - 158.5$  (c1.03, CHCl<sub>3</sub>)。EI-MS  $m/z$  373 [M]<sup>+</sup>, 358, 314, 300, 285, 243, 212, 115。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 6.85 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-1), 6.72 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2), 2.78 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, H-5), 6.18 (1H, s, 4-OH), 3.49 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, H-5), 2.17 (1H,



m, H-9), 2.32 (1H, m, H-9), 2.62 (1H, m, H-10), 2.69 (1H, m, H-10), 2.76 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz, H-15), 3.04 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz, H-15), 2.97 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.85 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 4.12 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 119.3 (d, C-1), 109.6 (d, C-2), 145.2 (s, C-3), 143.8 (s, C-4), 41.5 (t, C-5), 192.9 (s, C-6), 137.1 (d, C-7), 160.8 (s, C-8), 25.0 (t, C-9), 25.0 (d, C-10), 127.8 (s, C-11), 123.8 (s, C-12), 42.7 (s, C-13), 67.9 (s, C-14), 40.4 (t, C-15), 174.5 (s, C-16), 28.2 (q, N-CH<sub>3</sub>), 56.2 (q, 3-OCH<sub>3</sub>), 60.7 (q, 7-OCH<sub>3</sub>), 61.0 (q, 8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[3]</sup>一致,因此鉴定化合物**7**为 aknadilactam。

化合物**8** 针状结晶(甲醇), mp 64 °C,  $[\alpha]_D^{25}$  120.0 (c 0.80, CHCl<sub>3</sub>)。EI-MS  $m/z$  391 [M]<sup>+</sup>, 245, 230, 213, 196。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 6.74 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1), 6.66 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2), 2.77 (1H, dd,  $J = 4.0, 14.4$  Hz, H-5), 2.06 (1H, m, H-5), 4.11 (1H, m, H-6), 3.64 (1H, br s, H-7), 2.68 (1H, dd,  $J = 6.4, 10.8$  Hz, H-9), 1.49 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz, H-9), 4.88 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-10), 2.42 (1H, m, H-15), 1.82 (1H, m, H-15), 3.37 (1H, m, H-16), 2.49 (1H, dd,  $J = 4.0, 10.4$  Hz, H-16), 2.54 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.44 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.53 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 120.0 (d, C-1), 110.0 (d, C-2), 153.5 (s, C-3), 148.1 (s, C-4), 35.9 (t, C-5), 67.2 (d, C-6), 82.1 (d, C-7), 104.0 (d, C-8), 37.3 (t, C-9), 77.2 (d, C-10), 136.2 (s, C-11), 132.8 (s, C-12), 49.6 (s, C-13), 73.6 (s, C-14), 28.7 (t, C-15), 54.4 (t, C-16), 38.5 (q, N-CH<sub>3</sub>), 55.5 (q, 3-OCH<sub>3</sub>), 60.3 (q, 4-OCH<sub>3</sub>), 56.6 (q, 7-OCH<sub>3</sub>), 51.8 (q, 8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[6,8]</sup>一致,因此鉴定化合物**8**为 dihydroepistephamiensine。

化合物**9** 浅黄色粉末,  $[\alpha]_D^{24}$  -235.6 (c 0.90, CHCl<sub>3</sub>)。EI-MS  $m/z$  373 [M]<sup>+</sup>, 315, 284, 258, 245。 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 6.74 (2H, s, H-1, H-2), 3.37 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-5), 2.79

(1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-5), 2.24 (1H, m, H-9), 2.03 (1H, m, H-9), 2.77 (1H, m, H-10), 2.60 (1H, m, H-10), 2.58 (1H, m, H-15), 2.18 (1H, m, H-15), 2.81 (1H, m, H-16), 2.73 (1H, m, H-16), 2.55 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.92 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.65 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 4.08 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 123.3 (d, C-1), 111.3 (d, C-2), 151.2 (s, C-3), 148.1 (s, C-4), 44.6 (t, C-5), 194.5 (s, C-6), 138.2 (s, C-7), 165.2 (s, C-8), 22.5 (t, C-9), 25.4 (t, C-10), 128.4 (s, C-11), 128.4 (s, C-12), 47.9 (s, C-13), 77.2 (s, C-14), 35.6 (t, C-15), 51.6 (t, C-16), 36.4 (q, NCH<sub>3</sub>), 55.8 (q, 3-OCH<sub>3</sub>), 50.7 (q, 4-OCH<sub>3</sub>), 60.3 (q, 7-OCH<sub>3</sub>), 60.6 (q, 8-OCH<sub>3</sub>)。其 EI-MS, <sup>1</sup>H-NMR 数据与文献报道<sup>[9]</sup>基本一致,因此鉴定化合物**9**为 hasubanone。该化合物由 R. S. Singh 等于 1981 年从雅丽千金藤中分离得到,但未报道<sup>13</sup>C-NMR 数据。

[致谢] 核磁共振波谱数据、质谱数据和体外活性筛选数据由贵州省、中国科学院天然产物重点实验室提供。

[参考文献]

- [1] Yan Menghong, Cheng Pi, Jiang Zhiyong, et al. Periglaucines A-D, anti-HBV and-HIV-1 alkaloids from *Pericampylus glaucus* [J]. J Nat Prod, 2008, 71 (5): 760.
- [2] Jin Huizi, Wang Hongbing, Wang Yubo, et al. Alkaloids from *Stephania epigaea* [J]. Chin J Nat Med, 2007, 5 (2): 112.
- [3] Noriaki K, Shigeo M, Michiko K, et al. New morphinane and hasubanane alkaloids from *Stephania cepharantha* [J]. J Nat Prod, 1996, 59 (5): 476.
- [4] Zhang H, Yue J M. Hasubanan type alkaloids from *Stephania longa* [J]. J Nat Prod, 2005, 68 (8): 1201.
- [5] 劳爱娜,高耀良,唐宗俭,等. 粪箕笃生物碱化学成分的研究 [J]. 化学学报, 1982, 40(11): 1038.
- [6] Matao M, Yasuo W, Toshiro I, et al. Constitution of four new hasubanan alkaloids from *Stephania japonica* miers [J]. Chem Pharm Bull, 1975, 23 (6): 1323.
- [7] Kupchan S M, Liepa J, Fujita T. New phenolic hasubanan alkaloids from *Stephania abyssinica* [J]. J Org Chem, 1973, 38 (1): 151.
- [8] Matao M, Yasuo W. Carbon-13 NMR specter of some hasubanan alkaloids [J]. J Nat Prod, 1982, 45 (3): 247.
- [9] Singh R S, Kumar P, Bhakuni D S. The alkaloids of *Stephania elegans* [J]. J Nat Prod, 1981, 44 (6): 664.



## Hasubanan type alkaloids in *Stephania hernandifolia*

TANG Lijia<sup>1,2</sup>, ZHANG Yuanhu<sup>1\*</sup>, HAO Xiaoyan<sup>2</sup>, HE Li<sup>1</sup>, SONG Shaohui<sup>1</sup>, HAO Xiaojiang<sup>1</sup>, YANG Xiaosheng<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. School of Pharmacy of Guiyang Medical University, Guiyang 550004, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the hasubanan type alkaloids in *Stephania hernandifolia*. **Method:** The dried herbs of *S. hernandifolia* were extracted with 95% ethanol. After removal of the solvent, the residue was first partitioned between acid water and petroleum ether, then the aqueous layer was basified and extracted with chloroform to obtain crude alkaloids. Column chromatographic methods with on silica gel, Rp-18, MCI CHP 20P, Sephadex LH-20 were applied for the isolation and purification of the crude alkaloid fraction. The structures were elucidated by their physicochemical properties and spectral data. **Result:** Nine hasubanan type alkaloids were obtained and identified as aknadinine(1), longanone(2), stephasunoline(3), *N*-methylstephuline(4), epistephamiersine(5), prostephabyssine(6), aknadilactam(7), dihydroepistephamiersine(8), hasubanonine(9). **Conclusion:** Compounds 2-8 were isolated from this plant for the first time.

**[Key words]** *Stephania hernandifolia*; hasubanan type alkaloids

doi: 10.4268/cjmm20101513

[责任编辑 王亚君]

### 欢迎订购《当代药用植物典》丛书

《当代药用植物典》由香港浸会大学中医药学院赵中振教授及中国工程院肖培根院士主编。全书分为 3 篇共 4 册,分别为东方篇(第一及第二册)、西方篇(第三册)与岭南篇(第四册),涵盖 800 多种国际上常用药用植物,系统地记载了植物基原主要成分及其化学结构、药理、毒理、原植物及药材图片和临床资料。收集的资料信息量极大,不仅仅涉及到了生长于中国的草本植物,同时也涉及到许多生长在日本、韩国乃至欧美国家的草本植物,堪称国际天然药用草本植物之大成,融汇中西,与时俱进。

全书图文并茂,深入浅出,内容独到。书中药用草本植物的照片(实物照片)质量优良,不少是深入其原产地拍摄获得,十分珍贵,便于与药用草本植物实物进行鉴别比较。特别附有的中国、日本、韩国药典中的同名异物情况中英文对照表对在国际上规范药用草本植物名称及功用说明更是具有开创性的意义。书中药用植物名采用中英文对照的形式,加上药用草本植物的化学结构分析,用国际化的语言阐述草本植物的各个特性,可谓中西合璧,便于草本植物和中医药精神的进一步国际化。全书版式简洁,分类清楚,除为从事教育、医药、科研等方面的人士提供最新的参考资料外,亦可培养民众对中医药的兴趣及认识,普及中医知识和应用,是一套值得收藏的参考工具书。

丛书作者在行业内具有权威性,经验丰富,出版过多部中医药学等方面的中英文著作,在国际上具有广泛的影响力,其实力得到专业人士的认同。

《当代药用植物典》(简体版)荣获中国第七届(2007 年度)输出版、引进版优秀图书奖。

定价:368.00 元/册,全套定价 1472 元。

订阅方式:邮局汇款。

汇款地址:北京市东城区东直门内南小街 16 号中国中药杂志社收,请注明书名(册)及订购数量。

电话:010-64048925。

联系人:程志铭。