植 物 学 报 1990, 32 (8): 626—630
Acta Botanica Sinica

金丝矮陀陀的三个新甾体生物碱

邱明华 聂瑞麟* 李忠荣 周 俊
(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)

摘 要

本文报道从云南产金丝矮陀陀植物 (*Pachysandra axillaris*) 中得到的三个新甾体生物碱。它们的结构确定为：富贵草碱G(20α-二甲胺基-3β-惕各酰胺基-5α孕甾烷)，富贵草碱H(20α-二甲胺基-3α-苯甲酰甲胺-5α-孕甾烷)，矮陀陀酯碱A(20α-二甲胺基-3β-甲胺基-4β-苯甲酰氧基-5α-孕甾烷)。此外还得到已知的富贵草碱A、B。

关键词 金丝矮陀陀；甾体生物碱；富贵草碱 G、H；矮陀陀酯碱 A

THREE NEW STEROIDAL ALKALOIDS FROM *PACHYSANDRA AXILLARIS*

Qiu Ming-hua, Nie Rui-lin, Li Zhong-rong and Zhou Jun
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*, Kunming 650204)

Abstract

This paper describes the chemical structure elucidation of the three new alkaloids isolated from *Pachysandra axillaris* Franch. ——They are pachysamine G (20α-dimethylamino-3β-tigloylamino-5α-pregnane), pachysamine H (20α-dimethylamino-3α-N-methyl, benzoylamino-5α-pregnane) and pachysanaximine A (20 α-dimethylamino-3β-methylamino-4β-benzoxyl-5α-pregnane) respectively. Other two compounds were identified as Pachysamine A, B.

Key words *Pachysandra axillaris* Franch.; Steroidal alkaloids; Pachysamine G, H; Pachysanaximine A

我们曾报道了黄杨科植物金丝矮陀陀 (*Pachysandra axillaris* Franch.) 中矮陀陀胺碱A、B[1] (Pachyaximine A and B) 和异螺旋富贵草碱 (iso-spiro-pachysine) 矮陀陀甙A、B (pachaxioside A and B) 的结构[2]。本文报道富贵草碱 G、H(pachysamine G and H) 和矮陀陀酯碱A (pachysanaximine A) 的结构和富贵草碱A、B的鉴定。

本文于1989年8月收到，同年12月收到修改稿。
* 通讯联系人。

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

化合物(1, 2)的 IR, MS, ^{1}H NMR 等的光谱数据与富贵草(*Pachysandra terminalis* Sieb. et Zucc.)中得到的富贵草碱 A, B (pachysamine A, B) 的一致[5,6]。依据化学位移规律及 DEPT 数据并与文献[1]有关化合物比较,指定 ^{13}C NMR 归属如表 1。

表 1　甾体生物碱 1—5 的 ^{13}C NMR 数据 (ppm) 及 DEPT

Table 1　^{13}C NMR data and DEPT of steroidal alkaloids 1—5(ppm)

Carbon No.	1	2	3	4	5	DEPT
1	33.02	35.78	35.77	37.50	38.32	CH_2
2	32.75	25.00	25.01	28.63	30.97	CH_2
3	54.94	39.89	39.89	48.97	57.87	CH
4	32.05	32.86	32.57	35.48	74.07	CH_2(5:CH)
5	39.67	41.76	41.72	45.43	39.90	CH
6	28.86	28.92	28.91	28.89	27.85	CH_2
7	32.02	31.94	31.90	31.98	31.89	CH_2
8	35.53	35.61	35.62	35.48	34.90	CH
9	54.42	55.05	55.07	54.33	54.36	CH
10	36.25	35.16	35.02	35.48	37.42	C
11	20.79	20.92	20.92	21.12	21.04	CH_2
12	39.90	39.89	39.89	39.85	39.90	CH_2
13	41.71	41.75	41.81	41.71	41.77	C
14	56.78	56.75	56.74	56.59	56.68	CH
15	24.02	24.01	23.99	24.02	24.06	CH_2
16	27.69	27.68	27.68	27.62	27.71	CH_2
17	54.60	55.25	55.24	54.90	54.98	CH
18	12.38	12.38	12.37	12.29	12.39	CH_3
19	11.58	12.73	12.84	12.35	12.81	CH_3
20	61.10	61.11	61.05	61.15	61.15	CH
21	9.84	9.95	9.89	9.92	9.89	CH_3
NMe_2	39.90	39.89	39.89	39.85	39.90	CH_3
NMe	34.31	25.95	35.62		34.90	CH_3
C=O		168.67[1)]	171.81	168.61[2)]	165.20	CH_3
1			137.78		130.77	C
2		119.60	128.36	132.30	128.41	CH
3		143.97	126.58	129.78	129.59	CH
4′		12.40	129.02	12.36	132.90	CH
5′		20.05	126.58	13.78	129.59	CH
6′			128.36		128.41	CH

1) DEPT of senecioyl(2), C-1′—5′:C, CH, C, CH_3, CH_3.
2) DEPT of tigloyl(4), C-1′—5′:C, C, CH, CH_3, CH_3.

富贵草碱 H(3), mp. 150—153℃. $[\alpha]_D^{22}$ + 57.4°($CHCl_3$)·IR 的吸收 1630, 1600, 1580, 1450, 740, 705, cm^{-1} 示苯甲酰胺基存在。MSm/e 464(M^+), 与分子式 $C_{31}H_{48}CN_2$ 相对应, 449($M-CH_3$), 105(15) 为苯甲酰离子。基峰 m/e72(100) 是 20α-二甲胺孕甾生物碱类典型峰[4]。^{1}H NMR δ:0.642(3H, s), 0.734(3H, brs.), 0.872(3H, d, J-6.3Hz) 为 18, 19, 21 甲基。δ2.158 (6H, s) 为N-二甲基。另一个N-甲基信号在 δ3.087 (3H, brs.),芳环氢 7.368(5H,brs.) ^{13}C NMR 基本上与化合物 2—致,这样推定其结构为 20α-

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

二甲胺基-3α-苯甲酰甲胺基-5α-孕甾烷。

富贵草碱 G (4), mp. 205—206℃, $[\alpha]_D^{22}$ + 11.4°($CHCl_3$), IR: 3370(NH), 1660 (C=C), 1620 (酰胺 C=O) cm^{-1} 示双键和二级酰胺的存在。MS m/e 428 (M^+, 0.4)与分子式 $C_{28}H_{43}ON_2$ 相对应, 413 (M^+-CH_3), 72 (100). ^1H NMR 0.642 (3H, s), 0.795 (3H, s), 0.870(3H, d, J = 6.3Hz) 为18,19, 21 甲基。2.177(6H, s, N-CH_3 × 2)。一个二级胺N-H 5.689(1H, d, J = 8.0Hz), 一个烯氢在 6.389 (1H, q, J = 6.8Hz)。1.822(3H, brd.), 1.729 (3H, d, J = 6.8Hz) 表明α-甲基-α-烯-丁酰胺基存在。按理论计算, 烯氢与酰胺碳基在同侧 (反式)时, 烯氢应为 δ_E = 5.28 + 0.44 + 0.93 − 0.29 = 6.36(q) ppm; 烯氢与酰胺碳基在异侧(顺式)时, δ_Z = 5.28 + 0.44 + 0.35 − 0.26 = 5.81(q)ppm.[3] 由此可见,应为顺惕各酰胺基。^{13}C NMR 与富贵草碱B比较,除 C-3 位向低场移动 9.08ppm. 外,邻近的 C-1, C-2, C-4, C-5 均向低场位移约 1.8—3.8 ppm. 示其 C-3 的取代基是β构型, 它的结构为: 20α-二甲基-3β-顺惕各酰胺基-5α-孕甾烷。

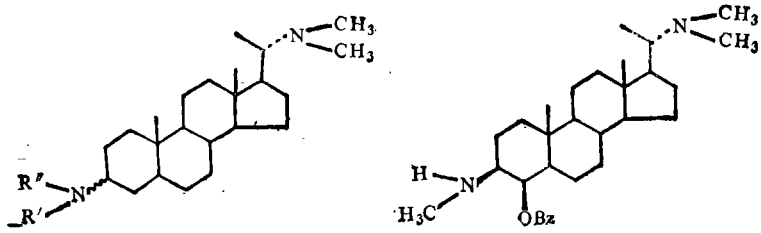
矮陀陀酯碱 A (5), mp. 195—196℃. $[\alpha]_D^{22}$ + 12.4($CHCl_3$), IR; 3340 (NH), 1710, 1285 (酯基), 1600, 1585, 1450, 715 (芳环 C=C) cm^{-1} 的吸收示苯甲酰酯基存在。MSm/e; 72(100), 481(0.2, M^+ + 1), 480(0.1, M^+), 与分子式 $C_{31}H_{43}O_2N_2$ 相应。466 (M^+ + 1-CH_3), 465(M^+-CH_3), 409(1.0), 394(0.3) 是 M^+ 及 M^+-CH_3 断掉边链的碎片。^{1}HNMR δ 0.643(3H, s), 0.933(3H, s), 0.853(3H, d, J = 6.4Hz), 分别是 18, 19, 21 甲基。N-二甲胺基,N-甲胺基为 2.164(6H, s), 2.417(3H, s). 低场 8.035 (2H, brd. J = 7.4Hz), 7.565(1H, brdd, J = 7.4Hz), 7.448 (2H, brdd, J = 7.4Hz) 为单取代芳氢信号。^{13}C nmr 表明B、C、D环值与富贵草碱A等比较无差异,因此苯甲酰氧基只能在A环 C-1, C-2, C-4 位上。^{1}H NMR 示 C-4 位氢由两组三重峰组成: 5.331 (1H, ddd, J = 7.9, 4.1, 4.1Hz) 即此三重峰为 3-H, 5-H 对 4-H 均等裂分呈现的 dd 三峰,经再次裂分被碳 2 上的平伏键 e-H 与碳 4-H 的W型远程偶合形成, J_4 = 7.9 Hz 而产生对称的两组峰,因此该分子为 3β, 4β 取代构型。它的结构为: 20α-甲胺基-3β-甲胺基-4β-苯甲酰氧基-5α-孕甾烷。上述化合物 ^{13}C NMR 见表 1。

方法与结果

熔点用显微熔点仪测定, 温度未校正。^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Brüker AM-400 超导核磁共振仪测定, 内标 TMS, 溶剂 $CDCl_3$ 化学位移 δ (ppm), MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定,电子轰击 (EI); 70eV 或 20eV. IR 用 Perkin-Elmer 577 分光光度仪测定, KBr 压片。旋光度用 JASCO J-20C 型自动记录旋光仪测定。

金丝矮陀陀粉碎干燥样品 45kg 用 95% EtOH 提取。所得浸膏用 5% HAC 溶液处理后得粗碱。将粗碱溶于氯仿,用不同 pH 值缓冲溶液分配,萃取到不同碱性的生物碱。再用 3% HCl 溶液处理得酸水相,用 NH_4OH 碱化后 $CHCl_3$ 提取得到强碱性总生物碱 (p_a-s) 部分约 96g, 经柱层析分离得到化合物 1(450mg), 得率约 0.0010%, 分配时 $CHCl_3$ 相所余下的生物碱部分约 566g, 用丙酮溶解, 得粗晶约 125g, 经柱层分离得化合物 4(2.6g) 得率约 0.0058%, 以丙酮溶解的母液中得化合物 2(650mg) 和 3 (70mg) 得率分别为 0.0014, 0.00016%。从 pH = 6.8 缓冲液得粗碱约 31g, 经柱层分得化合物 5

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



		R′	R″	5
1	3α,	H	Me	
2	3α,	Sen	Me	Sen=senecioyl,$(CH_3)_2$-C=CH-C=O
4	3α,	Bz	Me	Bz=benzoyl
4	3β,	Tig	H	Tig=tigloyl, CH_3-CH=C-(CH_3)-C=O

图 1　甾体生物碱 1—5 化学结构

Fig. 1　Chemical structures of steroidal alkaloids 1—5

(150mg)，得率约 0.00033%。

富贵草碱 A(1)，$C_{24}H_{44}N_2$，无色晶体。mp. 148—153℃ $[\alpha]_D$+16°(C 0.514,$CHCl_3$). IR ν_{max}^{KBr}；3360，2940，2900，2860，2700，1595，1460，1440，1380cm^{-1}. MSm/e(%)：360(M^+, 0.1)，345(M^+-CH_3, 0.4)，289(0.6)，274(0.6)，167，149，110，72(100)。^1H NMR：2.710(1H, brs, N-H)2.384(3H, s, N-CH_3)，2.159(6H, s, N-CH_3 × 2)，0.854 (3H, d, J = 6.4Hz, 21-CH_3)，0.792(3H, s, 19-CH_3)，0.636(3H, s,18-CH_3)。

富贵草碱 B(2)，$C_{29}H_{50}ON_2$，无色晶体，mp. 171—173℃$[\alpha]_D$ + 57.4°(C0.505, $CHCl_3$)，IR ν_{max}^{KBr}：2940，2920，2860，2780，1645,1600,1440,1160cm^{-1}. MS m/e(%)：442(M^+,0.2),427(M^+-CH_3,0.3)，371(0.1)，356(0.2)，84(2)，72(100),^1H NMR：5.784 (1H,s,C=C-H)，3.069(3H,s, N-CH_3)，2.167(6H,s , N-CH_3 × 2)，1.863，1.821 (各 3H,s,C=C-Me_2)，0.866(3H,d,J = 6.3Hz, 21-CH_3),0.809(3H,s,19-CH_3)，0.651(3H, s, 18-CH_3).

富贵草碱 H(3)，$C_{31}H_{48}ON_2$，无色晶体。 mp. 150—153℃,$[\alpha]_D^{22}$ + 57.4°(C0.505, $CHCl_3$). IR ν_{max}^{KBr}：2960,2930，2860，2760，1630，1600，1580，1450，1410，1370，1360，1060,704,705cm^{-1}. MS m/e(%)：464(M^+)，449(M^+-CH_3)，393，174(8)，105(15)，72(100)，^1H NMR：7.368(5H,brs,C_6H_5)，3.087(3H,s,N-CH_3)，2.158(6H,s,N-Me_2)，0.872(3H, d, J = 6.3Hz, 21-CH_3)，0.734(3H, brs, 19-CH_3)，0.642(3H, s, 18-CH_3).

富贵草碱 G(4)，$C_{24}H_{43}ON_2$，无色晶体。 mp. 205—206℃，$[\alpha]_D^{22}$ + 11.4°(C0.614, $CHCl_3$)。IRν_{max}^{KBr}：3370，2960，2940，2860，2770，1660，1620，1510，1437，1386，1163，cm^{-1}。MS m/e(%)：428(M^+,0.4)，413(M^+-CH_3,0.5)，357(0.3)，341(0.3)，269,258，242，227,216,201,175，161，100(7)，84(3)，72(100)。^1H NMR 6.389(1H, q, J= 6.8Hz, C=C-H)，5.689(1H, d, J = 8.0Hz, N-H)，2.424(1H, m, 3-H)，2.177(6H, s, N-Me_2)，1.822(3H, brs, 4′-CH_3) 1.729(3H, d, J = 6.8Hz, 5′-CH_3),0.870(3H,d, J = 6.3Hz, 21-CH_3)，0.795(3H, s, 19-CH_3)，0.642(3H, s, 18-CH_3)。

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

矮陀陀酯碱 A(5)，$C_{31}H_{48}O_2N_2$，无色晶体。mp. 195—196℃，$[\alpha]_D^{22}$ + 12.4°(C0.283，$CHCl_3$)，IR ν_{max}^{KBr}：3340，2960，2930，2860，2780，1710，1600，1585，1450，1285，715 cm^{-1}。MS m/e(%)：481(M^+ + 1，0.2)，480(M^+，0.1)，466(M^+ + 1，$-CH_3$，0.2)，465(M^+-CH_3，0.3)，409(1.0)，394(0.2)，271(0.4)，216，122，105，72(100)。^1H NMR：8.035 (2H，brd，J = 7.4Hz，2′，6′-H)，7.565(1H，brdd，J = 7.4Hz，4′-H)，7.448 (2H，brdd，J = 7.4Hz，3′，5′-H)，5.331(1H，ddd，J = 7.9，4.1，4.1Hz，4-H)，4.053(1H，m，N-H)，2.417(3H，brs，N-CH_3)，2.164(6H，s，N-Me_2)，0.933(3H，s，19-CH_3)，0.853 (3H，d，J = 6.4Hz，21-CH_3)，0.643(3H，s，18-CH_3)。

参 考 文 献

[1] 邱明华、聂瑞麟、汪勋、周俊，1989：清香桂碱D和矮陀陀胺碱 A，B 的结构。植物学报，**31**；535—539。

[2] 邱明华、聂瑞麟、周俊，1990：金丝矮陀陀植物中的两个新甾体生物碱甙。云南植物研究，**12**(3)：327—331.

[3] 赵天增，1983：核磁共振氢谱，北京大学出版社，北京，34—35 页。

[4] 菊池 徹、上尾庄一郎、西永俊也、井深俊郎、加藤 旭，1967：フツキソウ *Pachysandra terminalis* のアルカロイド(第七报)フツキソウアルカロイドのマススペクトル。薬学杂誌，**87**(6)：631—639。

[5] 富田真雄、菊池徹、上尾庄一郎、西永俊也、安西まゆみ、山本章博，1967：アツキソウ *Pachsandra terminalis* Sieb. et Zucc. のアルカロイド塩基の系统的分离および確認。薬学雜誌，**87**(3)：215—227。

[6] Kikuchi. T. and Uyeo. 1967: *Pachysandra* alkaloids. structure of pachysamine-A and -B.. *Chem. Pharm. Bull.*, **15**(3): 302—306.

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