

牛耳枫中的新生物碱——牛耳枫碱 A

郝小江 周俊 野出学¹ 富士薰²

(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)

(1 日本京都药科大学, 京都 607, 日本)

(2 日本京都大学化学研究所, 宇治 611, 日本)

CALYCININE A, A NEW ALKALOID FROM THE SEED OF DAPHNIPHYLLUM CALYCINUM

HAO Xiao-Jiang, ZHOU Jun, Node Manabu¹, Fuji Kaoru²

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

(1 Kyoto Pharmaceutical University, Kyoto 607, Japan)

(2 Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611, Japan)

关键词 虎皮楠属; 牛耳枫; 生物碱; 牛耳枫碱 A

Key words *Daphniphyllum*; *D. calycinum*; Alkaloid; Calycinine A

牛耳枫(*Daphniphyllum calycinum* Benth.)为虎皮楠科(Daphniphyllaceae)虎皮楠属植物, 原产我国华南地区。其种仁有毒, 据认为毒性成分是生物碱类⁽¹⁾。方圣鼎等曾从其种子中分出3个生物碱, 但未测定其化学结构⁽¹⁾。我们从采自西双版纳热带植物园栽培的该植物种子中分离到5个生物碱成分, 物理常数皆与上述3个成分不符, 主要成分为已知的 zwiherionic alkaloid (I)⁽²⁾, 现报道新化合物牛耳枫碱 A(calycinine A)(II)的结构测定。

牛耳枫碱 A(II): 无色针晶(苯-正己烷), mp 159—161℃; 高分辨质谱(m/e): 369.2286(M⁺), 352(10), 337(20), 309(20), 268(30), 示其分子式为 C₂₃H₃₁NO₃(计算值: 369.2287), 不饱和度为8。红外光谱(CHCl₃): 3700—3600, 1680, 1650, 1620, 1200cm⁻¹, 示有羟基、共轭酯基及双键的吸收。核磁共振氢谱及碳谱示分子中存在一个甲酯基[δ_H(CDCl₃): 3:65(3H, s), δ_C(CDCl₃): 170.0(s), 50.7(q)], 一个叔羟基偕碳[δ_C: 97.2(s)],

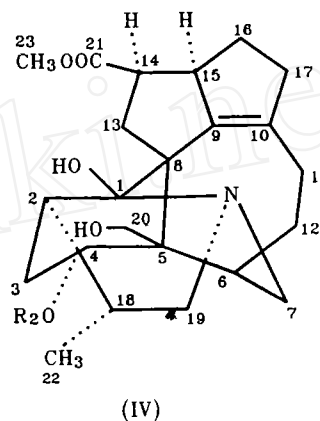
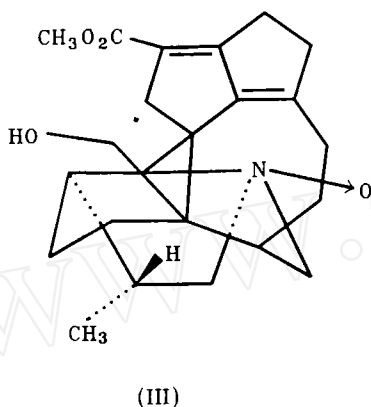
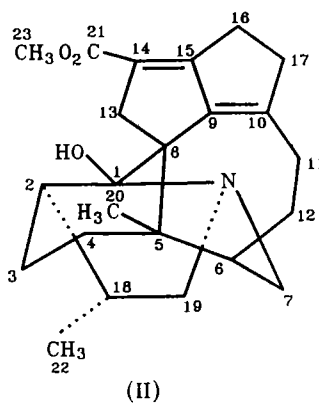
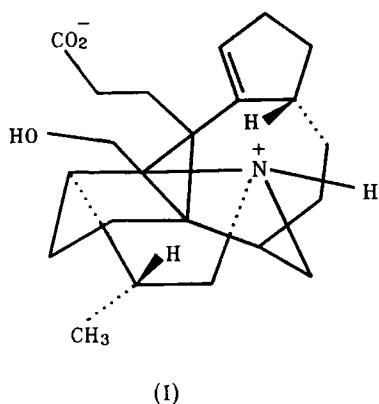
表 1 牛耳枫碱 A(II)及 deacetylyzurimine (IV)的¹³C NMR 化学位移(CDCl₃)

Table 1 ¹³C NMR chemical shifts of calycinine A(II) and deacetylyzurimine (IV)(in CDCl₃)

C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
II	97.2	44.0	25.2 ^d	24.4 ^d	38.8	36.6 ^a	64.4	52.4	151.1 ^b	151.0 ^b	47.4 ^c	25.8 ^d
IV ⁽⁵⁾	97.3	42.5	30.7	71.7	45.9	32.3	64.8	51.7	136.7	144.0	43.3	27.4
C	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
II	42.8 ^c	118.9	166.7	30.2 ^d	42.4 ^c	34.9 ^a	59.1	22.3	170.0	15.1	50.7	
IV	29.7	57.9	43.6	25.6	36.7	34.4	59.2	66.7	177.6	14.9	51.5	

a—b. These assignments may be interchanged

1992-10-24 收稿



一个仲甲基 $[\delta_{\text{H}}: 1.03(3\text{H}, \text{d}, J=7\text{Hz}), \delta_{\text{C}}: 15.1(\text{q})]$, 一个叔甲基 $[\delta_{\text{H}}: 0.86(3\text{H}, \text{s}), \delta_{\text{C}}: 22.3(\text{q})]$, 两个烯键 $[\delta_{\text{C}}: 118.9(\text{s}), 151.0(\text{s}), 151.1(\text{s}), 166.7(\text{s})]$ 。上述结果表明该化合物具有 yuzurimine 类生物碱骨架⁽³⁾。牛耳枫碱 A(II) 的紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 302nm, 与 Deacetyl daphnijsmine (III) ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 302nm)⁽⁴⁾ 的紫外吸收相同, 且红外皆有相同酯基、烯键吸收, 表明两个化合物的甲酯基及两个烯键具有相同的共轭体系。化合物 II 的 ^1H NMR 及 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱中 AB 系统的质子讯号 $[\delta_{\text{H}}: 2.98, 3.07(\text{各 } 1\text{H}, \text{d}, J=12\text{Hz})]$ 为 C-13 位的两个氢讯号, 亦证实 C-14, C-15 位为烯键。 δ 3.32(1H, dd, $J=7, 12\text{Hz}$) 为 C-7 α 氢, 相应的 C-7 β 氢讯号为 δ 3.16(1H, d, $J=12\text{Hz}$), 其与 C-6 氢的双面夹角接近 90° 。 δ 3.56(1H, t, $J=12\text{Hz}$) 为 C-19 β 氢, 其与 C-18 β 氢的双面夹角接近 0° , 相应的 C-19 α 氢为 δ 2.80, 讯号部分与其它峰重迭。与其相关的 δ 1.45(1H, m) 为 C-18 β 氢讯号, 该讯号又与仲甲基讯号 δ 1.03(3H, d, $J=7\text{Hz}$) 相关, 可知该甲基位于 C-18 α 位, 即与同类化合物相同⁽³⁾。由于分子中不存在 C-20 伯羟基[其偕氢讯号为 δ 3.92(2H, q, $J=11.5\text{Hz}$)⁽⁵⁾], 故知 20 位碳应为甲基, 即与 C-5 相连。至于叔羟基的位置, 其偕碳讯号为 $\delta_{\text{C}} 97.2$, 较通常的叔羟基偕碳偏向低场 10ppm 以上, 而与同类化合物 deacetylyuzurimine (IV) 相同(见表 1), 故知其为 C-1 取代。综上所述, 牛耳枫碱 A 的化学结构鉴定如(II)。

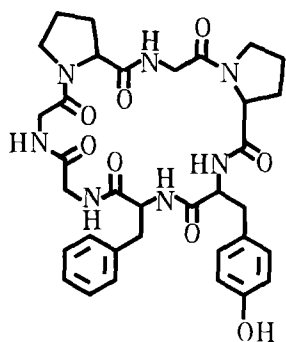
牛耳枫碱 B、碱 C 及碱 D 分别为 Daphnilactone 及 Daphniphylline 类生物碱, 结构待定。

参 考 文 献

- [1] 方圣鼎, 周围, 陈燕, 朱任宏. 野生油料植物中有毒成分的化学研究 I. 牛耳枫中新生物碱的分离. 化学学报 1964; **30**(3):270—274
- [2] Yamamura S, Toda M, Hirata Y. A Zwitterionic Alkaloid from *Daphniphyllum Teijsmanni* Zollinger. *Bull Chem Soc Japan* 1976; **49**(3):839—840
- [3] Yamamura S, Hirata Y. The *Daphniphyllum* Alkaloids, *The Alkaloids*, Vol. XII, ed. by R H F Manske, New York: Academia Press, 1975:41
- [4] Yamamura S, Hirata Y. The Isolation and structures of Daphniteijsmine, Daphnijsmine and Deacetyldaphnijsmine. *Tetrahedron Lett.* 1974; **33**:2849—2852
- [5] Yamamura S, Irikawa H, Okumura Y, Hirata Y. The structure of Yuzurimine—C. *Bull Chem Soc Japan* 1975; **48**(7):2120—2123
- [6] 龚运淮. 天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986:364

* * * * *

千针万线草—新环肽*

STELLARIN A, A NEW CYCLIC HEPTAPEPTIDE FROM
STELLARIA YUNNANENSISZHAO Yu-Rui¹, ZHOU Jun², WANG Xian-Kai¹¹Pharmaceutical School, West China University of Medical Science, Chengdu 610041)²Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)**Key words** *Stellaria yunnanensis*, cyclic peptide, stellarin A

From the roots of *Stellaria yunnanensis* Diels a new cyclic peptide has been isolated. On the basis of spectral analyses and chemical methods one of them has been determined to be a cycloheptapeptide and named stellarin A. The structure is cyclo[—Gly—Gly—Pro—Gly—Pro—Tyr—Tyr—].

· 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助项目
1993-02-25 收稿