

蝙蝠葛中异喹啉酮的分离与鉴定

张晓琦, 叶文才*, 赵守训

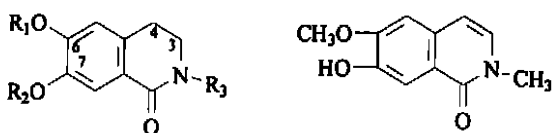
(中国药科大学天然药物化学教研室, 南京 210009)

摘要 目的 为阐明防己科植物蝙蝠葛的有效成分, 对其根茎进行了化学成分研究。方法 运用层析手段和波谱方法分离并鉴定了 5 个异喹啉酮化合物。结果 它们的结构分别为: northalifoline(I), thalifoline(II), corydaldine(III), *N*-methylcorydaldine(IV), doryphomine(V)。结论 5 个化合物均为从蝙蝠葛中首次分离得到。

关键词 蝙蝠葛; 异喹啉酮; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-5048(2001)02-0096-05

蝙蝠葛 *Menispermum dauricum* DC. 为防己科蝙蝠葛属植物, 分布于我国的华北、华东、东北、中南、陕西、四川、贵州等地。《中国药典》收录为北豆根。主治咽喉肿痛、口腔炎、肺炎、肠炎、痢疾、蛇虫咬伤、痔疮肿痛^[1]。其主含生物碱, 国内外学者对其进行了多年的研究, 从中分得双苄基异喹啉型、阿朴菲型、原阿朴菲型、原小檗碱型^[2]、氧化异阿朴菲型^[3]多种类型的生物碱。我们从蝙蝠葛中首次分离得到 5 个异喹啉酮化合物, 经光谱(IR, MS, ¹HNMR, ¹³CNMR, H-¹³C COSY, HMBC)解析, 确定了它们的结构。



	R ₁	R ₂	R ₃
I	—CH ₃	—H	—H
II	—CH ₃	—H	—CH ₃
III	—CH ₃	—CH ₃	—H
IV	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃

V

Fig 1. Structure of Compd. I ~ V

1 实验部分

1.1 材料和仪器

熔点用 XT-4 熔点测定仪测定(温度未校正),

红外光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定, 核磁共振谱用 Varian Unity INOVA 500 型核磁共振仪测定, 质谱用 Finnigan MAT TSQ 7000 型质谱仪测定, 层析用硅胶由青岛海洋化工厂生产, 薄层层析预制板 GF254 为 Merck 公司生产, 所用溶剂均为化学纯和分析纯。原材料由鞍山制药厂提供(蝙蝠葛根茎用酸水提取, 酸水液用碱调 pH 至 10 所产生的沉淀部分)。

1.2 提取和分离

原材料用 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 浓缩至无醇味, 用 1% HCl 水捏溶, 拌样, 硅胶柱层析, 用 CHCl₃-CH₃OH 梯度洗脱。经 TLC 检查后合并成 8 份, 将 1、2、3 份分别再上柱。用 CHCl₃-CH₃COCH₃-CH₃OH 系统洗脱, 分别得到化合物 I ~ V。

2 结构鉴定

化合物 I, 无色棱晶 MeOH/CHCl₃。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹) 3206, 1650, 1600, 1486, 1274。CF-MS, m/z 194.0 (M+1)⁺。¹HNMR (CDCl₃+CD₃OH) δ 7.42 (1H, s, H-8), 6.70 (1H, s, H-5), 3.93 (3H, s, -OCH₃), 3.51 (2H, t, J=6.8, H-3), 2.90 (2H, t, J=6.8, H-4)。¹³CNMR 数据见表 1。以上数据与文献报道相似,^[4]故化合物 I 定为 northalifoline。

化合物 II, 无色棱晶 MeOH/CHCl₃。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹) 3150, 2957, 1641, 1611, 1510, 1495, 1292。CF-MS, m/z 208.1 (M+1)⁺。¹HNMR (CDCl₃) δ 7.45 (1H, s, H-8), 6.64

(1H, s, H-5), 3.91(3H, s, -OCH₃), 3.56(2H, t, J=6.8, H-3), 3.12(3H, s, N-CH₃), 2.92(2H, t, J=6.8, H-4)。¹³CNMR 数据见表 1。以上数据与文献报道相符^[5,6], 故化合物 II 定为 thalifoline。

Tab 1. ¹³CNMR chemical shift assignments of compounds I - V (δ 100 MHz)

Carbon	I	II	III	IV	V
1	167.2	165.5	166.3	164.5	160.5
3	40.3	48.8	40.3	48.3	129.4
4	27.9	27.4	27.9	27.5	104.6
4a	131.9	130.7	132.4	131.3	130.6
5	109.8	109.4	109.4	109.0	105.2
6	151.2	150.7	151.8	151.3	151.4
7	145.1	144.9	147.7	147.6	145.7
8	113.8	114.0	109.9	110.2	110.4
8a	120.9	121.5	121.2	121.7	119.1
6-R ¹	55.9	55.9	56.0	56.0	54.9
7-R ²			55.9	55.9	
N-R ³		35.2		35.1	36.0

化合物 III, 无色棱晶 MeOH/CHCl₃, 熔点 161-162 °C (163-164 °C, cyclohexane-benzene)。IR_{KBr}(cm⁻¹) 3192, 2967, 1657, 1603, 1511, 1482, 1271。CI-MS, m/z 208.1 (M+1)⁺。¹HNMR (CDCl₃) δ 7.57 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, s, N-H), 6.68 (1H, s, H-5), 3.935(3H, s, -OCH₃), 3.930(3H, s, -OCH₃), 3.57(2H, dd, J=6.8, 2.8, H-3), 2.93 (2H, t, J=6.8, H-4)。¹³CNMR 数据见表 1。以上数据与文献报道相符^[5], 故化合物 III 定为 corydaldine。

化合物 IV, 无色棱晶 MeOH/CHCl₃, 熔点 125.5-126.5 °C (122 °C, MeOH)。IR_{KBr}(cm⁻¹) 2937, 1638, 1601, 1509, 1485, 1279。CI-MS, m/z 222.1 (M+1)⁺。¹HNMR (CDCl₃) δ 7.60 (1H, s, H-8), 6.63 (1H, s, H-5), 3.92 (3H, s, -

OCH₃), 3.91(3H, s, -OCH₃), 3.54 (2H, t, J=6.8, H-3), 3.13 (3H, s, N-CH₃), 2.93 (2H, t, J=6.8, H-4)。¹³CNMR 数据见表 1。以上数据与文献报道相符^[5,7], 故化合物 IV 定为 N-methylcorydaldine。

化合物 V, 无色针晶 MeOH/CHCl₃, 熔点 215-217 °C (215-217 °C, CHCl₃)。CI-MS, m/z 206.0 (M+1)⁺。¹HNMR (CDCl₃) δ 9.29 (1H, s, -OH), 7.76 (1H, s, H-8), 7.03 (1H, d, H-3, J=6.8), 6.90(1H, s, H-5), 6.43 (1H, s, J=6.8, H-4), 3.97 (3H, s, -OCH₃), 3.56 (3H, s, N-CH₃)。¹³CNMR 数据见表 1。以上数据与文献报道相符^[1], 故化合物 V 定为 doryphomine。

参 考 文 献

[1] 中国药科大学主编. 中药辞海. 北京: 中国医药科技出版社, 1998, 1: 1540-1543.

[2] 侯翠英(Hou CY), 薛红(Xue H). 蝙蝠葛化学成分的研究[J]. 药学学报(Acta Pharm Sinica), 1985, 20(2): 112-117.

[3] 谭宁华(Tan NH), 赵守训(Zhao SX), 丁林生(Ding LS)等. 氧化异阿朴啡型生物碱[J]. 中国药科大学学报(J China Pharm University), 1990, 21(6): 377-379.

[4] Cheng-Jen Chou, Lie-Chwen Lin, Kuo-Tung Chen. Northalifoline, a new isoquinoline alkaloid from the pedicels of *Lindera megaphylla* [J]. J of Natural Products, 1994, 57(6): 689-694.

[5] Krane BD, Shamma M. The isoquinolone alkaloids. J of Natural Products, 1982, 45(4): 377-384.

[6] Kametani T, Koezumi M, Fukunoto K. Total synthesis of O-methylandrocybine by a photo-pschorr reaction and synthesis of thalifoline [J]. J Chem Soc, 1971, 1792-1796.

[7] Shamma M, Podezasy MA. Thalictum alkaloids VII. Tetrahydrothalifendine, N-methylthalidaldine, and N-methylcorydaldine[J]. Tetrahedron, 1971, 27: 727-733.

The Isoquinolones from *Menispermum dauricum* DC.

ZHANG Xiao-Qi, YE Wen-Cai, ZHAO Shou-Xun

Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

ABSTRACT **AIM** In order to find out the bioactive principles of *Menispermum dauricum* DC., the chemical constituents were investigated. **METHODS** By using normal chromatography and spectral evidences, we isolated and elucidated five isoquinolone alkaloids from the rhizomas of the plant. **RESULTS and CONCLUSION** Their structures were northalifoline (I), thalifoline (II), corydaldine (III), N-methylcorydaldine (IV), doryphomine (V), respectively.

KEY WORDS *Menispermum dauricum* DC.; Isoquinolone; Chemical constituents