

南蛇藤植物中新生物碱的晶体结构

刘吉开* 贾忠建 王启光 朱予清

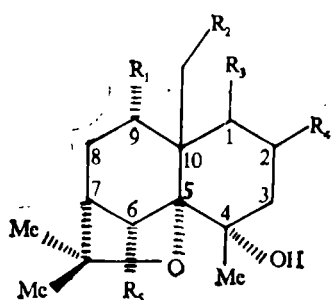
吴大刚 周俊

(兰州大学应用有机化学开放实验室, 兰州 730001)

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

关键词 南蛇藤、倍半萜生物碱、昆虫拒食剂、晶体结构

文献[1]作者报道了南蛇藤植物中四个生物碱的化学结构。在此基础上,作者继续进行研究,得到了化合物1的单晶,并对它进行了单晶结构分析。根据分析结果,将文献[1]根据光谱推定的化学结构修正如下:



1. $R_1 = OFu$, $R_2 = OCOCH(CH_3)_2$, $R_3 = ONic$, $R_4 = OAc$,
 $R_5 = OAc$;
2. $R_1 = OBz$, $R_2 = OAc$, $R_3 = ONic$, $R_4 = OAc$, $R_5 = OAc$;
3. $R_1 = OFu$, $R_2 = OCOCH(CH_3)CH_2CH_3$, $R_3 = ONic$, $R_4 = OAc$,
 $R_5 = OAc$;
4. $R_1 = OFu$, $R_2 = OAc$, $R_3 = ONic$, $R_4 = OAc$, $R_5 = OAc$.

图 1

有意义的是室内生物活性实验的测定结果,用选择性和非选择性试验这四个化合物对菜青虫 (*Pieris rapae* L.), 亚洲玉米螟 (*Ostrinia furnacalis*) 和仓库害虫赤拟谷盗 (*Tribolium castaneum* Herbst) 均具有较强的拒食活性和毒杀作用。其中毒症状和鱼藤酮中毒症状相类似,害虫中毒后呈麻痹、昏迷状态。

一、实验部分

1. 提取和分离 取南蛇藤 (*Celastrus angulatus* Maxim.) 根皮 2kg 用丙酮室温浸泡,丙酮提取物 (345g) 用氯仿抽提数次,氯仿提取物在石油醚:甲醇:水 (15:10:0.5) 两相中分配,水相减压浓缩至干得残渣 (70g), 将此残渣溶于氯仿,通过一中性氧化铝柱,用氯仿洗脱,洗脱液浓缩得残渣 (50g)。取 10g 在硅胶柱上进行层析,用石油醚:乙醚 (1:1), 乙醚和醋酸乙酯洗脱,收集对 Drageudorff 试剂显弱阳性的生物碱部位 (1.5g)。此粗碱在 RP-8 柱上用 MeOH:H₂O (8:2) 洗脱,然后反复用制备薄层展开剂:苯:醋酸乙酯:二乙胺 (8:1:1) 和乙醚) 和反相制备薄层 (RP-18, MeOH:H₂O (8:2)) 纯化,得七个化合物。图 1 是其中的 1—4。

2. 晶体学数据 $F_w = 671.70$, 空间群为 $P2_12_12_1$, $a = 10.479(1) \text{ \AA}$, $b = 12.438(1) \text{ \AA}$, $c = 27.195(3) \text{ \AA}$, $v = 3544.5(5) \text{ \AA}^3$, $z = 4$, $D_c = 1.259 \text{ g/cm}^3$, $\lambda = 1.5411 \text{ \AA}$ (Cu-K α), $\mu, K\alpha = 7.746 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 712$; 室温, $R = 0.050$, $R_w = 0.051$, 2749 个可观察的独立

本文 1989 年 7 月 5 日收到。

* 现在中山大学化学系工作。

表 1 $C_{34}H_{41}NO_{13}$ 分子中非氢原子的坐标及其等效热参数 (\AA^2) (均附有标准偏差)

	x	y	z	B_{eq}
01	0.1963(3)	0.1609(3)	0.6292(1)	4.06(7)
02	0.5805(3)	0.0857(3)	0.6627(1)	3.96(7)
03	0.5428(3)	-0.0873(3)	0.6438(2)	5.63(9)
04	0.4874(4)	0.1694(3)	0.7528(1)	4.38(7)
05	0.6095(4)	0.0404(3)	0.7844(2)	7.8(1)
06	0.0879(3)	0.2179(3)	0.7127(1)	4.92(8)
07	0.1876(4)	0.5535(3)	0.6132(1)	6.1(1)
08	0.1350(3)	0.4036(3)	0.6546(1)	4.81(8)
09	0.5283(3)	0.3829(3)	0.6316(1)	4.94(8)
010	0.6959(4)	0.4425(4)	0.6741(2)	7.9(1)
011	0.4166(3)	0.0980(3)	0.5742(1)	4.67(8)
012	0.5918(5)	0.1063(4)	0.5263(2)	8.6(1)
013	0.4705(7)	-0.2083(4)	0.4906(2)	8.0(1)
N	0.9639(4)	0.0248(4)	0.6763(2)	5.9(1)
C1	0.4454(4)	0.1048(4)	0.6698(2)	3.5(1)
C2	0.4144(5)	0.0942(4)	0.7241(2)	4.0(1)
C3	0.2725(5)	0.1146(4)	0.7311(2)	4.2(1)
C4	0.2243(5)	0.2230(4)	0.7121(2)	4.1(1)
C5	0.2673(5)	0.2394(4)	0.6572(2)	3.6(1)
C6	0.2429(5)	0.3495(4)	0.6326(2)	4.2(1)
C7	0.2203(5)	0.3113(5)	0.5796(2)	4.7(1)
C8	0.3550(6)	0.2868(5)	0.5589(2)	4.8(1)
C9	0.4371(5)	0.2096(4)	0.5903(2)	4.3(1)
C10	0.4137(5)	0.2154(4)	0.6470(2)	3.49(9)
C11	0.1353(5)	0.2119(5)	0.5866(2)	4.8(1)
C12	0.6151(5)	-0.0155(4)	0.6514(2)	4.2(1)
C13	0.7574(5)	-0.0260(4)	0.6486(2)	3.9(1)
C14	0.8366(5)	0.0394(4)	0.6750(2)	4.8(1)
C15	1.0111(6)	-0.0549(9)	0.6492(3)	6.8(2)
C16	0.9405(6)	-0.1234(5)	0.6217(3)	6.5(2)
C17	0.8081(6)	-0.1099(5)	0.6214(2)	5.7(1)
C18	0.5809(5)	0.1319(5)	0.7819(2)	4.9(1)
C19	0.6437(6)	0.2221(5)	0.8085(2)	6.3(2)
C20	0.2548(5)	0.3143(4)	0.7469(2)	4.5(1)
C21	0.1250(6)	0.5102(5)	0.6440(2)	5.6(1)
C22	0.0351(7)	0.5630(5)	0.6785(3)	7.7(2)
C23	0.5064(5)	0.3000(4)	0.6681(2)	4.1(1)
C24	0.6289(6)	0.4480(5)	0.6393(2)	5.9(1)
C25	0.6433(9)	0.5271(6)	0.5980(3)	9.2(2)
C26	0.674(2)	0.644(2)	0.6156(7)	14.5(4)
C27	0.794(2)	0.485(2)	0.5353(9)	15.4(6)
C28	0.5015(7)	0.0568(5)	0.5418(2)	5.6(1)
C29	0.4673(7)	-0.0532(5)	0.5285(2)	6.4(2)
C30	0.5264(9)	-0.1099(6)	0.4938(3)	9.2(2)
C31	0.377(1)	-0.2105(6)	0.5238(3)	9.2(2)
C32	0.3687(9)	-0.1179(6)	0.5483(3)	8.2(2)
C33	0.1370(6)	0.1332(5)	0.5444(2)	6.3(2)
C34	-0.0031(6)	0.2402(6)	0.5964(2)	6.4(2)
Ow	0.6387(6)	0.6834(6)	0.2385(3)	14.6(2)

表2 键长

O1—C5	1.445(6)	C4—C5	1.570(7)
O1—C11	1.466(6)	C4—C20	1.514(7)
O2—C1	1.448(5)	C5—C6	1.546(7)
O2—C12	1.346(6)	C5—C10	1.588(7)
O ₃ —C12	1.189(6)	C6—C7	1.536(7)
O4—C2	1.438(6)	C7—C8	1.549(8)
O4—C18	1.343(6)	C7—C11	1.536(8)
O5—C18	1.180(7)	C8—C9	1.547(7)
O6—C4	1.431(6)	C9—C10	1.561(6)
O7—C21	1.192(7)	C10—C23	1.543(7)
O8—C6	1.446(6)	C11—C33	1.508(8)
O8—C21	1.361(7)	C11—C34	1.517(8)
O9—C23	1.448(6)	C12—C13	1.499(7)
O9—C24	1.344(7)	C13—C14	1.367(7)
O10—C24	1.180(8)	C13—C17	1.384(8)
O11—C9	1.472(6)	C15—C16	1.354(9)
O11—C28	1.353(7)	C16—C17	1.398(9)
O12—C23	1.204(8)	C18—C19	1.488(8)
O13—C30	1.360(10)	C21—C22	1.482(9)
O13—C31	1.334(10)	C24—C25	1.501(9)
N—C14	1.347(7)	C25—C26	1.57(2)
N—C15	1.329(8)	C25—C27	1.55(3)
C1—C2	1.518(7)	C28—C29	1.460(9)
C1—C10	1.544(7)	C29—C30	1.332(10)
C2—C3	1.521(7)	C29—C32	1.416(10)
C3—C4	1.530(7)	C31—C32	1.333(10)

表3 键角

C5—O1—C11	110.4(4)	O8—C6—C5	111.2(4)
C1—O4—C18	116.6(4)	O8—C6—C7	114.4(4)
C2—O4—C18	118.8(4)	C5—C6—C7	99.1(4)
C6—O8—C21	115.2(4)	C6—C7—C8	105.1(4)
C23—O9—C24	116.6(4)	C6—C7—C11	102.8(4)
C9—O11—C28	117.1(4)	C8—C7—C11	114.5(5)
C30—O13—C31	107.0(6)	C7—C8—C9	115.3(4)
C14—N—C15	117.1(5)	O11—C9—C8	109.9(4)
O2—C1—C2	108.9(4)	O11—C9—C10	108.3(4)
O2—C1—C10	107.6(4)	C8—C9—C10	115.4(4)
C2—C1—C10	115.0(4)	C1—C10—C5	107.8(4)
O4—C2—C1	110.9(4)	C1—C10—C9	108.7(4)
O4—C3—C3	110.1(4)	C1—C10—C23	108.9(4)
C1—C2—C3	108.4(4)	C5—C10—C9	109.5(4)
C2—C3—C4	115.3(4)	C5—C10—C23	114.5(4)
O6—C4—C3	106.7(4)	C9—C10—C23	107.4(4)
O6—C4—C5	107.6(4)	O1—C11—C7	101.2(4)
O6—C4—C20	103.7(4)	O1—C11—C33	108.4(5)
C3—C4—C5	110.0(4)	O1—C11—C34	112.2(4)
C3—C4—C20	112.3(4)	C7—C11—C33	114.9(5)
C5—C4—C20	115.8(4)	C7—C11—C34	112.9(5)

O1—C5—C4	105.4(4)	C33—C11—C34	107.2(5)
O1—C5—C6	106.5(4)	O2—C12—O3	124.8(5)
O1—C5—C10	106.1(4)	O2—C12—C13	111.2(4)
C4—C5—C6	118.7(4)	O3—C12—C13	124.0(5)
C4—C5—C10	114.8(4)	C12—C13—C14	121.7(5)
C6—C5—C10	104.5(4)	C12—C13—C17	118.4(5)
C14—C13—C17	119.7(5)	O9—C24—C25	111.0(5)
N—C14—C13	122.3(5)	C24—C25—C26	117 (1)
N—C15—C16	124.9(6)	C24—C25—C27	114 (1)
C15—C16—C17	118.0(6)	O11—C28—O12	123.4(5)
C13—C17—C16	118.0(5)	O11—C28—C29	110.8(5)
O4—C18—O5	123.7(5)	O12—C28—C29	125.9(6)
O4—C18—C19	110.4(5)	C28—C29—C30	123.9(7)
O5—C18—C19	125.9(5)	C28—C29—C32	128.2(6)
O7—C21—O8	123.1(5)	C30—C29—C32	107.9(6)
O7—C21—C22	126.4(6)	O13—C30—C29	108.7(7)
O8—C21—C22	110.3(5)	C29—C32—C31	104.8(7)
O9—C23—C10	109.4(4)	O13—C31—C32	111.5(8)
O9—C24—O10	123.7(6)		

反射强度数据 ($I > 3.0\sigma_I$)。X-射线衍射分析用的是 ENRAF-NONIUS CAD 4 四圆衍射仪,采用 SDP 软件包 (Nonius, 1982) 在 PDP-11 型计算机上求解结构。

二、结果与讨论

在图 2 中示出 $C_{34}H_{41}NO_{13}$ (1) 分子的立体构型图。在表 1 中列出该分子中非氢原子在晶胞中的分数坐标及其等效热参数,在表 2 和表 3 中分别列出分子的键长和键角数据。X-射线衍射分析结果和我们用光谱推定的结构稍有不同,其不同点在于取代基的位置。由于化合物 1—4 是同系列化合物,其差别仅在于取代基稍有不同,因此,根据 X-射线衍射分析结果和它们的 $^1\text{H-NMR}$ 数据^[1],将化合物 2—4 的化学结构相应地修正,如图 2 所示。

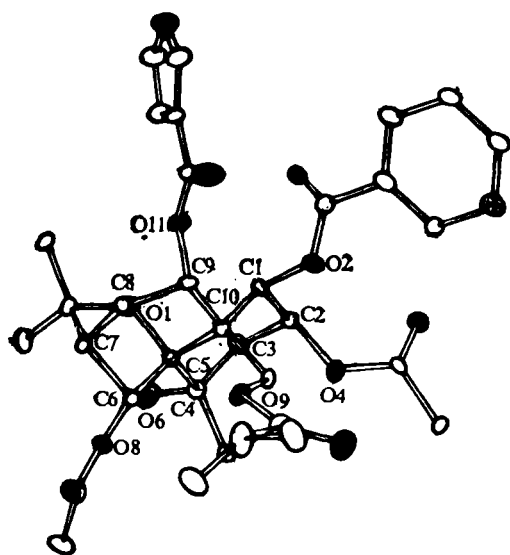


图 2 $C_{34}H_{41}NO_{13}$ (1) 分子的立体构型图

吴文君等人^[2]曾经报道南蛇藤具有昆虫拒食作用,作者分离得到的这类化合物显示了较强的昆虫拒食活性(和阳性对照物川楝素相当)。由此看出,这类物质很可能是南蛇藤的主要活性成分。这为寻找高效低毒农药提供了一个可探索的途径。

参 考 文 献

- [1] 刘吉开、贾忠瑞、吴大刚、周俊、朱子清,科学通报, 33(1988), 20: 1586.
 [2] 吴文君、曹高俊,植物保护学报, 12(1985), 57.