

# 城口唐松草化学成分的研究

吴知行 易以军

(中草药化学教研室)

**关键词** 城口唐松草;唐松草新碱;香唐松草碱; thaligosinine; thalisopidine

唐松草属植物 *Thalictrum L.* 含双苄基异喹啉生物碱(简称 BBI),具有抗肿瘤和钙拮抗等药理作用<sup>[1,2]</sup>。为寻找天然活性成分,我们对城口唐松草 *Thalictrum fargesii* Franch. 的地下部分进行了研究,从中分得四个 BBI 生物碱和一个非生物碱,分别鉴定为唐松草新碱(I)、香唐松草碱(II)、thaligosinine(III)、thalisopidine(IV)和2-羟基-5-甲氧基苯甲酸(V)。药理试验表明,  $4 \times 10^{-5}$  mol/L I 对  $\text{CaCl}_2$ , KCl 及去甲肾上腺素所致兔主动脉环收缩均呈非竞争性抑制,对电压依赖性和受体依赖性钙通道均有阻断作用,  $\text{PD}_2'$  分别为3.78,3.63,3.89,表明 I 具有钙拮抗作用,且无选择性(全文另行发表)。本研究完成时,周誉等<sup>[3]</sup>已从该植物中分得 I 和 II,其它成分为首次从该植物中分得。

## 1 仪器与药品

PHMK/79 显微熔点测定仪(未校正); Polax 旋光仪;岛津 UV-300 紫外分析仪; Nicolet FT-IR 2000 红外光谱仪; JMSD-300 及 Nicolet

FTMS 2000 质谱仪; JNM-G $\times$ 400 及 Jeol F $\times$ 90 核磁共振仪;硅胶 H(青岛海洋化工厂生产)。城口唐松草1988年8月采自陕西长安。

## 2 提取分离

取城口唐松草干燥根13 kg,用95%乙醇回流提取。所得醇浸膏按常法处理得总碱20 g 和非生物碱40 g。将总碱20 g 用硅胶 H 400 g 作柱层析分离,环己烷-乙酸乙酯-甲醇梯度洗脱,薄层检测。合并相同部分得 A 部分(环己烷-乙酸乙酯/100:40),B 部分(乙酸乙酯)和 C 部分(乙酸乙酯-甲醇/100:2)。A 部分再次柱层析得单体 I,B 部分经 PTLC 得晶 II,III;C 部分经 PTLC 得晶 IV。

非生物碱部分用硅胶 H 400 g 作低压柱层析分离,石油醚-乙酸乙酯(100:15)洗脱得晶 V。

## 3 化合物的鉴定

晶 I 无定形白色粉末; mp 105-107 $^{\circ}\text{C}$ ,碘化铋钾反应阳性。<sup>1</sup>HNMR 数据见表1;  $[\alpha]_D$ ,UV,MS 见表2。

Tab 1. <sup>1</sup>HNMR spectra data of I, II, III and IV (CDCl<sub>3</sub>, ppm from TMS)

	N-Me			OMe				Ar-H			
	2	2'	5'	6	7	6	7'	12	5(5')	8(8')	10
I	2.30	2.66		3.75	3.27	3.45	3.85	3.91	6.30s	6.45s	6.34br s
II	2.30	2.66		3.75	3.27	3.45	3.85		6.30s	6.45s	6.34br s
III	2.78	2.78	3.90	3.49		3.81	3.06		(6.30s)	6.28—7.7m(8H)	
IV	2.63	2.74		3.43		3.81	3.03		(6.30s)	6.50—6.98m(8H)	
Ar-H											
	10'			11'		13'		14'		13,14	
I	6.32 dd			6.53 dd		6.98 dd		7.52 dd		6.82 br s	
	J=8.8,2.2 Hz			J=8.8,2.2 Hz		J=8.3,2.2 Hz		J=8.3,2.2 Hz			
II	6.32 dd			6.53 dd		6.98 dd		7.52		6.82 br s	
	J=8.8,2.2 Hz			J=8.8,2.2 Hz		J=8.3,2.2 Hz		J=8.3,2.2 Hz			

收稿日期 1990-11-14

Tab 2. The spectra data of I, II, III and IV

	$[\alpha]_D$	UV( $\lambda_{\max}$ nm)	MS m/z, %
I	-96°	223, 279	652(M <sup>+</sup> ), 637, 515, 426, 425, 411, 394, 213(100), 205, 190, 107, 91
II	-96°	224, 283	638(M <sup>+</sup> ), 637, 623, 515, 426, 411, 394, 213(100), 206, 190, 174, 107
III	-138°	218, 285	638(M <sup>+</sup> ), 637, 623, 531, 426, 412, 395, 213(100), 198, 174, 146, 107
IV	-125°	225, 282	624(M <sup>+</sup> ), 623, 517, 432, 413, 412, 395, 222, 192, 174, 146

<sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  153.8, 152.0, 151.1, 149.3, 147.9, 147.2, 138.3, 137.1, 136.9, 135.5, 133.8, 132.1, 129.2, 121.9, 121.4(each s); 132.4, 130.8, 122.9, 119.8, 119.6, 115.0, 111.8, 106.4, 105.8, 65.1, 61.9(each d); 60.5, 60.3, 56.4, 56.1, 55.8, 43.9, 42.8(each q); 51.2, 44.6, 40.9, 39.0, 23.9, 23.3(each t)。与文献报道 thalidasine 的理化及光谱数据一致<sup>[1,3]</sup>。

晶 II 白色结晶: mp 168—169°C (CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>HNMR 数据见表1;  $[\alpha]_D$ , UV, MS 见表2; 与 thalfoetidine 的理化及光谱数据一致<sup>[3,15]</sup>。将 II 用重氮甲烷甲基化得 II a, 其 Rf 值与 I 一致, 混合熔点不下降。

晶 III 白色结晶: mp 237°C (分解); <sup>1</sup>HNMR 数据见表1;  $[\alpha]_D$ , UV, MS 见表2; <sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  156.1, 119.2, 146.7, 146.4, 146.2, 145.8, 145.1, 144.5, 143.5, 134.7, 132.0, 130.7, 129.8, 127.3, 126.5, 124.8, 122.1, 121.8, 121.0, 120.2, 119.8, 118.9, 116.5, 113.1, 65.5, 61.1, 60.7, 60.5, 60.2, 55.6, 45.8, 43.6, 42.3, 41.5, 40.5, 40.2, 25.1, 17.2; 与 thaligosinine 的文献值一致<sup>[6]</sup>。将 III 用重氮甲烷甲基化得 III a (thalrugosamine), mp 102°C<sup>[7]</sup>。

晶 IV 淡黄色针晶: mp 218—219°C (CH<sub>3</sub>OH); <sup>1</sup>HNMR 数据见表1;  $[\alpha]_D$ , UV, MS 见表2; 与 thalisopidine 的理化及光谱数据基本一致<sup>[6]</sup>, IV 用重氮甲烷甲基化得 IV a, mp 102°C, 其 Rf 值与 III a 一致, 混合熔点不下降。

晶 V 淡黄色针晶: mp 142—144°C, FeCl<sub>3</sub>试剂呈正反应, IR (KBr)  $\nu$  3400(br), 1700, 1600, 1380, 1200, 1020, 880, 760 cm<sup>-1</sup>; UV (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) 224(6.14), 261(6.19), 291(5.93) nm; <sup>1</sup>HNMR(CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  3.90(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.80(d, 1H, J = 8.8 Hz, C<sub>3</sub>-H), 7.57(dd, 1H, J = 8.8, 2.1 Hz, C<sub>4</sub>-H), 7.55(d, 1H, J = 2.1 Hz, C<sub>6</sub>-H); MS m/z(%) 168(M<sup>+</sup>, 100), 153, 151, 136, 125, 123, 97, 51, 43。与 2-hydroxy-5-methoxybenzoic acid 的理化数据一致<sup>[8]</sup>。

**致谢** 原植物由本校生药教研室杨永康副研究员鉴定; 药理试验由药理学教研室研究生慕海鹰同志完成。

### 参考文献

- Kupchan SM, Yang TH, Vasilikiotis GS, et al. Tumor inhibitors. XLII Thalidasine, a novel bisbenzylisoquinoline alkaloid, tumor inhibitors from *Thalictrum dasycarpum*. *J Org Chem*, 1969; **34**:3884
- 王钢, 宗贤刚, 方达超. 粉防己碱对犬心浦氏纤维慢内向电流的作用. *药学报*, 1988; **23**(9):646
- 周誉, 郭允珍, 孟宪纤. 城口唐松草化学成分分离与结构鉴定. *沈阳药学院学报*, 1990; **7**(1):45
- Mollov NM, Georgiev VSt. Thalfoetidine, a new bisbenzylisoquinoline alkaloid from *Thalictrum foetidum* L. *Chem & Ind*, 1966; (27):1178
- Ismailov ZF, Yunusov SYu. Mass spectrometry of bisbenzylisoquinoline alkaloids from *Thalictrum*. *Khimiya Prirody*, 1968; **4**:256
- Wu WN, Beal JL, Fairchild EH, et al. Six new bisbenzylisoquinoline alkaloids from *Thalictrum rugosum*. *J Org Chem*, 1978; **43**:580
- Wu WN, Beal JL, George W Clark, et al. Antimicrobial agents from higher plants. Additional alkaloids and antimicrobial agents from *Thalictrum rugosum*. *J Nat Prod*, 1976; **39**(1):65
- Chapman, Hall. *Dictionary of Organic Compounds*. fifth edition. New York: Mack Printing Company, 1982:646

## Studies on Chemical Constituents of *Thalictrum Fargesii*

Wu Zhixing, Yi Yijun

Department of Phytochemistry

From the root of *Thalictrum fargesii* Franch, four bisbenzylisoquinoline alkaloids and a non-base were isolated and identified as thalidasine (I), thalfoetidine (II), thaligosinine, thalisopidine and 2-hydroxy-5-methoxybenzoic acid, respectively. I as a Ca<sup>2+</sup> antagonist which has actions on both voltage dependent channel and receptor dependent channel was reported for the first time.

**Key words** *Thalictrum fargesii* Franch; Thalidasine; Thalfoetidine; Thaligosinine; Thalispidine