云 南 植 物 研 究6(1):108—110,1984
Acta Botanica Yunnanica

云 南 翠 雀 碱 的 结 构

罗士德 刘茂明 陈维新

(中国科学院昆明植物研究所)

CHEMICAL STRUCTURE OF YUNNADELPHININE

Luo Shide, Liou Maomin and Chen Weixin

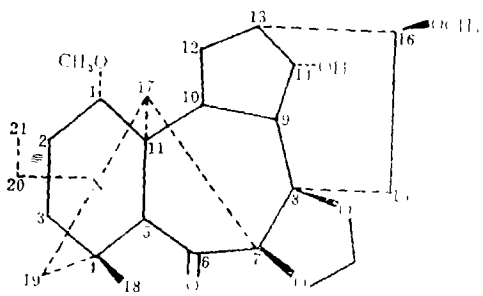
(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

毛茛科翠雀属植物小草乌(*Delphinium yunnanense*(Fr.) Fr.) 在云南、四川、贵州皆有分布。民间常以水煮或酒泡后内服治疗跌打损伤，有止痛及补虚、止咳作用。在研究它的有效成份时，我们得到一个新的牛扁碱型二萜生物碱，定名云南翠雀碱 yunnadelphinine。

云南翠雀碱$C_{24}H_{35}O_6N$，熔点217—219°C。由核磁共振谱δ3.37，3.31（各3H，s）示有两个甲氧基；δ5.60，5.15（各1H，s）示有一个次甲二氧基；δ1.06（3H，t，J＝7Hz）示有氮乙基。红外光谱1750cm^{-1}和3475cm^{-1}示有羰基和羟基。由此，分子式展开符合C_{19}二萜生物碱骨架，且知羰基及δ0.95（3H，s）所示的叔甲基皆在骨架上。

由质谱基峰m/e402（M^+-31）知C-1位α甲氧基[1]。δ3.37相应同类生物碱为C-16β甲氧基[2]，同时由它相对偏向高场知C-15和C-13位无氧取代。核磁共振谱中δ1.05（1H，m）重水交换后成三重峰J＝4.5Hz，知C-14位为α羟基，同时说明C-13、C-9各有一质子无取代。从核磁共振谱观察不到多余的氧取代碳上质子推定次甲二氧基联于C-7、C-8叔碳。

剩下环上羰基位置。红外光谱1750cm^{-1}吸收示其为五元环羰基，在骨架中仅可能存在F环中的C-6位或C环的C-12位。核磁共振谱中，次甲二氧基两个质子的化学位移分别为δ5.60和δ5.15，这是由于受邻位羰基各向异性效应引起的结果。δ5.60质子位于羰基π电子的一侧，受反屏蔽效应影响居于较低场，而δ5.15质子偏于羰基平面的上方，受抗磁性磁场的影响在谱中较高场处出



(1)

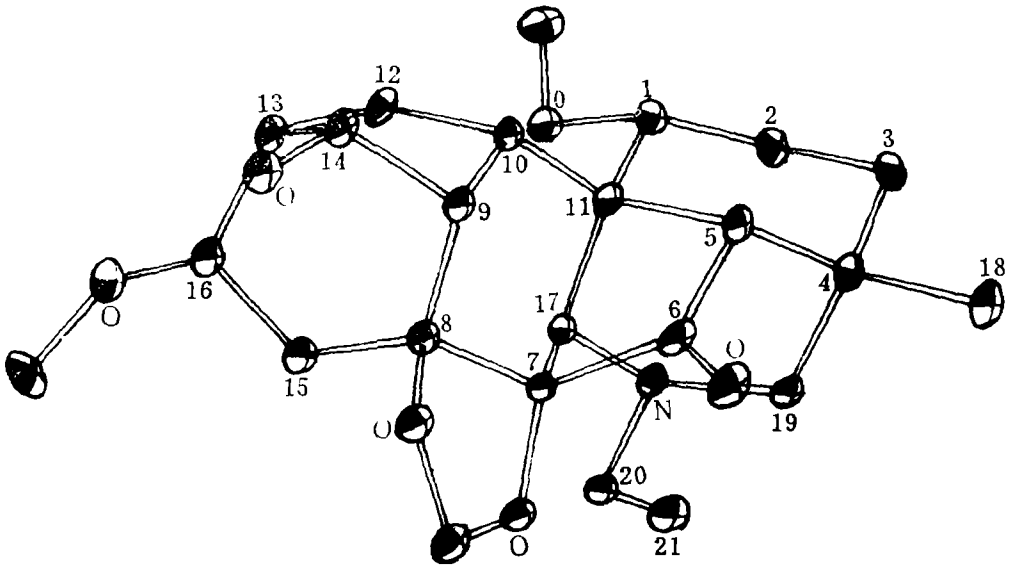
本文于1983年6月18日收到。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

现[3]。如果羰基在C-12位，就不会出现这种现象。从而推定羰基在C-6位。反过来也说明次甲二氧基必定在C-7和C-8位。从而知云南翠雀碱为6-羰基-14α羟基-1α、16β二甲氧基-7β、8β次甲二氧基乌头烷。结构式如图Ⅰ。

通过X射线对该生物碱晶体进行衍射分析，得到的结果（图Ⅱ）可以看到，生物碱分子中A环为椅式构型，C-1为α甲氧基，C-4为β甲基。同时C-7、C-8为β次甲二氧基，C-14为α羟基，C-16为β甲氧基。与推定的结构完全一致[1)]。

另一个主生物碱经鉴定为德索林delsoline。其余两个微量成份待定。



（Ⅱ）

实　验　部　分

本文报道的数据，分别用IR-450红外光谱仪，WH-90核磁共振仪测定。X衍射由PW1100型仪测定，Cu-Ka射线。

植物根粉用碱磨苯浸常法提取生物碱，得到的总碱用溶剂分组，分成酸性乙醚组分A、酸性氯仿组分B、碱性乙醚组分C、碱性氯仿组分D四部分。组分C经氧化铝柱层析，乙醚为洗脱剂，得到碱一、碱二及两个微量成份。

碱一的鉴定　碱一为无色棱柱状晶体，熔点217—219°C（甲醇）。元素分析$C_{24}H_{35}O_6N$，计算值%，C 66.50，H 8.13，N 3.23；实测值%，C 66.43，H 8.23，N 3.18，红外光谱$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3475，2950，1750，1470，1120，1090，970，750。核磁共振谱δ值（$CDCl_3$，TMS）0.95（3H，s，$CH_3—C_4$），1.06（3H，t，J＝7Hz，$CH_3CH_2—N=$），3.37（3H，s，$CH_3O—C_{16}$），3.31（3H，s，$CH_3O—C_1$），4.05（1H，m，$C_{14}—OH$），5.15、5.60

1）郑朝德，龚运淮等，化学学报，待发表。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(各1H, s, $-OCH_2O-$)。质谱m/e433(M^+), 402(M^+-31, 基峰), 375, 360, 221, 206, 148, 128, 91, 71。

晶体学参数： 空间群D_2^3-$P2_12_12$；晶胞参数a＝19.356, b＝14.395, c＝7.862, α＝β＝r＝90°；晶胞内分子数Z＝4；R值＝0.0504。

碱二的鉴定： 无色针状结晶，熔点215—217°C(甲醇)。元素分析$C_{25}H_{41}NO_7$，计算值%，C 64.23，H 8.83，N 2.99；实测值%，C 63.92，H 9.10，N 2.34。红外光谱ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400, 2910, 1440, 1400, 1310, 1210, 1090, 1000, 850, 750。核磁共振谱δ值($CDCl_3$, TMS)：1.10(3H, t, J＝7 Hz, $CH_3CH_2N=$), 3.34(3H, s, CH_3O-), 3.36(6H, s, 2×CH_3O-), 3.42 (3H, s, CH_3O-)。质谱m/e 467 (M^+), 452 (基峰), 434, 418, 75, 58。以上实验数据，特别是特征的质谱基峰M^+-15证实碱二为德索林delsoline[4、5、6]。其余两个微量成份待定。

参 考 文 献

[1] Юнусов, М. С.Я.В. Рашкес, 1969; Химия природных соединений 5, 515.

[2] Chen, W.X., E. Breitmaier. 1981; *Chem. Ber.* 114, 391.

[3] Жамиерашвили, М.Г., В. А. Тельнов, М.С. Юнусов, С.Ю. Юнусов. 1977; Химия природных соединений 13, 836.

[4] Pelletier, S. W., L. H. Keith, 1970; in "The Alkaloids" (R. H. F. Manske, ed) Vol. 12, Chapter 1. Academic Press, New York.

[5] Skaric, V., L. Marion, 1960; *Can. J. Chem.* 38, 2433.

[6] Waller, G.R., S. D. Sastry, K. F. Kinneberg, 1973; *Proc. Okla. Acad. Sci.* 53, 92.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net