

金丝矮陀陀植物中的二个新甾体生物碱甙

邱明华 聂瑞麟* 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 从金丝矮陀陀植物中得到了二个新甾体生物碱甙——矮陀陀甙A、B。经光谱分析, 结构测定, 分别为20 α -二甲胺-3-O- β -D-葡萄糖基-5 α -孕甾烷醇和20 α -二甲胺-3-O- β -D-葡萄糖基-5(6)-孕甾烯醇。

关键词 金丝矮陀陀; 甾体生物碱甙; 矮陀陀甙A、B

TWO NEW STEROIDAL ALKALOID GLYCOSIDES FROM PACHYSANDRA AXILLARIS

Qiu Minhua, Nie Ruilin, Zhou Jun

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

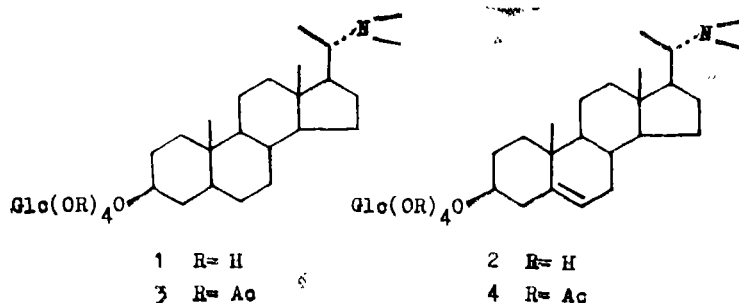
Abstract Two new steroidal alkaloid glycosides were isolated from *Pachysandra axillaris* Franch. The structures have been elucidated as 20 α -dimethylamino-3-O- β -D-glucopyranosyl-5 α -pregnanol and 20 α -dimethylamino-3-O- β -D-glucopyranosyl-5(6)-pregnenol for pachyaxioside A, B, respectively by means of spectroscopic analysis (IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and MS).

Key words *Pachysandra axillaris*; Steroidal alkaloid glycoside; Pachyaxioside A, B

我们曾报道了金丝矮陀陀 (*Pachysandra axillaris* Franch.) 植物中的甾体生物碱矮陀陀胺碱A、B^[1] (pachyaximine A and B) 和异螺旋富贵草碱^[2] (iso-spiropachysine) 的结构。本文报道矮陀陀甙A和B (pachyaxioside A and B) 这两个新甾体生物碱甙的结构测定。它们分别为20 α -二甲胺-3-O- β -D-葡萄糖基-5 α -孕甾烷醇 (20 α -dimethylamino-3-O- β -D-glucopyranosyl-5 α -pregnanol) (1) 和20 α -二甲胺-3-O- β -D-葡萄糖基-5(6)-孕甾烯醇 (20 α -dimethylamino-3-O- β -D-glucopyranosyl-5(6)-pregnenol) (2)。

1989-06-14收稿

* 通讯联系人



矮陀陀甙 A 的质谱出现 m/z 72 (100) 的基峰是典型 20α -二甲胺基孕甾类生物碱特征^[3]。 1H NMR 的三个甲基信号 δ 0.607 (3H, s)、0.693 (3H, s)、0.854 (3H, d, $J = 6.1$ Hz) ppm, 分别为 18、19、21 甲基氢的信号。2.177 (6H, s) 是二甲胺的两个甲基。糖端基氢信号在 δ 5.101 (d, $J = 7.8$ Hz), 示糖基为 β -构型。 ^{13}C NMR 糖基信号 δ 102.22、75.37、78.64、71.90、78.22、62.95 ppm 进一步证实 β -D 葡萄糖基存在。将其 ^{13}C NMR 数据与我们以青香桂 (*Sarcococca ruscifolia*) 植物中得到的青香桂碱 D (SD)^[1]— 20α -二甲胺-3 β -5 α -孕甾醇 (3 β -hydroxy- 20α -dimethylamino-5 α -pregnane) (sarcocucinine D) 比较, 看出两者四个环的结合方式是一致的。若 SD 化合物成甙, 则按糖甙位移规律, α 碳应低场位移, β 碳应高场位移, 这里矮陀陀甙 A 比之 SD, C_3 低场位移 6.12 ppm, C_2 、 C_4 分别高场位移 1.43、3.28 ppm, 完全符合糖甙位移效应^[4], 且 A、B 环值与 3-O- β -D-葡萄糖基成甙的甾族化合物亦一致^[5]。由此可见青香桂碱 D 应是矮陀陀甙 A 的甙元。继将 1 常法乙酰化, 得到它的四乙酰化物 3: mp 174—178°C。 m/z 677 (M^+), 结合 ^{13}C 推定其分子式为 $C_{29}H_{51}O_6N$, m/z 331 的弱峰示四乙酰葡萄糖基的存在。在 1H NMR 中, 18、19、21 甲基信号出现在 δ 0.642 (3H, s)、0.781 (3H, s)、0.879 (3H, d, $J = 5.92$ Hz); 四个乙酰甲基 δ 2.086、2.048、2.028、2.011 (3H, s); 二甲胺甲基 δ 2.191 (6H, s) ppm; 糖端基氢 δ 4.596 (d, $J = 8.0$ Hz)。在 ^{13}C NMR 中, 18、19、21 甲基碳分别为 δ 12.29、12.35、10.05; 葡萄糖基为 δ 99.58、71.65、71.74、68.79、73.03、62.22 ppm, 结合 DEPT 技术与母体化合物比较可确定它们各碳归属, 见表 1 所示。这样推定矮陀陀甙 A 的结构为 20α -二甲胺-3-O- β -D-葡萄糖基-5 α -孕甾烷醇。

矮陀陀甙 B 的 MS 也出现 m/z 72 (100) 示 20α -二甲胺孕甾生物碱类的特征峰。 1H NMR 中 18、19、21 甲基信号分别为 δ 0.624 (3H, s)、0.936 (3H, s)、0.861 (3H, d, $J = 6.2$ Hz); 二甲胺甲基出现于 2.177 (6H, s); 另在 δ 5.360 (1H, brd, $J = 5.0$ Hz) 出现一烯氢质子信号。糖端基氢 δ 5.101 (d, $J = 7.8$ Hz) 示 β 构型。其 ^{13}C NMR 中, 18、19、21 三个甲基信号分别出现在 δ 12.25、19.45、10.25 ppm; 糖基碳信号 δ 102.65、75.37、78.45、71.81、78.22、62.94 ppm, 示其亦存在一个 3-O- β -D-葡萄糖基, C、D 环的碳值与矮陀陀甙 A 等同类化合物基本一致。但在 δ 140.99 (C)、121.95 (CH) 出现两个烯碳信号, 并使之 19 角甲基比之矮陀陀

表1 生物碱1—4的 ^{13}C NMR化学位移和DEPT数据(δ ppm)
Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts and DEPT of compounds 1—4 (δ : ppm)

Carbon No.	SD	1	2	3	4	DEPT
1	37.1	37.30	37.55	37.05	37.27	CH_2
2	31.5	30.07	30.31	29.31	29.51	CH_2
3	71.2	77.32	78.45	79.72	80.05	CH
4	38.2	34.92	39.40	34.66	38.97	CH_2
5	45.0	44.71	140.99	44.85	140.40	1, 3 CH 2, 4 C
6	28.8	29.01	121.95	28.86	122.16	1, 3 CH_2 2, 4 CH
7	32.1	32.34	32.24	31.96	32.11	CH_2
8	35.5	35.60	32.07	35.50	31.90	CH
9	54.5	54.57	50.45	54.48	50.26	CH
10	35.5	35.79	36.99	35.63	36.77	C
11	21.3	21.48	21.30	21.25	21.08	CH_2
12	39.9	40.02	39.70	39.86	39.60	CH_2
13	41.8	41.75	41.48	41.55	41.82	C
14	56.7	56.78	57.03	56.67	56.94	CH
15	24.1	24.33	24.33	21.07	24.14	CH_2
16	27.7	28.07	28.07	27.65	27.65	CH_2
17	54.9	55.48	55.36	54.92	54.82	CH
18	12.3	12.35	12.25	12.29	12.14	CH_3
19	12.3	12.52	19.45	12.35	19.36	CH_3
20	61.2	61.12	61.12	61.22	61.22	CH
21	10.0	10.25	10.25	10.05	10.01	CH_3
NMe ₂	39.9	40.02	40.02	39.86	39.86	CH_3
Glc-1'		102.22	102.65	99.58	99.69	CH
2'		75.37	75.37	71.65	71.71	CH
3'		78.64	78.45	71.74	71.79	CH
4'		71.90	71.81	68.99	68.74	CH
5'		78.22	78.22	73.03	73.03	CH
6'		62.59	62.94	62.22	62.22	CH_2
				170.62	170.60	
				170.30	170.30	C
				169.38	169.26	
				169.25	169.38	
4×OAc				20.60	20.60	
				20.69	20.68	CH_3
				20.72	20.71	
				20.58	20.58	

注: 1、2用Py-d₅作溶剂测定; 3、4用CDCl₃作溶剂测定

SD= 青香桂碱D(sarcocurcine D)(20 α -dimethylamino-3 β -pregnanol)

甙A的19甲基低场位移6.93 ppm, 据其化学位移, 裂分特征与具有 3-O- β -D-葡萄糖基的5甾烯类化合物是一致的^[5]。继将矮陀陀甙B常法乙酰化得化合物4, 其 m/z 675 (M^+), 由此推算原母体化合物2的分子量为507, 相应分子式为 $C_{29}H_{49}NO_6$, m/z 331 (0.2) 为四乙酰葡萄糖基。其 1H NMR, 18、19、21甲基分别为: 0.674 (3H, s), 0.956 (3H, s), 0.894 (3H, d, $J = 5.88$ Hz); 2.068、2.058、2.028、2.011 (各3H, s) 为四个乙酰甲基; 二甲胺甲基2.191 (6H, s); C_6 烯氢5.374 (1H, brd, $J = 5.1$ Hz); 糖端基氢4.596 (d, $J = 8.0$ Hz) ppm。其 ^{13}C NMR 与母体化合物2及类似化合物比较, 它们各碳归属给予确认, (见表1)。至此可推定矮陀陀甙B为20 α -二甲胺-3-O- β -D-葡萄糖基-5(6)-孕甾烯醇。

实 验 部 分

熔点用显微熔点仪测定, 温度未经校正。 1H NMR和 ^{13}C NMR、DEPT 用 Bruker AM-400超导核磁共振仪测定, 内标TMS, 溶剂 $CDCl_3$, C_5D_5N 。化学位移 δ (ppm)。MS用Finnigan-4510型质谱仪测定, 电子轰击 (EI): 70 eV。IR 用 Perkin-Elmer 577 分光光度计测定, KBr压片。旋光度用JASCO J-20C型自动记录旋光仪测定。

金丝矮陀陀植物样品 (45 kg) 用95% EtOH提取, 所得到的浸膏用5% HAc溶液处理后得到粗碱。粗碱溶于氯仿, 用不同 pH 值的缓冲溶液分配提取得到不同碱性的生物碱部分。在用3% HCl 溶液处理所得的酸水相, 用 NH_4OH 碱化后, $CHCl_3$ 提取得到强碱性总生物碱 (Pa-s) 96 g。经氧化铝、硅胶反复柱层析, 分离到六个甾体生物碱。极性最大的两个为矮陀陀甙A(1), 矮陀陀甙B(2), 分别得到160 mg, 110 mg; 得率分别为0.00036%和0.00024%。

矮陀陀甙A (1) mp 245—248°C, $[\alpha]_D^{25} + 14.8^\circ$ (C. D.257, Py)。IR ν_{max}^{KBr} : 3440, 2920, 2860, 1450, 1380, 1025 cm^{-1} 。MS m/z (%): 328, 283, 262, 145, 121, 105, 93, 84, 72 (100, 基峰), 58 (4), 41 (6)。 1H NMR δ (ppm, $Py-d_5$): 5.101 (1H, d, $J = 7.80$ Hz, 1'-H), 5.201 (m, 4 $\times$ OH), 4.613 (m), 4.476 (m), 4.344 (m), 4.110 (m), 4.014 (m) (糖上氢质子)。0.854 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, 21- CH_3), 0.696 (3H, s, 19- CH_3), 0.607 (3H, s, 18- CH_3)。 ^{13}C NMR和DEPT数据见表1。用吡啶-醋酸酐常法乙酰化, 可得其四乙酰化物3: mp 174—178°C。IR ν_{max}^{KBr} : 2940, 2870, 1750, 1440, 1375, 1230, 1040 cm^{-1} 。MS m/z (%): 677 (M^+), 662 ($M^+ - CH_3$, 0.1), 331 (0.2), 330 (0.4), 258 (10), 256 (20), 243 (40), 207 (47), 200 (12), 72 (100, 基峰), 58 (8)。 1H NMR δ (ppm, $CDCl_3$): 5.211 (1H, dd, $J = 9.6, 9.6$ Hz, 3'-H), 5.085 (1H, dd, $J = 9.6, 9.6$ Hz, 4'-H), 4.982 (1H, dd, $J = 9.6, 8.0$ Hz, 2'-H), 4.596 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, 1'-H), 4.264 (1H, dd, $J = 12.35, 4.76$ Hz), 4.113 (1H, dd, $J = 12.35, 3.34$ Hz) (6'- CH_2OAc), 3.681 (1H, m, 5'-H), 3.649 (1H, m, 3-H), 2.191 (6H, s, NMe_2), 2.086, 2.048, 2.028, 2.011 (各3H, s, 4 $\times$ OAc), 0.879 (3H, d, $J = 5.92$ Hz, 21- CH_3), 0.781 (3H, s, 19- CH_3), 0.642 (3H,

s, 18-CH₃)。 ¹³C NMR和DEPT数据见表1。

矮陀陀甙B (2) mp 258—261℃, $[\alpha]_D^{25}$ -48.5° (c 0.411, Py)。 IR ν_{max}^{KBr} : 3440, 1650, 1450, 1380, 1025 cm⁻¹。 MS m/z (%): 72 (100, 基峰), 58, 44。 ¹H NMR δ (ppm, Py-d₅): 5.360 (1H, brd, J = 5.0 Hz, 6-H), 5.201 (m, 4 × OH), 5.101 (1H, d, J = 7.80 Hz, 1'-H), 4.613 (m), 4.476 (m), 4.344 (m), 4.110 (m), 4.014 (m) (糖上氢质子), 2.177 (6H, s, NMe₂), 0.936 (3H, s, 19-CH₃), 0.861 (3H, d, J = 6.2 Hz, 21-CH₃), 0.624 (3H, s, 18-CH₃)。 ¹³C NMR和DEPT数据见表1。用吡啶-醋酸酐常法乙酰化, 得其四乙酰化物4: mp 192—194℃。 IR ν_{max}^{KBr} : 2960, 2940, 2870, 1750, 1440, 1370, 1230, 1040 cm⁻¹。 MS m/z (%): 675 (M⁺), 660 (M⁺-CH₃, 0.2), 331 (0.2), 328 (0.5), 256 (20), 240 (30), 200 (12), 72 (100, 基峰), 58 (10)。 ¹H NMR δ (ppm, CDCl₃): 5.374 (1H, brd, J = 5.1 Hz, 6-H), 5.202 (1H, dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 3'-H), 5.085 (1H, dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 4'-H), 4.981 (1H, dd, J = 9.6, 8.0 Hz, 2'-H), 4.596 (1H, d, J = 8.0 Hz, 1'-H), 4.262 (1H, dd, J = 12.35, 4.74 Hz), 4.113 (1H, dd, J = 12.35, 3.34 Hz) (6'-CH₂OAc), 3.680 (1H, m, 5'-H), 3.581 (1H, m, 3-H), 2.190 (6H, s, NMe₂), 2.086, 2.058, 2.028, 2.011 (各3H, s, 4 × OAc), 0.956 (3H, s, 19-CH₃), 0.894 (3H, d, J = 5.88 Hz, 21-CH₃), 0.674 (3H, s, 18-CH₃)。 ¹³C NMR和DEPT数据见表1。

参 考 文 献

- 1 邱明华, 聂瑞麟, 汪勋, 周俊. 植物学报, 1989, 31 (7): 535—539
- 2 邱明华, 聂瑞麟, 李忠荣, 周俊. *Phytochemistry* 1989, (印刷中)
- 3 菊池彻, 上尾庄一郎, 西永俊也, 井深俊郎, 加藤 旭. 药学杂志 (日) 1967, 57 (6): 631—639
- 4 田中治. 药学杂志 (日) 1985, 105: 323—351
- 5 Agrawal P K, Jain D C, Gupta R K. and Thakur R S. *Phytochemistry*, 1985, 24 (11): 2479—2496