

黄草乌碱乙和碱丁的结构

杨崇仁 郝小江* 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所)

我们从云南民间草药黄草乌 (*Aconitum vilmorrianum* Kom.) 根中分离到六个二萜生物碱, 其中三个为乌头碱型酯碱: 滇乌碱 (Yunaconitine) (I)、黄草乌碱甲 (Vilmorrianine A) (II) 和碱丙 (Vilmorrianine C) (III) 已发表^[1]。本文报告同一层析柱上分到的另两个乌头碱型胺醇, 一个为朱元龙等^[2]曾分到的黄草乌碱乙 (Vilmorrianine B), 另一个为新胺醇, 命名为黄草乌碱丁 (Vilmorrianine D)。

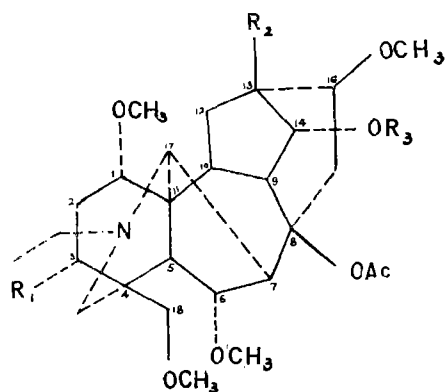
黄草乌碱乙, 丙酮重结晶, 得棱形方晶, 熔点185—187°C。朱元龙等曾提出其实验式为 $C_{21}H_{33}O_4N$, 我们根据质谱测得分子离子峰为 $m/e 377.2563 (M^+)$, 故实验式应改为 $C_{22}H_{35}O_4N$ 。基峰 $m/e 360 (M^+ - 17)$, 为 $C_1-\alpha$ 羟基取代的特征碎片峰^[3]。¹HMR谱中, δ 值0.88(3H, s, >C-CH_3)、1.12(3H, t, $J=7\text{Hz}$, $-\text{NCH}_2\text{CH}_3$)、3.06(1H, s, OH, D_2O 交换后消失), 3.35(3H, s, $C_{16}-\text{OCH}_3$)、3.71(1H, t, $J=3\text{Hz}$, $C_1-\beta\text{H}$)、3.45(1H, d, OH, D_2O 交换消失)、4.23(1H, q, D_2O 交换后为t, $J=4.5\text{Hz}$, $C_{14}-\beta\text{H}$)、7.12(1H, 宽峰, OH, D_2O 交换后消失)。据此, 黄草乌碱乙的化学结构应与 *юнысб*等1972年从多根乌头 (*A. karakolium*) 中分到的 *karakoline*一致^[4], 即为(IV)。根据碱乙与 *neoline* 的¹³CMR谱比较, 其 δ 值指定如下 (ppm)^[5]: 72.4(C_1)、29.6(C_2)、31.3(C_3)、32.9(C_4)、45.1(C_5)、25.2(C_6)、46.6(C_7)、74.3(C_8)、46.7(C_9)、40.4(C_{10})、48.9(C_{11})、29.3(C_{12})、44.1(C_{13})、75.6(C_{14})、42.5(C_{15})、82.4(C_{16})、63.0(C_{17})、27.6(C_{18})、60.3(C_{19})、48.3($-\text{NCH}_2\text{CH}_3$)、13.0($-\text{NCH}_2\text{CH}_3$)、56.2(C_{16})。其中 C_1 、 C_8 、 C_{14} 、 C_{16} 具有含氧基团, 其低场效应与 Pelletier 曾报道的同类生物碱的 δ 值相吻合^[6], 因碱乙 C_6 无取代, C_{18} 为甲基, 故在高场位置, 这两个碳的指定均由偏共振去偶得以证实, 这样就证明了上述推论。

黄草乌碱丁, 丙酮—石油醚重结晶, 得无色针晶, 熔点113—115°C。质谱测得其分子离子峰为 $m/e 391.2700 (M^+)$, 实验式为 $C_{23}H_{37}O_4N$ 。基峰为 $m/e 360 (M^+ - 31)$ 、为 $C_1-\alpha$ 甲氧基取代的特征碎片峰^[3]。¹HMR谱中, δ 值0.78(3H, s, >C-CH_3)、1.05(3H, t, $J=7\text{Hz}$, $-\text{NCH}_2\text{CH}_3$)、3.27(3H, s, $-\text{OCH}_3$)、3.31(3H, s, $-\text{OCH}_3$)、3.62(1H, s, D_2O 交换后消失, $C_8-\text{OH}$)、4.13(1H, q, D_2O 交换后为t, $J=4.5\text{Hz}$,

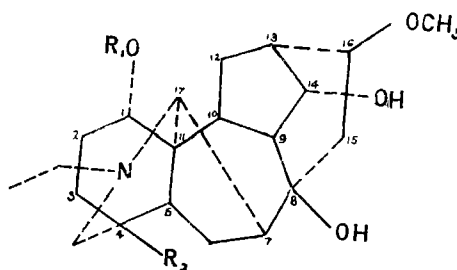
1979年7月30日收到

* 贵州大学化学系进修教师

$C_{14}-\beta H$)、4.78(1H, d, $C_{14}-\alpha OH$, 因交换缓慢而与同碳质子偶合, 故成二重峰。 D_2O 交换后消失)。综上所述, 黄草乌碱丁的化学结构可推定为(V)。 ^{13}C MR谱进一步证实了上述推论。碱丁与 chasmanine 的 ^{13}C MR谱比较, 其 δ 值指定如下(ppm): 86.5(C_1)、26.3(C_2)、37.9(C_3)、34.6(C_4)、45.9(C_5)、25.2(C_6)、47.1(C_7)、72.5(C_8)、49.0(C_9)、37.9(C_{10})、50.9(C_{11})、26.3(C_{12})、45.9(C_{13})、75.6(C_{14})、38.8(C_{15})、82.4(C_{16})、62.3(C_{17})、27.9(C_{18})、57.0(C_{19})、49.3($-NCH_2CH_3$)、13.7($-NCH_2CH_3$)、56.4($C_{1'}$)、56.1($C_{16'}$)。其中 C_1 、 C_{16} 示有 $-OCH_3$ 取代, C_8 、 C_{14} 示有 $-OH$ 取代, C_{18} 为甲基, C_6 无取代, 并由偏共振去偶证实。



	R_1	R_2	R_3
滇乌碱(I)	OH	OH	As
黄草乌碱甲(II)	OH	H	As
黄草乌碱丙(III)	H	H	As



	R_1	R_2
黄草乌碱乙(IV)	H	CH_3
黄草乌碱丁(V)	CH_3	CH_3

参 考 文 献

- [1] 杨崇仁等, 黄草乌碱甲和碱丙的结构, 化学学报(待发表)。
- [2] 朱元龙等, 1965 黄草乌根中的生物碱 药学报 12:157
- [3] Yunusov, M. S., 1971 Rashkes, Ya. V. and Yunusov, S. Yu., Khim. Priir. Soedin., 7:626
- [4] Yunusov, M.S. 等, 1973 杂志同上, 9:199
- [5] 杨崇仁等, 几个新的乌头碱类二萜生物碱的 ^{13}C 核磁共振谱研究, 化学学报(待发表)。
- [6] Pelletier, S.W. and Z. Dzarmati, 1976 Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance, Aconitine-type Diterpenoid Alkaloids from Aconitum and Delphinium species, J. Am. Chem. Soc. 98:2626

THE STRUCTURES OF VILMORRIANINE B AND D

Yang Tsung-ren Hao Xiao-jiang Chow Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

ABSTRACT

Six diterpenoid alkaloids of aconitine-type were isolated from Huang-cao-wu (*Aconitum vilmorrianum* Kom.). Three ester-alkaloids of them named yunaconitine (I), vilmorrianine A (II), Vilmorrianine C (III) had been reported (in press). This article reports the chemical structures of two amino-alkaloids, vilmorrianine B and D.

The vilmorrianine B has been identified by m.p. MS. ^1HMR . ^{13}CMR . as karakoline (IV).

The vilmorrianine D, $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{N}$, m.p. 113—115°, MS (m/e): 391.2700 (M^+) 360, (base peak, M^+-31); ^1HMR (ppm): 0.78 (3H, S, >C-CH_3). 1.05 (3H, t, $J=7\text{Hz}$, $-\text{NCH}_2\text{CH}_3$). 3.27 (3H, S, $-\text{OCH}_3$). 3.31 (3H, S, $-\text{OCH}_3$). 3.62 (1H, S, C_8-OH). 4.13 (1H, q, exchange with D_2O to t, $J=4.5\text{Hz}$, $\text{C}_{14}-\beta\text{H}$). 4.78 (1H, d, $\text{C}_{14}-\text{OH}$); ^{13}CMR (ppm): 86.5 (C_1). 26.3 (C_2). 37.9 (C_3). 34.6 (C_4). 45.9 (C_5). 25.2 (C_6). 47.1 (C_7). 72.5 (C_8). 49.0 (C_9). 37.9 (C_{10}). 50.9 (C_{11}). 26.3 (C_{12}). 45.9 (C_{13}). 75.6 (C_{14}). 38.8 (C_{15}). 82.4 (C_{16}). 62.3 (C_{17}). 27.9 (C_{18}). 57.0 (C_{19}). 49.3 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_3$). 13.7 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_3$). 56.4 ($\text{C}_{1'}$). 56.1 ($\text{C}_{16'}$). Thus, the structure of vilmorrianine D has been suggested as (V).