

粉花绣线菊复合群中二萜成分的化学研究

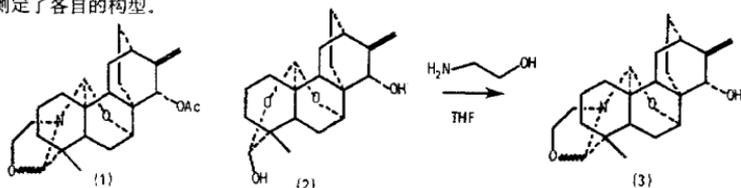
郝小江

中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室

摘要

对滇产的粉花绣线菊复合群的七个变种植物进行了系统的化学研究, 内容包括:

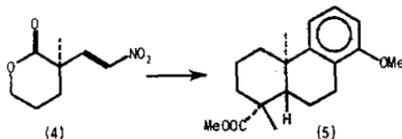
(1) 化学成分的分离鉴定: 先后分离鉴定了 30 个新化合物, 类型包括二萜、二萜生物碱、三萜等, 具 15- α 含氧取代的系列 Atisine 型二萜属首次发现, 并转化为已知生物碱测定了其绝对构型; 研究中根据具 oxazolidine 环的 Atisine 型生物碱 (1) 构型异构化的速率, 采取快速层析方法首次将成对的差向异构体进行分离, 并利用 X-晶体衍射方法测定了各自的构型。



(2) 化学反应: 对分离的系列成分进行了系统的化学转化研究, 涉及氧化还原、自由基反应、羟基化、水合、重排、分子内歧化反应等, 其结果既沟通了各成分之间的关系, 又为活性筛选提供了系列衍生物。

(3) 仿生合成: 二萜生物碱被称为“假生物碱”, 即生源合成途径非源自氨基酸而来自于二萜, 具 oxazolidine 环的二萜生物碱被认为是生源合成途径中最早形成的产物, 但没有人提出其形成的可能途径。将该类群植物中分到的二萜 (2) 经 Double Mannich 反应, 可直接生成该类群植物中普遍含有的生物碱 (3), 首次完成了二萜生物碱的仿生合成。

(4) 全合成: 利用加成-消除反应的不对称诱导法生成的(R)-(+)-硝基乙烯内酯 (4), 经 8 步反应合成了二萜生物碱合成关键中间体 (5), 这也是该中间体手性合成的首例。



(5) 化学分类: 根据化学成分的相关性, 参考细胞学、形态分类学的研究结果, 探讨了该类群植物在绣线菊属植物中的相对独立性, 以及由西向东的演化趋势。

(6) 生理活性: 研究了该类生物碱的抗炎、抗肿瘤、抗 PAF 活性, 初步探讨了其构效关系; 首次发现该类成分具有抗 PAF 活性, 化合物 N-17 的体内、体外抗 PAF 活性研究结果表明, 其活性强于银杏叶提取物。