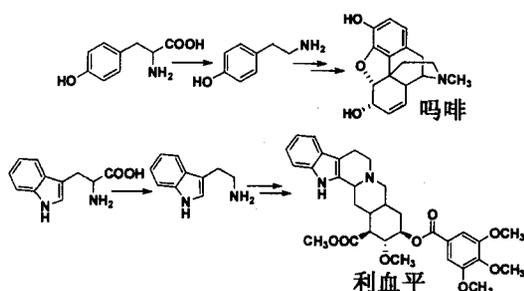


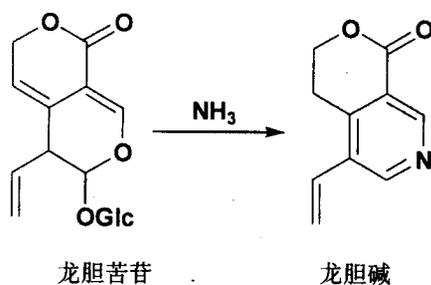
## 绣线菊二萜生物碱的研究\*

赵庆<sup>1</sup>, 王继良<sup>2</sup>, 郑健<sup>3</sup>, 王皎<sup>1</sup>, 邹澄<sup>2</sup>, 张荣平<sup>2</sup>, 郝小江<sup>4</sup>(1. 云南中医学院中药学院, 云南昆明 650200; 2. 昆明医学院药学院, 云南昆明 650031;  
3. 江西省科学院生物资源研究所, 江西南昌 330029; 4. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650204)**摘要:** 根据绣线菊二萜生物碱生源上来源于丝氨酸的特点, 论述该类生物碱应归于真生物碱, 同时提出用单萜环烯醚萜仿合成其类似物的可能性。**关键词:** 绣线菊二萜生物碱; 生源; 真生物碱; 仿生合成; 单萜环烯醚萜**中图分类号:** Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-2723(2006)06-0011-02

天然产物化学中, 传统上把来源于氨基酸的生物碱归为真生物碱, 非氨基酸来源的生物碱归为伪生物碱, 如众所周知的吗啡、利血平, 分别来源于酪氨酸与色氨酸, 是真生物碱的典型例子 (Goodwin *et al*, 1983)<sup>[1]</sup>。

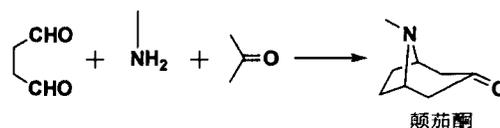


伪生物碱的例子如龙胆碱, 从龙胆碱的结构中看不出氮原子与某个特定氨基酸的直接关系 (姚新生, 1997)。



常见真生物碱主要来源于 4 种氨基酸, 包括酪

氨酸与邻氨基苯甲酸两种芳香族氨基酸和鸟氨酸与赖氨酸两种脂肪族氨基酸。由于色氨酸在生源上来源于邻氨基苯甲酸 (姚新生, 1997)<sup>[2]</sup>, 故像利血平这样的吲哚生物碱与喹啉类及吡啶酮类均可归入邻氨基苯甲酸来源的生物碱。苯丙氨酸来源的生物碱如麻黄碱因其与酪氨酸关系密切故可算作一类, 之所以选择酪氨酸作代表, 是因为这类氨基酸来源的生物碱由于在生物合成中不仅涉及到 Mannich 反应, 还涉及到另一个重要反应, 酚的氧化偶联反应, 因而结构类型更多, 分布更广泛。Mannich 反应是生物碱生物合成中的一个最重要的反应, 其结果多产生含氮杂环, 天然药物化学发展史上一个不朽的范例是 Robinson 用此法一步合成颠茄酮。麻黄碱类因不含氮杂环故也称为原生物碱。鸟氨酸来源的生物碱的例子有可卡因等, 赖氨酸来源的生物碱有假石榴碱等。



萜类 (包括甾体) 生物碱如前面提到的龙胆碱一般都归入伪生物碱, 但近年对绣线菊二萜生物碱及二萜的研究证明该类生物碱无疑应归入真生物碱, 特别是已用化学方法证明该类生物碱系由绣线菊二萜与胆胺发生 double Mannich 反应而来 (郝小江,

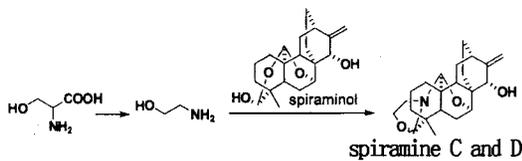
\*基金项目: 云南省学术与技术带头人后备人才基金 (No: 1999B0014G)、云南省自然科学基金 (No: 1999C0069M) 和云南省天然药物药理重点实验室招标课题资助 (No: 2000KZ01)

收稿日期: 2006-06-16 修回日期: 2006-09-15

作者简介: 赵庆 (1969~), 男, 云南广南人, 副教授, 主要从事植物化学、分析化学的研究工作。

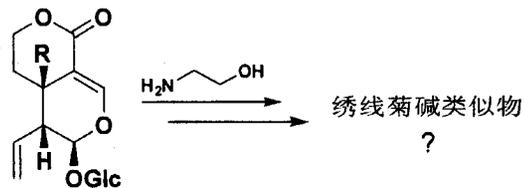
1997)<sup>[3]</sup>,胆胺生源上系由丝氨酸脱羧而来,正如酪胺与色胺系分别由酪氨酸和色氨酸脱羧而来一样,所不同的是在与醛类化合物发生 Mannich 反应时,胆胺提供负离子的是羟基,不象酪胺与色胺是芳环。

作为由丝氨酸来源的一类特殊生物碱,绣线菊生物碱不仅结构新颖,而且具有抗 PAF 活性,其中一个化合物活性优于银杏提取物。

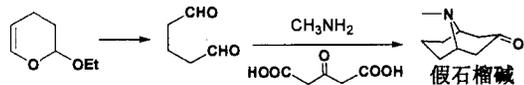


天然产物中,单萜环烯醚萜是一类广泛分布的化合物,隐含有戊二醛结构,可望与胆胺类化合物发生 double Mannich 反应以仿生合成绣线菊二萜生物碱的类似物。青叶胆 (*Swertia mileensis*) 作为富含单萜环烯醚萜的云南特有植物 (何仁远等, 1980)<sup>[4]</sup>, 值得云南新药研究工作者重视。

一个值得探讨的问题是龙胆碱是否如通常所认为的那样系由龙胆苦苷与氨水直接反应就能得到,事实上我们在对青叶胆进行预实验时,发现滤除 xanthone 后的醇提取物与胆胺反应,在 TLC 上并未发现有对 Dragendorff 试剂显色的斑点。单萜环烯醚萜是一种通过醚键保护起来的戊二醛类化合物,很



可能需要先行水解才能发生 Mannich 反应,至少在反应机理上应是如此,正如合成假石榴碱时需要把乙氧基二氢吡喃水解后得到戊二醛,然后才能与甲胺、丙酮二羧酸发生 double Mannich 反应生成假石榴碱一样 (胡惟孝等, 1995)<sup>[5]</sup>。



#### [参考文献]

- [1] Goodwin T W, Mercer E I. Introduction to Plant Biochemistry, 2ed [J], Pergamon Press, 1983. 480-481.
- [2] 姚新生. 天然药物化学 (第2版) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1997. 289, 15.
- [3] 郝小江. 粉花绣线菊复合群中二萜成分的化学研究 [J]. 合成化学 (增刊): 12.
- [4] 何仁远, 裴瑞麟. 青叶胆植物中苦味甙的研究 [J]. 云南植物研究, 1980, 4 (2): 480-482.
- [5] 胡惟孝, 杨忠愚. 有机化合物制备手册 [M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1995. 876-879.

(编辑: 岳胜难)

### Studies on Two Terpene Alkaloid of Meadowsweet

ZHAO Qing<sup>1</sup>, WANG Ji-liang<sup>2</sup>, ZHENG Jian<sup>3</sup>, WANG Jiao<sup>1</sup>, ZOU Cheng<sup>2</sup>,  
ZHANG Rong-ping<sup>2</sup>, HAO Xiao-jiang<sup>4</sup>

(1. Pharmacy Faculty of Yunnan College of TCM, Kunming Yunnan 60200 China; 2. Pharmacy Faculty of Kunming Medical College, Kunming Yunnan 650031 China; 3. Biological Resource Institute, Jiangxi Province Academy of Sciences, Nanchang Jiangxi 330029 China; 4. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204 China)

**ABSTRACT:** Two terpene alkaloid of meadowsweet is elaborated to be true alkaloids based on its serine biogenesis. The possibility of biomimetically synthesizing their analogues from iridoids is discussed.

**KEY WORDS:** Two Terpene Alkaloid of Meadowsweet; Biogenesis; Serine; True Alkaloids; Analogues; Biomimetic Synthesis; Iridoids