

- [2] Barber M, Bordoli R S, Sedgwick R D, Tyler A N. *J Chem Soc Chem Commun*. 1981; 325
- [3] Mollova N N, Handjieva N V, Popov S S. Chemical Ionization Mass Spectrometry with Amines as reactant Gases. *Organic Mass Spectrometry* 1989; **24**: 1001
- [4] 张雯洁, 杨怀镜, 刘玉青等. 穗花玄参的环烯醚萜甙. 云南植物研究 1992; **14**(4): 437
- [5] 贺震旦, 曹云霞, 杨崇仁. 金钟茵陈的本草和化学成分研究. 云南植研究 1991; **13**(2): 197
- [6] 王答琪, 贺震旦, 冯宝树, 杨崇仁. 西藏胡黄连的化学成分. 云南植物研究 1993; **15**(1): 83
- [7] 贺震旦, 施忠民, 杨崇仁. 滇木樨榄的配糖体成分研究. 植物学报 1990; **32**(7): 544
- [8] Liu Y H, Liu Y Q, Li X C, Yang C R. Five iridoidal glycosides from *Gentiana urnula*. *Phytochemistry* (submit)

* * * * *

云南植物研究 1993; **15** (4): 421—423

Acta Botanica Yunnanica

无毛绣线菊中的二萜生物碱

杨小生* · 郝小江

(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)

THE DITERPENOID ALKALOIDS FROM SPIRAEA JAPONICA VAR. GLABRA

YANG Xiao-Sheng, HAO Xiao-Jiang

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

关键词 绣线菊属; 无毛绣线菊; 二萜生物碱

Key words *Spiraea*; *S. japonica* var. *glabra*; Diterpenoid alkaloids

无毛绣线菊 [*Spiraea japonica* var. *glabra* (Regel) Koidz] 为蔷薇科(Rosaceae)绣线菊属粉花绣线菊 (*S. japonica* Linn.f.) 的变种, 分布于云南、贵州、安徽省一带^[1]。自苏联、日本学者从粉花绣线菊中发现 C-20 二萜生物碱之后^[2], 我国学者又相继报道了从国产的变种光叶绣线菊 [*S. japonica* var. *fortunei* (Planchon) Rehd.]^[3] 及毛萼绣线菊 (*S. japonica* var. *acuminata* Franch.)^[4] 中发现一系列新的二萜生物碱。经予试, 无毛绣线菊根的粗提物对碘化铋钾试剂呈阳性反应, 故对其生物碱成分进行了研究。

采自云南宣威的无毛绣线菊干根粉末 19kg 的酒精冷浸物 250g, 经 2% 盐酸溶解、苯脱脂后, 以饱和 NaHCO₃ 溶液分别中和至 pH5、pH7 及 pH9, 各得到沉淀物 15.5g(A)、27.5g(B)及 3.7g(C)。取(B)部分 8g 经硅胶柱层析及减压短柱层析, 以石油醚—乙醚梯度洗脱, 分别得到 spiradine F(1)^[5] 150mg,

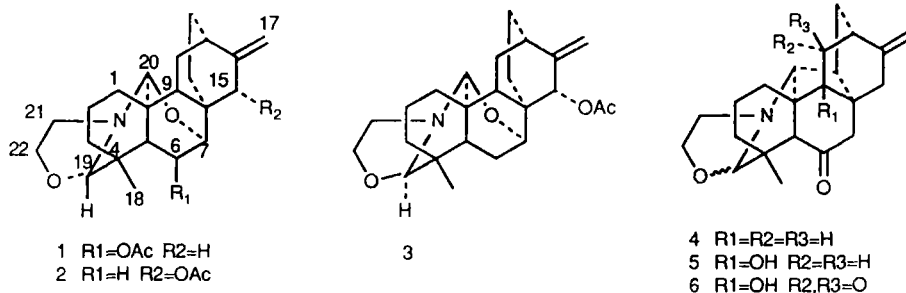
* 本所 91 届硕士研究生

1992-12-21 收稿

spiramine A(2)^(4b) 37mg, spiramine B(3)^(4b) 20mg, spiradine D(4)⁽⁶⁾ 80mg, spirasine II^(3b) (5) 30mg 及 spirasine III(6)^(3d) 40mg.

Spiradine F(1): 无色稠状物, $C_{24}H_{33}NO_4$, EI-MS m/z :399 (M^+); $IR_{\nu_{max}cm^{-1}}$: 1730, 1235, 1640, 3060, 840. 文献⁽⁵⁾未报道其¹H 及¹³C NMR 数据, 现解析如下: ¹H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ :5.67(1H, dd, $J=3, 5$ Hz, $6\alpha-H$), 4.82, 4.65(各 1H, br.s, 17-2H), 4.57(1H, s, 20-H), 3.88(1H, s, 19 β -H), 3.70(1H, dd, $J=8, 15$ Hz, 22-H), 3.63(1H, d, $J=5$ Hz, 7 β -H), 3.46, 3.31(各 1H, m, 21-2H), 3.21(1H, m, 22-H), 2.04(3H, s, $OCOCH_3$), 1.10(3H, s, 18-3H). ¹³C NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ :40.5(1-C), 20.1(2-C), 29.1(3-C), 35.3(4-C), 51.8(5-C), 70.6(6-C), 70.5(7-C), 36.3(8-C), 46.0(9-C), 35.1(10-C), 25.6(11-C), 36.6(12-C), 26.4(13-C), 27.0(14-C), 39.4(15-C), 150.9(16-C), 107.5(17-C), 22.5(18-C), 94.6(19-C), 85.3(20-C), 50.9(21-C), 63.3(22-C), 169.4, 21.2($OCOCH_3$).

Spiramine A(2)^(4b): 无色针晶, mp 133—135 $^{\circ}C$, $C_{24}H_{33}NO_4$, EI-MS m/z :399(M^+), ¹H NMR ($CDCl_3$) δ :5.25(1H, s, 15 β -H), 5.07(2H, br.s, 17-2H), 4.61(1H, s, 20-H), 3.92(1H, s, 19 β -H), 3.68, 3.25(各 1H, m, 22-2H), 3.50, 3.35(各 1H, m, 21-2H), 3.53(1H, d, $J=5$ Hz, 7 β -H), 2.02(3H, s, $OCOCH_3$), 1.14(3H, s, 18-3H). spiramine A (2)与标准样品的 TLC、IR 及¹³C NMR 数据一致。



Spiramine B(3)^(4b): 无色针晶, mp 125—127 $^{\circ}C$, $C_{24}H_{33}NO_4$, EI-MS m/z :399(M^+), ¹H NMR($CDCl_3$) δ :5.27(1H, s, 15 β -H), 5.05(2H, br.s, 17-2H), 4.83(1H, s, 20-H), 4.18(1H, s, 19 α -H), 3.86(1H, t, $J=7$ Hz, 22-H), 3.46, 3.35(各 1H, m, 21-2H), 3.05(1H, t, $J=7$ Hz, 22-H), 2.04(3H, s, $OCOCH_3$), 0.92(3H, s, 18-3H). spiramine B(3)与标准样品的 TLC、IR 及¹³C NMR 数据一致。

Spiradine D(4)⁽⁶⁾: 为一对等量的 C-19 位差向异构体, 无色针晶, mp 106—108 $^{\circ}C$, $C_{22}H_{29}NO_2$, EI-MS m/z :339(M^+), $IR_{\nu_{max}cm^{-1}}$:1685, 3060, 1645, 870.其文献⁽⁶⁾未报道核磁共振数据, 现解析如下:¹H NMR($CDCl_3$) δ :4.70, 4.54(各 1H, t, $J=2$ Hz, 17-2H), 4.21, 3.69(1H, s, 分别为异构体的 19-H), 1.50, 1.46(3H, s, 各为异构体的 18-3H). ¹³C NMR($CDCl_3$) δ :49.2(1-C), 20.8, 18.7(2-C), 31.7, 32.6(3-C), 36.7(4-C), 50.7(5-C), 52.3, 52.4(7-C), 40.5, 42.1(8-C), 46.0(9-C), 45.6, 46.6(10-C), 37.2, 36.0(11-C), 34.2(12-C), 36.3(13-C), 49.3(14-C), 27.3, 27.4(15-C), 151.6, 151.7(16-C), 103.0, 103.3(17-C), 30.4, 23.3(18-C), 98.0, 93.6(19-C), 73.0, 73.6(20-C), 52.9(21-C), 65.0, 62.8(22-C).

Spirasine II(5)^(3b): 为一对等量的 C-19 位差向异构体, 无色针晶, mp 203—205 $^{\circ}C$, $C_{22}H_{29}NO_3$, EI-MS m/z :355(M^+), $IR_{\nu_{max}cm^{-1}}$:3450, 1675, 3070, 1650, 890. ¹H NMR($CDCl_3$) δ :4.75, 4.57(各

1H, br.s, 17-2H), 4.23, 3.70(1H, s, 各为异构体的 19-H), 1.46, 1.42(3H, s, 各为异构体的 18-3H), 其¹³C NMR 数据与文献值^(3b)一致。

Spirasine III(6)^(3d): 为一对等量的 C-19 位差向异构体, 无色针晶, mp 218—220℃, C₂₂H₂₇NO₄, EI-MS m/z: 369(M⁺), IR_{v_{max}}^{KBr} cm⁻¹: 3410, 1720, 1670, 3040, 1640, 810. ¹H NMR(CDCl₃)δ: 4.99, 4.83(各 1H, s, 17-2H), 4.26, 3.51(1H, s, 分别为异构体的 19-H), 1.54, 1.46(3H, s, 分别为异构体的 18-3H)。其¹³C NMR 谱数据与文献值^(3d)一致。

参 考 文 献

- (1) 中国科学院昆明植物研究所编. 云南种子植物名录上册. 昆明: 云南人民出版社, 1984: 543
- (2) Pelletier S M, Mody N V. The Alkaloids, Vol. 18. New York: Academic Press, 1981: 205—206
- (3) a. 孙放, 于德泉. 光叶粉花绣线菊中生物碱、绣线菊碱 IV、碱 IX 和碱 XI 的结构研究. 药学学报 1985; 20 (12): 913—917
b. Sun Fang, Liang Xiao-tian, Yu De-quan. Four new C₂₀-diterpene alkaloids, spirasine I, spirasine II, spirasine VII and spirasine VIII from *Spiraea japonica*. *Heterocycles* 1986; 24(8): 2105—2108
c. Sun Fang, Liang Xiao-tian, Yu De-quan. The structures of spirasine V and spirasine VI. *Tetrahedron Lett.* 1986; 27(3): 275—278
d. Sun Fang, Liang Xiao-tian, Yu De-quan. A new C₂₀-diterpene alkaloid, spirasine III and the interconversion of oxazolidine ring. *Heterocycles* 1987; 26(1): 19—22
- (4) a. Hao X, Node M, Taga T et al. The structures of four new diterpene alkaloids, spiramine A, B, C and D. *Chem Pharm Bull* 1987; 35(4): 1170—1172.
b. Node M, Hao x-j, Zhou J et al. Spiramine A, B, C and D, new diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* var. *acuminata* Franch. *Heterocycles* 1990; 30(1): 635—643
c. 郝小江, 周俊, 陈泗英等. 狭叶绣线菊中的新二萜生物碱. 云南植物研究 1991; 13(4): 452—454
d. 郝小江, 周俊, 富士薰等. 毛萼绣线菊碱 J, K, L 及 M 的化学结构. 云南植物研究 1992; 14(3): 314—318
e. Hao Xiao-Jiang, Zhou Jun, Fuji Kaoru et al. The chemical structures of spiramine N and spiraminol. *Chinese Chemical Letters* 1992; 3(6): 427—430
- (5) Toda M, Hirata Y. The structures of spiradine F and G from *Spiraea japonica* L. FIL. *Tetrahedron Lett* 1968; (53): 5565—5568.
- (6) Goto G, Hirata Y. The structure of spiradine D. *Tetrahedron Lett* 1968; (25): 2989—2992