

绿绒蒿属植物生物碱成分研究(一) ——五脉绿绒蒿生物碱成分的研究*

王恒山 丁经业 杨海荣 周立华

(中国科学院西北高原生物研究所, 西宁, 810001)

摘 要

从藏药五脉绿绒蒿(*Meconopsis quintuplinervia* Regel)中分离出4种化合物, 经UV, IR, NMR和MS光谱分析鉴定为: amurine(I), O-methylflavinantine(II), β -谷甾醇(III)和廿九碳醇-10(IV)。

关键词: 五脉绿绒蒿; 生物碱

绿绒蒿属(*Meconopsis*)共有49种植物, 是罂粟科(Papaveraceae)的第2大属, 在分类学和植物系统演化的研究方面占有特殊重要地位(庄璇, 1981)。该属绝大多数的种分布于我国西南部至喜马拉雅地区, 青藏高原有30个种, 其中半数以上是药用植物, 藏医用以镇静、止痛、清热、消炎, 特别用于治疗骨折, 跌打损伤(罗达尚, 1984)。由此可见, 绿绒蒿属植物是本地区特有资源植物。本属的植物化学研究大多着眼于生物碱, 国外先后从12种植物中分离得到33种生物碱, 其中有2种生物碱属于新的结构类型——himalayamine型。国内只对2种植物的化学研究作过报道(刘松瑜等, 1986; 王明安等, 1991), 其中王明安等从甘肃产五脉绿绒蒿中得到3个化合物, 即5,5'-双氢甲基咪唑啉, 2-羟基乙酰基-咪唑啉和1种生物碱 mecambidine。

我们从青海产五脉绿绒蒿中分得4种结晶化合物。

(I)为无色针状结晶, 紫外光谱显示异喹啉类生物碱的特征吸收。红外光谱有连续3个强吸收峰在1670, 1640和1615 cm^{-1} , 是结合环己二烯酮系统(cross-conjugated cyclohexadienone system)的特征吸收。核磁共振氢谱表明它含有1个 NCH_3 (δ 2.48), 1个 OCH_3 (δ 3.85), 1个 OCH_2O (δ 5.95)和4个芳质子(δ 6.85, 6.62, 6.3, 6.3), 结合质谱给出的分子量推出分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, 再由以上数据进一步判断该生物碱是三氧取代吗啡二烯酮(morphinandienone)。从烯酮环上叔碳的化学位移(δ 129和118.5)

*国家自然科学基金项目。

青海省分析测试中心蔡红梅同志参与部分提取工作, 罗湘宁做NMR测定, 一并致谢。
本文1993年7月14日收到。

判断此环只有一个氧取代位,而且是在C₆位,2个邻接氧取代碳的叔碳峰(δ107.5, 104.8)证明OCH₂O的取代在C₂和C₃位。因此,(I)应是生物碱amurine。(I)的UV, IR和¹HNMR数据都与amurine的文献值(H. R. B. Derek et, 1967)一致。

(II)为无色针状结晶,从UV, IR和NMR看,它与(I)结构类型相同,两者差别仅在于取代基不同,(II)有3个OCH₃,质谱也表明两者分子量相差16。因此,推断(II)为生物碱O-methylflavinantine。

(III)为片状结晶,其红外光谱与β-谷甾醇标准物完全相同。

(IV)为无色针晶,其IR与已知物及文献值相同(罗士德等,1982)。

一、实验部分

紫外光谱用岛津UV-265型测定;红外光谱用日立IR-260型红外分光光度计测定;核磁共振用FT-80A型仪器测定;质谱用ZAB-HS型仪器测定。柱层析使用青岛海洋化工厂分厂出产的100—200目硅胶;薄层层析用上海化学试剂采购供应站的200—260目硅胶G;薄层层析展开剂用苯-丙酮-甲醇(6:3:1)。

分析用五脉绿绒蒿于1990年6月采自青海省大坂山区,海拔3500米阴坡,物候期为盛花期。

(一)提取分离

将8.5公斤植物干粉在60℃的酒精中提取4次,合并提取液浓缩,加入5%的硫酸,将滤出的不溶解部分加入氯仿提取,氯仿浓缩液装入硅胶柱,以氯仿-石油醚(1:1)和氯仿洗脱得到结晶(IV)和(III)。将上述硫酸溶液用Na₂CO₃调pH到10,加氯仿萃取,氯仿浓缩液经硅胶柱层析,以氯仿洗脱,浓缩后用制备薄层细分,在氯仿-甲醇(1:1)溶液中重结晶得到(I)和(II)。

(二)结构分析

Amurine(I)UVλ_{max}(CHCl₃):250,283nm(logε 4.5,3.4);¹HNMR(80MHz, CHCl₃)δ(ppm):6.85, 6.62(2x1H, s, C₁-H, C₁-H), 6.3(2H, s, C₅-H, C₈-H), 5.95(2H, s, OCH₂O), 3.85(3H, s, OCH₃), 2.48(3H, s, NCH₃), 1.66-3.8(7H, m, 脂肪族质子簇);¹³CNMR(20.13MHz, CDCl₃)δ(ppm):178(C=O), 150(C₆), 145.2(C₃), 145(C₂), 138(C₁₄), 129(C₈), 128.5(C₁₂), 122(C₁₁), 118.5(C₅), 107.5(C₁), 104.8(C₄), 100.8(OCH₂O), 60.5(C₉), 54(OCH₃), 44(C₁₃), 41.4(NCH₃), 40.8(C₁₆), 40.5(C₁₅), 32.5(C₁₀); MS(FAB) m/z(%):326(15, M⁺+H), 154(13), 136(11), 91(40), 77(42), 68(78), 55(100); IR(KBr压片, cm⁻¹):1670, 1640, 1615, 1505, 1482, 1223, 1175, 1039, 930, 828, 855, 610, 520。

O-methylflavinantine(II)UVλ_{max}(CHCl₃):250,285nm(logε 4.2,3.0);¹HNMR(80MHz, CDCl₃)δ(ppm):6.78, 6.58, 6.33, 6.27(4x1H, s, C₁-H, C₄-H, C₅-H, C₈-H), 3.86, 3.82, 3.78(3x3H, s, 3xOCH₃), 2.45(3H, s,

NCH₃), 1.66-3.8(7H, m); ¹³CNMR(20.13MHz, CDCl₃)δ(ppm): 180, 151, 146.2, 146, 134, 128.6, 127, 120, 118.5, 108.2, 106.8, 60.5, 55.8 (C₃-OCH₃), 54.5(C₂-OCH₃), 53.8 (C₆-OCH₃), 45, 41.3, 40.8, 40.6, 32.5; MS (FAB)m/z(%): 342(7, M⁺+H), 154(10), 136(12), 91(23), 77(30), 55(100); IR(KBr 压片 cm⁻¹): 1670, 1640, 1620, 1522, 1450, 1355, 1268, 1246, 1238, 1223, 1170, 1143, 1102, 1005, 890, 860, 840, 815, 765, 618, 535.

参 考 文 献

- 王明安、陈绍农、张惠迪、陈耀祖, 1991, 藏药五脉绿绒蒿化学成分的研究, 兰州大学学报(自然科学版), 27(4): 80-82.
- 刘松瑜、王宪楷, 1986, 藏药红花绿绒蒿的化学成分研究, 中药通报, 11(6): 40.
- 庄璇, 1981, 绿绒蒿属的系统演化及地理分布, 云南植物研究, 3(2): 139-146.
- 罗士德、吴少波, 1982, 水如意化学成分的研究, 药学报, 17(9): 699.
- 罗达尚, 1984, 青藏高原藏药——绿绒蒿属植物资源初探, 中草药, 15(8): 23.
- H, R. B. Derek, J. Ronald, W. K. Gordon and F. Horst, 1967, Absolute configuration of nudaurine. *Chemische Berichte* 100(7):2457-9.

STUDIES ON THE ALKALOIDS OF GENUS *MECONOPSIS* I. THE ALKALOIDS OF *MECONOPSIS QUINTUPLINERVIA* REGEL

Wang Hengshan, Ding Jingye, Yang Hairong and Zhou Lihua
(Northwest Plateau Institute of Biology,
The Chinese Academy of Sciences, Xining, 810001)

From Tibetan medicinal herb *Meconopsis quintuplinervia* Regel, two morphinandienone alkaloids amurine and o-methylflavinantine as well as two other constituents β-sitosterol and 10-nonacosanol were isolated, their structures were identified by UV, IR, NMR and MS spectral data.

Key words: *Meconopsis quintuplinervia* Regel; Alkaloid