

## 渐尖绣线菊的化学成分\*

聂晶磊 郝小江<sup>1</sup> 李莉<sup>2</sup>

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

Q949.783.5

CHEMICAL CONSTITUENTS OF SPIRAEA JAPONICA  
VAR. ACUMINATA

Nie Jinglei, Hao Xiaojiang, Li Li

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 渐尖绣线菊, 绣线菊碱 V, 18-羟基乌索酸 化学成分, 菊科, 植物化学  
Key words *Spiraea japonica* var. *acuminata*, Spiramine V, 18-hydroxy ursolic acid

我们曾对渐尖绣线菊(*Spiraea japonica* var. *acuminata* Franch.) 醇提取物的生物碱部分进行了系统的化学研究, 分离鉴定了 16 个新的二萜生物碱及 1 个新的二萜(郝小燕等, 1995; 郝小江等, 1994; Hao *et al.*, 1993; 郝小江等, 1992; Hao *et al.*, 1992; 郝小江等, 1991; Node *et al.*, 1990; Hao *et al.*, 1987)。现对其醇提取物的非生物碱部分进行了研究, 结果报告如下。

渐尖绣线菊样品采自云南昆明, 样品标本由本所植物分类室的孙航博士鉴定。其干根粉末 10 kg 以 95% 乙醇冷浸 3 周, 重复 3 次, 经减压浓缩除去溶剂得浸膏 1.4 kg, 取 700 g 浸膏用 3% 盐酸溶解, 酸水不溶物用氯仿反复提取、过滤, 水洗氯仿溶液至水洗层呈中性, 氯仿溶液以无水硫酸钠干燥, 减压浓缩得浸膏 180 g, 经 200 至 300 目硅胶柱层析分段后, 在经硅胶 H 减压短柱层析, 分别以不同比例的石油醚-丙酮洗脱, 得到绣线菊 S (spiramine S) (1) (郝小燕等, 1995) (15 mg, 得率  $3 \times 10^{-4}\%$ )、新成分绣线菊碱 V (spiramine V) (2) 和碱 S 的混晶 (15 mg, 得率  $3 \times 10^{-4}\%$ ) 及新成分 18-羟基乌索酸 (18-hydroxy ursolic acid) (3) (35 mg, 得率  $7 \times 10^{-4}\%$ )。

绣线菊碱 V (2) 及碱 S 混晶的高分辨质谱仅给出一个分子离子峰即 416.2455, 由此得知其分子式为  $C_{24}H_{33}O_5N$  (计算值为 416.2437); 其核磁共振氢谱示有 1:1 的两组化合物讯号, 其碳谱讯号与之相应(表 1, 2)。对照两组讯号可知: a. 两个成分具有相同的分子骨架和基团; b. 碱 S (1) 的 15 位为  $\alpha$ -乙酰氧基取代, 其  $15\beta H$  的  $\delta$  为 5.22 (1H, d,  $J=1.76\text{Hz}$ ); 其 7 位为  $\alpha$ -羟基取代, 其  $7\beta H$  的  $\delta$  为 3.68 (1H, m); c. 碱 V (2) 的  $15-\beta H$  讯号的  $\delta$  为 3.90 (1H, br.s), 故其 15 位为  $\alpha$ -羟基取代; 其  $7-\beta H$  讯号为  $\delta 4.81$  (1H, m), 故 7 位为  $\alpha$ -乙酰氧基取代。因此, 碱 V 的结构解析为 (2), 即为碱 S 的同分异构体。我们曾试图将此两个化合物进行分离, 但未达到目的, 其原因在于该分子骨架中 C15、C7 两个含氧取代均为  $\alpha$  构型而处于同一平面, 在硅胶层析条件下, 由于硅胶的弱酸性作用促进分子内酰基迁移反应使两成分相互转化而达到一种“动态平衡”(图 1)。此现象亦发生于绣线菊碱 L 与碱 M 的分离中(郝小江等, 1992), 既然具 15- $\alpha$  构型含氧取代的 Atisine 型生物碱仅发现于绣线菊碱类成分且皆具 7- $\alpha$  含氧取

\* 国家杰出青年科学基金资助 39525025

<sup>1</sup> 通讯联系人, <sup>2</sup> 贵阳医学院 96 级应届实习生

1997-04-20 收稿, 1997-05-20 接受发表

代, 因此这种酰基迁移现象也就成为该类成分的特征反应之一。

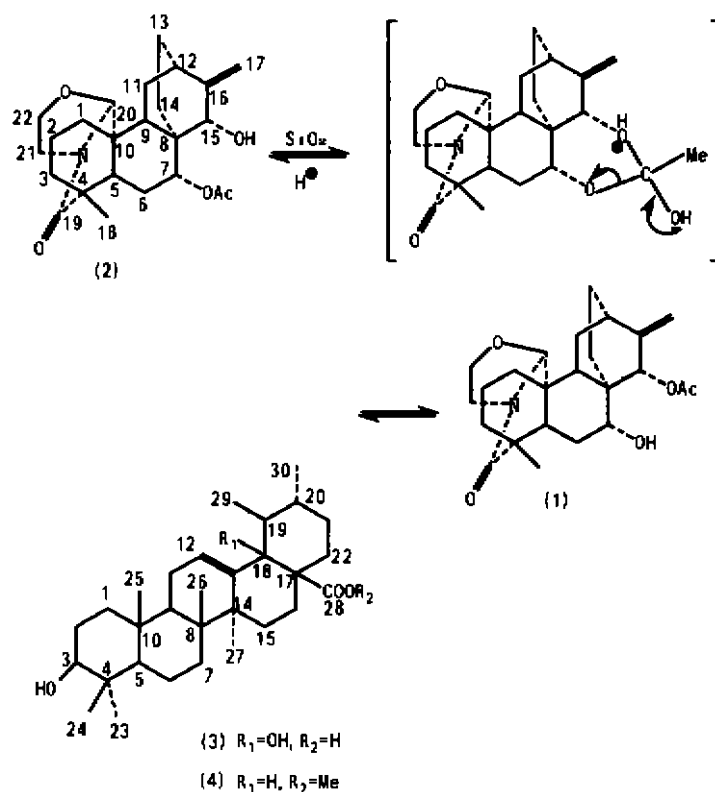


表 1 绣线菊碱 S 及碱 V 的  $^1H$  NMR 数据

Table 1 The  $^1H$  NMR data of spiramine S and spiramine V

氢	碱 S	碱 V
3H-24	2.02(3H, s)	1.91(3H, s)
H-20 $\alpha$	4.91(1H, br.s)	4.91(1H, br.s)
3H-18	1.09(3H, s)	1.09(3H, s)
2H-17	5.04, 4.98(each 1H, br.s)	5.04, 4.98(each 1H, br.s)
H-15 $\beta$	5.22(1H, d, J=1.76Hz)	3.90(1H, br.s)
H-7 $\beta$	3.68(1H, m)	4.81(1H, m)

18-羟基乌索酸 (3) 为无色结晶, 熔点  $265\sim 267^\circ C$ ,  $[\alpha]_D^{+5}$  (c 0.25, MeOH), 质谱示其分子量为 472, 结合核磁共振碳谱的解析求得其分子式为  $C_{30}H_{48}O_4$ , 不饱和度为 7, 其各种波谱的基本数据归纳如下:

EIMS  $m/z$ : 473 ( $M+1, 5$ ), 427(30), 354(15), 264(10), 207(20);  $IR_{\nu_{max}}^{KBr} cm^{-1}$ : 3400, 2920, 2880, 1690, 1450, 1370, 1230, 1150;  $^1H$  NMR ( $C_5D_5N$ )  $\delta$  5.61(1H, t, J=3.6Hz, H-12), 3.43(1H, dd, J=5.5, 10.6Hz, H-3 $\alpha$ ), 1.59, 1.44, 1.23, 1.02, 0.90(各 3H, s), 1.11(3H, d, J=6.6Hz, 3H-29), 1.10(3H, d, J=6.6Hz, 3H-30);  $^{13}C$  NMR 数据见表 3。

3 的波谱中示有 1 个羟基、5 个角甲基、2 个叔甲基、1 个三取代烯键、1 个叔羟基及 1 个仲羟基, 属乌索酸类五环三萜, 与乌索酸 (4) 比较, 多一叔羟基。3 的质谱中  $m/z$  264 及 207 为该类三萜典型的

RDA 裂解的碎片峰, 其  $m/z$  264 则表明属羟基在 D 环上或 E 环取代, 由于 19, 20 位甲基皆为叔甲基 ( $d, J=6.6\text{Hz}$ ), 故该叔羟基只可能在 18 位取代, 其  $C_{13}, C_{17}, C_{19}$  的碳谱讯号发生低场位移亦说明了这一点, 因此, 3 的结构鉴定为 18-羟基乌索酸 (18-hydroxy ursolic acid)。

表 2 绣线菊碱 S 和碱 V 的  $^{13}\text{C}$  NMR 数据Table 2  $^{13}\text{C}$  NMR data of spiramine S and spiramine V

碳	碱 S	碱 V	碳	碱 S	碱 V
1(t)	40.16	40.16	13(t)	28.61	28.61
2(t)	20.65	20.65	14(t)	28.08	27.98
3(t)	41.34	41.34	15(d)	75.20	76.50
4(s)	42.39	42.46	16(s)	150.30	154.90
5(d)	49.08	49.14	17(t)	110.70	109.40
6(t)	16.44	16.44	18(q)	22.00	22.00
7(d)	80.60	79.82	19(s)	171.00	171.00
8(s)	41.34	41.89	20(d)	88.80	88.20
9(d)	46.09	46.55	21(t)	42.56	42.56
10(s)	39.78	39.54	22(t)	64.66	64.66
11(t)	26.23	26.23	23(s)	170.80	172.90
12(d)	35.62	35.31	24(t)	21.50	21.30

表 3 18-羟基乌索酸(3)及乌索酸甲酯(4)(龚运淮, 1986)的  $^{13}\text{C}$  NMR 数据Table 3 The  $^{13}\text{C}$  NMR data of 18-hydroxy ursolic acid (3) and ursolic acid (4)

碳	(3)	(4)	碳	(3)	(4)
1(t)	33.72	32.8	16(t)	26.99	24.3
2(t)	26.51	27.3	17(s)	48.38	48.1
3(d)	78.32	78.8	18	72.84(s)	52.8(d)
4(s)	39.43	38.8	19(d)	54.71	39.1
5(d)	55.99	55.4	20(d)	42.41	38.8
6(t)	19.03	18.4	21(t)	29.38	30.7
7(t)	33.72	33.0	22(t)	39.13	36.7
8(s)	40.49	39.6	23(q)	28.83	28.2
9(d)	47.89	47.5	24(q)	15.62	15.5
10(s)	37.46	37.0	25(q)	16.51	15.7
11(t)	24.10	23.3	26(q)	16.76	16.9
12(d)	128.17	125.5	27(q)	24.73	23.6
13(s)	139.98	138.0	28(s)	180.61	177.7
14(s)	42.21	42.0	29(q)	17.31	16.9
15(t)	28.18	28.2	30(q)	27.22	21.2

## 参 考 文 献

- 郝小江, 周俊, 陈泗英等, 1991. 狭叶绣线菊中的新二萜生物碱. 云南植物研究, 13(4): 452~454  
 郝小江, 周俊, 富士薰等, 1992. 毛萼绣线菊碱 J, K, L 及 M 的化学结构. 云南植物研究, 14(3): 314~318  
 郝小江, 野出学, 周俊等, 1994. 绣线菊碱 H, I 及 O 的化学结构. 云南植物研究, 16(3): 301~304  
 郝小燕, 郝小江, 1995. 毛萼绣线菊中的一个微量新生物碱—绣线菊碱 S. 贵州科学, 13(2): 119~122  
 龚运淮, 1986. 天然有机化合物的  $^{13}\text{C}$  核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 131

- Hao X J, Node M, Taga T *et al*, 1987. The structures of four new diterpene alkaloids, spiramine A, B, C and D. *Chem Pharm Bull*, 35(4): 1670~1672
- Manabu Node, Xiaojiang Hao, Jun Zhou, *et al*, 1990. Spiramine A, B, C and D, new diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* var. *acuminata* Franch. *Heterocycles*, 30(1): 635~643
- Hao X J, Zhou J, Fuji K *et al*, 1992. The chemical structures of spiramine N and spiraminol. *Chinese Chem Lett*, 3(6): 427~430
- Hao X J, Node M, Zhou J *et al*, 1993. The structures of spiramine E, F and G, the new diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* var. *acuminata* Franch. *Heterocycles*, 36(4): 825~831

\* \* \* \* \*

### 欢迎订阅 1998 年《植物杂志》

《植物杂志》是中国植物学会主办的国家级优秀科技期刊，创办二十多年来在海内外享有较高声誉。内容涉及植物学及有关分支学科和农林、园艺（花卉、果树、蔬菜等）、中草药等行业，融科学性、实用性、普及性于一刊。双月刊，16开。正文48面，图文并茂、信息量大。彩色四封，图片精美。每期定价4.00元，全年24元。全国各地邮局均可订阅，邮发代号2-815。亦可将订刊款直接汇到编辑部订阅（无时间限制），平邮免邮费，如需挂号每期加1元，邮编：100044，地址：北京西外大街141号。