

# 傣药波波罕的生物碱成分研究\*

李 莉，左爱学，饶高雄<sup>△</sup>

(云南中医学院药学院，云南昆明 650500)

**[摘要]** 目的：研究傣药“波波罕”一地不容 (*Stephania epigaea*) 的生物碱成分。方法：利用硅胶、凝胶等色谱技术对傣药波波罕块根 2% 的稀硫酸提取物进行分离纯化，利用波谱学阐明结构。结果：从波波罕块根中分离得到 10 个生物碱类成分，分别鉴定为千金藤碱 (Stephanine, 1)、凯萨斯新 (Cassythicine, 2)、荷包牡丹碱 (( - ) - Dicentrine, 3)、异可利定 (Isocorydine, 4)、青风藤碱 (Sinoacutine, 5)、青藤碱 (Sinomenine, 6)、8 - 甲氧基青藤碱 (Cephamonine, 7)、光千金藤碱 (Stepholidine, 8)、巴马汀 (Palmatine, 9) 和四氢巴马汀 (Tetrahydropalmatine, 10)。结论：化合物 7 - 9 为首次从傣药波波罕中分离得到。

**[关键词]** 傣药；波波罕；地不容；化学成分；生物碱

中图分类号：R295.3 文献标志码：A 文章编号：1000—2723(2012)03—0014—06

傣药波波罕为防己科千金藤属植物地不容 (*Stephania epigaea* H. S. Lo) 的块根<sup>[1-5]</sup>。波波罕是《云南省中药材标准》（2005 年版）收载地不容正品来源品种，是云南各地广泛使用的中草药、民族药，习称“山乌龟”<sup>[3]</sup>，傣医药<sup>[5]</sup>称“波波罕” (Bo - Bo - Han)，彝医药<sup>[4]</sup>称“必伍告” (Bi - Wu - Gao)；具有祛风除湿、清热解毒、止痛、拔毒、催吐、治疗虫蛇咬伤等功效。文献报道，地不容药材主要含生物碱类成分，从地不容中<sup>[6-10]</sup>已经发现了一些具有显著生物活性的物质，如荷包牡丹碱 (Dicentrine) 和四氢巴马汀 (Tetrahydropalmatine) 具有镇痛作用，轮环腾宁 (Cycleanine) 具有肌松作用等。为了进一步探索地不容的化学成分，比较不同产地地不容药材化学成分的异同，我们对产自云南景洪市地不容药材的生物碱成分进行了研究。

## 1 实验仪器与材料

YANACO 显微熔点仪测定；Bio - Rad FTS - 135 红外光谱仪，KBr 压片；岛津 UV - 2450 紫外光谱仪；Finnigan MAT - 95 质谱仪测定；Bruker AM - 400 核磁共振波谱仪，TMS 为内标。柱色谱

硅胶及薄层色谱硅胶板均为青岛海洋化工厂生产，柱色谱氧化铝为上海陆都化学试剂厂生产，葡聚糖凝胶 LH - 20 为 Pharmacia 公司生产；乙醇、丙酮、环己烷等试剂用工业或化学纯溶剂；薄层色谱显色剂用 10% 硫酸乙醇溶液或改良碘化铋钾试液。

地不容药材于 2010 年 10 月采于云南省西双版纳州景洪市，植物标本经云南中医学院药用植物教研室钱子刚教授鉴定为防己科千金藤属植物地不容 *Stephania epigaea* H. S. Lo 的块根，标本保存于云南省高校天然药物活性成分与功能重点实验室 (DBR - 2010 - JH - 09 - M)。

## 2 提取与分离

新鲜的地不容块根 9kg，刮去粗皮，切成碎块，用搅拌机磨成糊状，再以 2% 稀硫酸于室温下浸泡提取 2 次，每次加 45L，浸泡 3d，不时搅拌以促进溶出。酸水液过滤，合并二次酸水提取液，用 20% 的氢氧化钠调节 pH = 9，依次用氯仿、正丁醇萃取，分别得到氯仿部分 (Fr - A, 22g) 和正丁醇部分 (Fr - B, 81g)。

Fr - A 部分 22g 用 800g 氧化铝柱层析，用氯仿 - 丙酮系统梯度洗脱 (19:1 ~ 10:10)，各流分

\* 基金项目：云南省自然科学基金重点项目 (NO: 2002C0006Z)

收稿日期：2012—05—21 修回日期：2012—05—27

作者简介：李莉 (1968 ~)，女，云南河口人，主要从事中药化学及中药质量控制研究工作。△通讯作者：饶高雄，

Tel: 0871 - 5919558；E - mail: rao13987124569@qq.com.

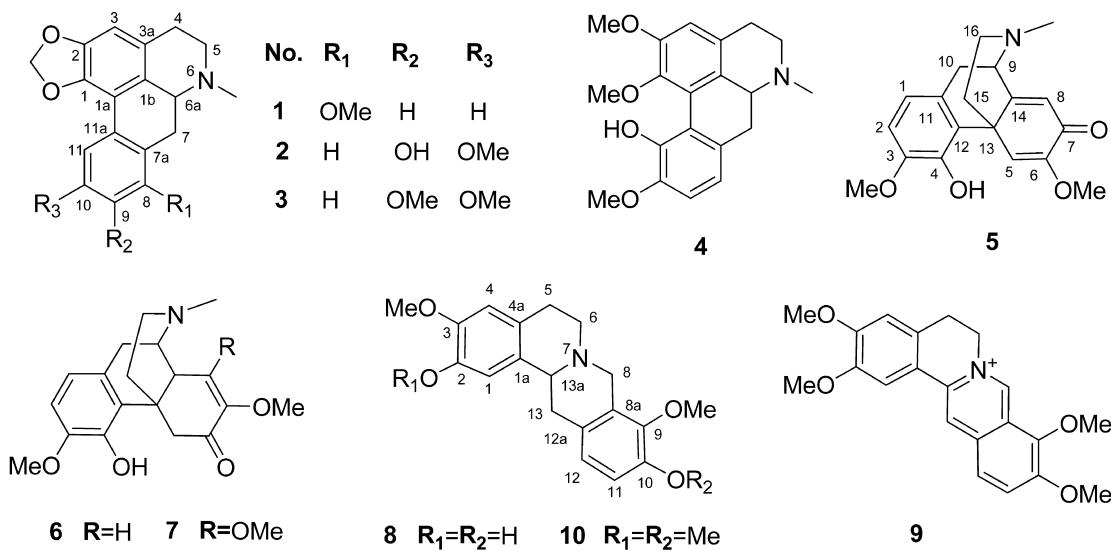
经薄层色谱检查后合并为7个流份。各流份再经多次硅胶柱色谱分离[环己烷-丙酮-三乙胺系统梯度洗脱(90:10:1~60:40:1)],最后用LH-20柱色谱[甲醇,或者甲醇-氯仿(1:1)洗脱]纯化,得到化合物1(14mg)、2(29mg)、3(24mg)、4(25mg)、5(163mg)、6(19mg)、7(78mg)。

Fr-B部分81g用1500g硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇-三乙胺系统梯度洗脱(100:10:1~100:100:1),流分经薄层色谱检查后合并为3部分。各部分再经多次氧化铝柱色谱分离[氯仿-甲醇系统梯度洗脱(80:20~60:40)]、硅胶柱层析[氯仿-丙酮-三乙胺系统梯度洗脱(100:100:10:1~100:40:1)],LH-20柱色谱(甲醇洗脱)纯化得到化合物8(92mg)、9(450mg)、10

(76mg)。

### 3 研究结果

从景洪产地不容中分离得到10个生物碱类化合物,通过理化性质和光谱测试,分别鉴定为千金藤碱(Stephanine, 1)、凯萨斯新(Cassythicine, 2)、荷包牡丹碱((-)-Dicentrine, 3)、异可利定(Isocorydine, 4)、青凤藤碱(Sinoacutine, 5)、青藤碱(Sinomenine, 6)、8-甲氧基青藤碱(Cephamonine, 7)、光千金藤碱(Stepholidine, 8)、巴马汀(Palmatine, 9)和四氢巴马汀(Tetrahydropalmatine, 10)。在结构类型上,化合物1~4为阿朴菲型生物碱、化合物5~7为吗啡烷型生物碱、8~10为小檗碱型生物碱。其中化合物7~9为首次从波波罕—地不容中分离得到。



### 3.1 结构鉴定

化合物1:浅黄色片状晶体(丙酮);Mp. 154~156°C。MS m/z 309 [M]<sup>+</sup>,分子式C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>;<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.52(2H, m, H<sub>2</sub>-4), 2.21(1H, td, J = 14.5, 3.1 Hz, 5-Ha), 3.69(1H, dd, J = 14.9, 4.6 Hz, H-6a), 3.05(3H, m, 5-H<sub>b</sub>, H<sub>2</sub>-7), 5.90, 6.01(各1H, d, J = 1.4 Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 6.55(1H, s, H-3), 6.82(1H, br. d, J = 8.0 Hz, H-9), 7.30(1H, br. t, J = 8.0 Hz, H-10), 7.78(1H, br. d, J = 8.0 Hz, H-11), 2.55(3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 3.90(3H, s, 8

-OCH<sub>3</sub>)。其<sup>1</sup>H-NMR数据与文献<sup>[11]</sup>报道的基本一致,鉴定为千金藤碱(Stephanine)。

化合物2:黄色针状晶体(甲醇),Mp. 209~211°C。MS m/z 325 [M]<sup>+</sup>,分子式C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>;<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 2.56(3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 2.65(2H, m, H<sub>2</sub>-4), 3.11(4H, m, H-5, H<sub>2</sub>-7), 3.90(1H, m, H-6a), 3.93(s, 3H, 10-OCH<sub>3</sub>), 5.93(1H, d, J = 1.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 6.04(1H, d, J = 1.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 6.52(1H, s, H-3), 6.78(1H, s, H-8), 7.71(1H, s, H-11)。<sup>1</sup>H-NMR数据与文献<sup>[8]</sup>报道基本一致,鉴定

为凯萨斯新 (Cassythicine)。

化合物 3: 浅黄色块状晶体 (甲醇), Mp. 168.0 ~ 170.0 °C。ESI - MS m/z 339 [M]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N; <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 2.56 (3H, s, N - CH<sub>3</sub>), 2.65 (2H, m, H<sub>2</sub> - 4), 3.91 (1H, m, H - 6a), 3.13 (4H, m, H<sub>2</sub> - 5, H<sub>2</sub> - 7), 5.94、6.08 (各 1H, d, J = 1.9 Hz, - OCH<sub>2</sub>O - ), 6.53 (1H, s, H - 3), 6.80 (1H, s, H - 8), 7.68 (1H, s, H - 11), 3.93 (6H, s, 9 - OCH<sub>3</sub>, 10 - OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 141.8 (s, C - 1), 116.6 (s, C - 1a), 126.5 (s, C - 1b), 146.6 (s, C - 2), 106.8 (d, C - 3), 123.6 (s, C - 3a), 29.3 (t, C - 4), 53.6 (t, C - 5), 62.4 (d, C - 6a), 34.3 (t, C - 7), 128.4 (s, C - 7a), 111.3 (d, C - 8), 147.7 (s, C - 9), 148.3 (s, C - 10), 110.5 (d, C - 11), 126.7 (s, C - 11a), 100.6 (t, - OCH<sub>2</sub>O - ), 44.0 (q, N - CH<sub>3</sub>), 56.0 (q, 9 - OCH<sub>3</sub>), 56.1 (q, 10 - OCH<sub>3</sub>)。<sup>1</sup>H - NMR 和 <sup>13</sup>C - NMR 数据<sup>[12]</sup>与文献报道一致, 鉴定为荷包牡丹碱 ((-) - Dicentrine)。

化合物 4: 无色棱柱状结晶 (甲醇), Mp. 181 ~ 183°C; MS m/z 341 [M]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N; <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 2.53 (3H, s, N - CH<sub>3</sub>), 6.70 (1H, s, H - 3), 2.45 (2H, m, H<sub>2</sub> - 4), 3.01 (1H, ddd, J = 17.0, 12.0, 6.0 Hz, H<sub>a</sub> - 5), 3.17 (1H, ddd, J = 17.0, 7.0, 4.0 Hz, H<sub>b</sub> - 5), 3.04 (1H, dd, J = 13.0, 3.5 Hz, H - 6a), 2.69 (1H, dd, J = 16.0, 3.5 Hz, H<sub>a</sub> - 7), 2.86 (1H, dd, J = 16.0, 13.0 Hz, H<sub>b</sub> - 7), 6.86 (1H, d, J = 8.1 Hz, H - 8), 6.82 (1H, d, J = 8.1 Hz, H - 9), 3.70 (3H, s, 10 - OCH<sub>3</sub>), 3.90 (6H, s, 1 - OCH<sub>3</sub>、2 - OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 142.2 (s, C - 1), 130.2 (s, C - 1a), 129.2 (s, C - 1b), 151.3 (s, C - 2), 118.9 (d, C - 3), 120.2 (s, C - 3a), 29.3 (t, C - 4), 52.7 (t, C - 5), 62.0 (d, C - 6a), 35.9 (t, C - 7), 125.9 (s, C - 7a), 111.1 (d, C - 8), 111.2 (d, C - 9), 149.5 (s, C - 10), 144.1 (s, C - 11), 130.0 (s, C - 11a), 43.9 (q, N - CH<sub>3</sub>), 55.8 (q, 10 - OCH<sub>3</sub>), 56.2 (q,

1 - OCH<sub>3</sub>), 62.9 (q, 2 - OCH<sub>3</sub>)。其<sup>1</sup>H - NMR 和 <sup>13</sup>C - NMR 数据与文献<sup>[13]</sup>报道基本一致, 故鉴定为异可利定 (Isocorydine)。

化合物 5: 无色块状晶体 (甲醇); Mp. 193 ~ 198; ESI - MS m/z 327 [M]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N; <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 2.45 (3H, s, N - CH<sub>3</sub>), 6.73 (1H, d, J = 8.3 Hz, H - 1), 6.64 (1H, d, J = 8.3 Hz, H - 2), 6.31 (1H, s, H - 5), 7.54 (1H, s, H - 8), 3.65 (1H, d, J = 5.3 Hz, H - 9), 2.95 (1H, dd, J = 17.6, 5.3 Hz, H<sub>a</sub> - 10), 3.30 (1H, d, J = 17.6 Hz, H<sub>b</sub> - 10), 1.75 (1H, td, J = 12.6, 4.5 Hz, H<sub>a</sub> - 15), 2.40 (1H, d, J = 12.6 Hz, H<sub>b</sub> - 15), 2.49 (1H, dd, J = 12.4, 3.0 Hz, H<sub>a</sub> - 16), 2.60 (1H, dd, J = 12.4, 3.0 Hz, H<sub>b</sub> - 16), 3.74 (3H, s, 3 - OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, 6 - OCH<sub>3</sub>), 6.40 (1H, br. s, 4 - OH); <sup>13</sup>C - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 120.5 (d, C - 1), 109.5 (d, C - 2), 145.4 (s, C - 3), 143.4 (s, C - 4), 118.8 (d, C - 5), 161.7 (s, C - 6), 181.5 (s, C - 7), 122.1 (d, C - 8), 61.1 (d, C - 9), 37.8 (t, C - 10), 129.8 (s, C - 11), 124.0 (s, C - 12), 43.7 (s, C - 13), 151.0 (s, C - 14), 32.6 (t, C - 15), 47.0 (t, C - 16), 41.7 (q, N - CH<sub>3</sub>), 56.3 (q, 3 - OCH<sub>3</sub>), 54.8 (q, 6 - OCH<sub>3</sub>)。其<sup>1</sup>H - NMR 和 <sup>13</sup>C - NMR 数据与文献<sup>[14]</sup>报道的基本一致, 鉴定为青风藤碱 (Sinoacutine)。

化合物 6: 无色针状结晶 (甲醇); 分子式 C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N; Mp. 164 ~ 165°C; ESI - MS m/z 329 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 6.63 (1H, d, J = 8.3 Hz, H - 1), 6.53 (1H, d, J = 8.3 Hz, H - 2), 2.46 (1H, d, J = 16.0 Hz, H<sub>a</sub> - 5), 4.35 (1H, d, J = 16.0 Hz, H<sub>b</sub> - 5), 5.47 (1H, br. s, H - 8), 3.17 (1H, m, H - 9), 2.70 (1H, dd, J = 18.0, 5.0 Hz, H<sub>a</sub> - 10), 3.00 (1H, dd, J = 18 Hz, H<sub>b</sub> - 10), 3.02 (1H, m, H - 14), 1.91 (2H, m, H - 15), 2.07 (1H, dd, J = 12.0, 4.0 Hz, H<sub>a</sub> - 16), 2.52 (1H, dd, J = 12.0, 4.0 Hz, H<sub>b</sub> - 16), 2.43 (3H, s, N - CH<sub>3</sub>), 3.48 (3H, s, 7 -

$\text{OCH}_3$ ), 3.80 (3H, s, 3 -  $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  - NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 118.2 (d, C - 1), 109.0 (d, C - 2), 145.0 (s, C - 3), 144.7 (s, C - 4), 49.2 (t, C - 5), 193.9 (s, C - 6), 153.4 (s, C - 7), 115.2 (d, C - 8), 56.0 (d, C - 9), 24.3 (t, C - 10), 130.4 (s, C - 11), 122.6 (s, C - 12), 40.5 (s, C - 13), 47.2 (d, C - 14), 36 (t, C - 15), 47.1 (t, C - 16), 42.7 (q, N -  $\text{CH}_3$ ), 54.7 (q, 3 -  $\text{OCH}_3$ ), 56.7 (q, 7 -  $\text{OCH}_3$ )。其 $^1\text{H}$  - NMR 和 $^{13}\text{C}$  - NMR 数据与文献<sup>[15]</sup>报道的基本一致, 鉴定为青藤碱 (Sinomenine)。

化合物7: 浅黄色易吸潮粉末; ESI - MS  $m/z$  359 [ $\text{M}]^+$ ; 分子式  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ ;  $^1\text{H}$  - NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.62 (1H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H - 1), 6.53 (1H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H - 2), 2.31 (1H, d,  $J$  = 16 Hz,  $H_a$  - 5), 4.23 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz,  $H_b$  - 5), 3.50 (1H, t, m, H - 9), 2.72 (1H, dd,  $J$  = 18.0, 5.0 Hz,  $H_a$  - 10), 2.90 (1H, dd,  $J$  = 18.0, 5.0 Hz,  $H_b$  - 10), 3.0 (1H, d,  $J$  = 3.0 Hz, H - 14), 1.81 (1H, td,  $J$  = 13.0, 5.0 Hz,  $H_a$  - 15), 1.94 (1H, br. d,  $J$  = 13.0 Hz,  $H_b$  - 15), 2.11 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 3.0 Hz,  $H_a$  - 16), 2.51 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 3.0 Hz,  $H_b$  - 16), 2.41 (3H, s, N -  $\text{CH}_3$ ), 3.36 (3H, s, 7 -  $\text{OCH}_3$ ), 3.79 (3H, s, 3 -  $\text{OCH}_3$ ), 4.0 (3H, s, 8 -  $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  - NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 118.2 (d, C - 1), 108.8 (d, C - 2), 144.8 (s, C - 3), 144.3 (s, C - 4), 49.8 (t, C - 5), 194.6 (s, C - 6), 137.8 (s, C - 7), 161.9 (s, C - 8), 56.0 (d, C - 9), 24.0 (t, C - 10), 131.4 (s, C - 11), 122.6 (s, C - 12), 38.2 (s, C - 13), 49.8 (d, C - 14), 35.8 (t, C - 15), 47.1 (t, C - 16), 42.7 (q, N -  $\text{CH}_3$ ), 60.6 (q, 7 -  $\text{OCH}_3$ ), 56.0 (q, 3 -  $\text{OCH}_3$ ), 60.4 (q, 8 -  $\text{OCH}_3$ )。其 $^1\text{H}$  - NMR 和 $^{13}\text{C}$  - NMR 数据与文献<sup>[16]</sup>报道的基本一致, 鉴定为8 - 甲氧基青藤碱 (Cephamonine)。

化合物8: 浅黄色片状晶体 (丙酮); 分子式  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ ; Mp. 153.5 ~ 155.5<sup>°</sup>C; ESI - MS  $m/z$  327 [ $\text{M}]^+$ ;  $^1\text{H}$  - NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.77

(2H, overlap, H - 1, H - 12), 6.63 (1H, s, H - 4), 2.99 (2H, m, H - 5), 3.42 (2H, m, H - 6), 4.15 (1H, d,  $J$  = 15.7 Hz,  $H_a$  - 8), 3.32 (1H, m,  $H_b$  - 8), 6.67 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H - 11), 2.52 (2H, m, H - 13), 2.74 (1H, m, H - 13a), 3.79 (3H, s, 3 -  $\text{OCH}_3$ ), 3.77 (3H, s, 9 -  $\text{OCH}_3$ )。 $^1\text{H}$  - NMR 数据与文献<sup>[17]</sup>报道的基本一致, 鉴定为光千金藤碱 (Stepholidine)。

化合物9: 浅黄色针晶 (甲醇); Mp. 205 - 207°C; ESI - MS  $m/z$  352 [ $\text{M}]^+$ , 分子式  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_4$ ;  $^1\text{H}$  - NMR ( $\text{DMSO}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.73 (1H, s, H - 1), 7.08 (1H, s, H - 4), 3.21 (2H, t,  $J$  = 6.5 Hz, H - 5), 4.96 (2H, t,  $J$  = 6.5 Hz, H - 6), 9.87 (1H, s, H - 8), 8.17 (1H, d,  $J$  = 9.1 Hz, H - 11), 8.04 (1H, d,  $J$  = 9.1 Hz, H - 12), 9.09 (1H, s, H - 13), 4.10 (3H, s, 9 -  $\text{OCH}_3$ ), 4.07 (3H, s, 10 -  $\text{OCH}_3$ ), 3.94 (3H, s, 2 -  $\text{OCH}_3$ ), 3.87 (3H, s, 3 -  $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  - NMR ( $\text{DMSO}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 109.1 (d, C - 1), 121.2 (s, C - 1a), 148.7 (s, C - 2), 150.1 (s, C - 3), 111.4 (d, C - 4), 133.1 (s, C - 4a), 26.2 (t, C - 5), 55.1 (t, C - 6), 145.2 (d, C - 8), 118.8 (s, C - 8a), 151.5 (s, C - 9), 143.7 (s, C - 10), 123.2 (d, C - 11), 126.8 (d, C - 12), 128.5 (s, C - 12a), 119.8 (d, C - 13), 137.6 (s, C - 13a), 61.7 (q, 9 -  $\text{OCH}_3$ ), 57.0 (q, 3 -  $\text{OCH}_3$ ), 56.2 (q, 10 -  $\text{OCH}_3$ ), 55.8 (q, 2 -  $\text{OCH}_3$ )。 $^1\text{H}$  - NMR 和 $^{13}\text{C}$  - NMR 数据与文献<sup>[18]</sup>报道的基本一致, 鉴定为巴马汀 (Palmatine)。

化合物10: 无色片状晶体 (甲醇); Mp. 140 ~ 142<sup>°</sup>C; ESI - MS  $m/z$  355 [ $\text{M}]^+$ , 分子式  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ ;  $^1\text{H}$  - NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.74 (1H, s, H - 1), 6.62 (1H, s, H - 4), 2.71 (2H, m, H - 5), 3.17 (2H, t,  $J$  = 6.0 Hz, H - 6), 4.24 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz,  $H_a$  - 8), 3.53 (1H,  $J$  = 15.8 Hz,  $H_b$  - 5), 6.85 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H - 11), 6.79 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H - 12), 2.92 (2H, m, H - 13), 3.27 (1H, d,  $J$  = 5.4 Hz, H - 13a), 3.88 (3H, s, 9 -  $\text{OCH}_3$ ),

3.86 (3H, s, 10 - OCH<sub>3</sub>), 3.86 (3H, s, 2 - OCH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, 3 - OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C - NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 108.7 (d, C - 1), 147.4 (s, C - 2), 147.5 (s, C - 3), 111.0 (d, C - 4), 129.7 (s, C - 4a), 29.0 (t, C - 5), 51.4 (t, C - 6), 53.9 (t, C - 8), 127.8 (s, C - 8a), 150.2 (s, C - 9), 145.0 (s, C - 10), 111.4 (d, C - 11), 123.8 (d, C - 12), 128.6 (s, C - 12a), 36.3 (t, C - 13), 60.1 (d, C - 14), 126.8 (s, C - 1a), 59.3 (q, 9 - OCH<sub>3</sub>), 56.0 (q, 3 - OCH<sub>3</sub>), 55.8 (q, 10 - OCH<sub>3</sub>), 55.8 (q, 2 - OCH<sub>3</sub>)。<sup>1</sup>H - NMR 和<sup>13</sup>C - NMR 数据与文献<sup>[19]</sup> 报道的基本一致, 鉴定为四氢巴马汀 (Tetrahydropalmatine)。

#### 4 结果与讨论

从云南西双版纳州景洪市产地不容药材中分离得到 10 个生物碱成分, 经波谱分析鉴定为千金藤碱 (1)、凯萨斯新 (2)、荷包牡丹碱 (3)、异可利定 (4)、青风藤碱 (5)、青藤碱 (6)、8 - 甲氧基青藤碱 (7)、光千金藤碱 (8)、巴马汀 (9) 和四氢巴马汀 (10)。化合物 1 - 4 为阿朴菲型生物碱、化合物 5 - 7 为吗啡烷型生物碱、8 - 10 为小檗碱型生物碱, 其中化合物 7 - 9 为首次从地不容中分离得到。研究结果丰富了对地不容物质基础的认识, 也为从内在物质基础的角度评价其药用价值、制定质量控制指标提供了分析比较的线索和依据。

相同的物种因产地不同, 所含化学成分往往有一定差别。据文献报道, 地不容主要含有异喹啉、吗啡烷、原小檗碱型等结构类型的生物碱<sup>[6-10,19]</sup>。本研究所得化合物也主要属于这 3 种类型。但产自景洪市的地不容所含生物碱与其它产地的比较, 原小檗碱型化合物数量更多, 其含量也相对较高。小檗碱型生物碱往往具有较好的生物活性, 如荷包牡丹碱、四氢巴马汀等具有镇痛作用, 产自景洪的地不容所含生物碱结构类型更加丰富, 生物活性显著, 这可能与优质的生境和产地有一定的关系。

#### [参考文献]

- [1] 云南省食品药品监督管理局. 云南省中药材标准 (第一册) [S]. 昆明: 云南美术出版社, 2005: 19.
- [2] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志 (第三十卷) (第一分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1996: 53.
- [3] 云南省卫生局革命委员会. 云南中草药 [M]. 昆明: 云南人民出版社, 1971: 130 - 131.
- [4] 杨本雷. 中国彝族药学 [M]. 昆明: 云南民族出版社, 2004: 103 - 105.
- [5] 林艳芳. 中国傣族医药彩色图谱 [M]. 昆明: 云南民族出版社, 2003: 493 - 49.
- [6] 黄加鑫, 陈嬿. 千金藤属 (Stephania) 生物碱的研究 - I. 地不容 (*S. epigea*) 中生物碱的分离与鉴定 [J]. 药学学报, 1979, 14 (10): 612 - 616.
- [7] 陈正庆, 杨素聆, 丁绪亮. 地不容的非酚性生物碱 [J]. 南京医科大学学报, 1985, 5 (3): 203 - 208.
- [8] 陈正庆, 杨素聆, 丁绪亮. 地不容的酚性生物碱 [J]. 南京医学院学报, 1986, 6 (2): 89 - 90.
- [9] 彭树林, 陈蕾, 张国林, 等. 药用异喹啉生物碱的研究 III. 地不容生物碱的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1990, 2 (1): 37 - 41.
- [10] 金慧子, 王红兵, 王玉波, 等. 地不容块茎中的生物碱 [J]. 中国天然药物, 2007, 5 (2): 112 - 114.
- [11] Bartley John P., Bakera Luke T., Carvalho Chris F.. Alkaloids of *Stephania bancroftii* [J]. Phytochemistry, 1994, 36 (5): 1327 - 1331.
- [12] Chou Chen Jen, Lin Lie Chwen, Chen Kuo Tunget Nor - thalifoline, a new isoquinolene alkaloid from the spicules of *Lindera megaphylla* [J]. J. Nat. Prod., 1994, 57 (6): 689 - 694.
- [13] Ferreira Marcia L. R., Pascoli Inara C. de, Nascimento Isabele R., et al. Aporphine and bisaporphine alkaloids from *Aristolochia lagesiana* var. *intermedia* [J]. Phytochemistry, 2010, 71 (4): 469 - 478.
- [14] Kashiwaba Noriaki, Morooka Shigeo, Kimura Michiko et al., New Morphinane and Hasubanane Alkaloids from *Stephania cepharantha* [J]. J. Nat. Prod., 1996, 59: 476 - 480.
- [15] Kashiwaba Noriaki, Morooka Shigeo, Kimura Michiko, et al. Two new morphinane alkaloids from *Stephania cepharantha* Hayata (Menispermaceae) [J]. Chem. Parm. Bull., 1994, 42 (12): 2455 - 2454.
- [16] Amarendra Patra, Arundhati Ghosh, Alok K Mitra. Alkaloids of *Stephania glabra* [J], Planta Med., 1980, 40: 333 - 336.
- [17] 陈林芳, 高菊珍, 王方材. L - 光千金藤定碱的分离与鉴定 [J]. 中国现代应用药学, 1986, 3 (3): 2 - 3.
- [18] 方圣鼎, 王怀女, 陈嬿, 等. 千金藤属生物碱研究

- II. 黄叶地不容中的生物碱 [J]. 中草药, 1981, 12 (2): 1-3.
- [19] 李泓波, 胡军, 陈剑超, 等. 江西青牛胆的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17: 148-150.

(编辑: 岳胜难)

## Studies on Alkaloids from the *Stephania epigaea* of Dai Traditional Medicine

LI Li, ZUO Ai-xue, RAO Gao-xiong<sup>△</sup>

(Yunnan University of TCM, Kunming Yunnan 650500, China)

**[ABSTRACT]** Objective: To investigate the chemical constituents of *Stephania epigaea*. Methods: the powdered tuber were extracted with 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatograph. The chemical structures were elucidated on the basis of spectral analysis and physico-chemical evidence. Results: ten alkaloid compounds were obtained from the tuber of *S. epigaea*, they are characterized as stephanine (1), (-)-cassythicine (2), dicentrine (3), isocorydine (4), sinoacutine (5), sinomenine (6), cephamicine (7), stepholidine (8), palmatine (9) and tetrahydropalmatine (10). Among them, compounds 7-9 were obtained for the first time from *S. epigaea*.

**[KEY WORDS]** Dai traditional medicine; *Stephania epigaea*; chemical constituents; alkaloids

(上接第9页)

- [8] Khizar Hayat Xiaoming Zhang, Umar Farooq, Shabbar Abbas, Shuqin Xia, Chengsheng Jia, Fang Zhong, Jing Zhang. Effect of microwave treatment on phenolic content and antioxidant activity of citrus mandarin pomace [J]. Food Chemistry, 2010, 123: 423-429.
- [9] Khizar Hayat, Xiaoming Zhang, et al. Liberation and separation of phenolic compounds from citrus mandarin peels by microwave heating and its effect on antioxidant ac-

tivity [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 73: 371-376.

- [10] 马莺, 王静, 牛天娇. 功能性食品活性成分测定 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 253.
- [11] 徐金龙, 张红梅, 徐秀泉. 响应面分析法优化牡丹皮中总黄酮的提取工艺 [J]. 中国药房, 2011, 22 (27): 2536-2538.

(编辑: 迟越)

## Study on Microwave Extraction of Total Flavones from the Leaves and Branches of *Taxus mairei* (Lemee et Levl.) S. Y. Hu ex Liu by Response Surface Method

LI Shi-qing, ZHANG Chun-chun, NIAN Hui-hui, XIONG Yao-kang<sup>△</sup>

(Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China)

**[ABSTRACT]** Objective: The research aimed to optimize the extraction technology of total flavones from the leaves and branches of *Taxus mairei* (Lemee et Levl.) S. Y. Hu ex Liu. Method: Based on the single factor experiment, the main elements (the extraction time, the microwave frequency, the ratio between liquid and solid and the ethanol concentration) affecting the extraction rate of total flavones from the leaves and branches of *Taxus mairei* (Lemee et Levl.) S. Y. Hu ex Liu were optimized by using response surface analysis, and the functional relationship between the response value and elements was established. Result: The result of the experiment showed the optimum extraction condition as follow: 27.39 times of water, 61.44% ethanol, extracting 15.27 mins by 1887 MHz microwave frequency. Conclusion: It is feasible and reliable to optimize the conditions of extracting the total flavones from the leaves and branches of *Taxus mairei* (Lemee et Levl.) S. Y. Hu ex Liu by response surface analysis, which lays the theoretical foundation to its production process.

**[KEY WORDS]** *Taxus mairei* (Lemee et Levl.) S. Y. Hu ex Liu; total flavones; microwave extraction; response surface analysis