

### 星花绣线菊中的一个新二萜——绣线菊内酯 B\*

聂晶磊\*\* 郝小江

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

Q949.751.8

**A** 摘要 从星花绣线菊(*Spiraea japonica* var. *stellaris*) 根中得到 1 个新的 Atisine 型二萜, 命名为绣线菊内酯 B (1), 通过光谱分析测定了其结构。此外还得到 9 个已知化合物, 包括 1 个 atisine 型二萜——spiraminol (2) 和 8 个二萜生物碱: spiramine A, B, C, D, F, H, P, Q。  
关键词 绣线菊属, 星花绣线菊, Atisine 型二萜, 绣线菊内酯 B

### SPIRAMILACTONE B, A NEW DITERPENOID FROM SPIRAEA JAPONICA VAR. STELLARIS

NIE Jing-Lei HAO Xiao-Jiang

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

**Abstract** A new atisine-type diterpenoid named spiramilactone B (1) was isolated from the roots of *Spiraea japonica* var. *stellaris*. Its structure was established by a spectroscopic analysis. In addition, nine known compounds were also obtained, including a atisine-type diterpenoid, spiraminol(2) and eight diterpenoid alkaloids, spiramine A, B, C, D, F, H, P, Q.  
**Key words** *Spiraea*, *S. japonica* var. *stellaris*. Atisine-type diterpenoid, Spiramilactone B

粉花绣线菊(*Spiraea japonica* L.)系蔷薇科(Rosaceae)绣线菊属(*Spiraea*)植物, 据中国植物志 36 卷(1970)报道我国有 6 个变种, 在云南均有分布。民间主要用于抗炎、镇痛等。我们曾对滇产的 3 个变种进行了系统的化学成分研究, 分离鉴定了 25 个化学成分, 包括 19 个新的 atisine 型二萜生物碱及 2 个新的 atisine 型二萜(郝小燕等, 1995; Hao 等, 1995; 郝小江等, 1994; 杨小生等, 1993; Hao 等, 1993; 郝小江等, 1992; Hao 等, 1992; Node 等, 1990)。本文报道滇产的另一变种星花绣线菊(*S. japonica* var. *stellaris*)化学成分的研究结果。

从星花绣线菊(*S. japonica* var. *stellaris*)的中性成分中得到 2 个 atisine 型二萜(表 1), 其中 spiramilactone B(1)为新化合物, 其结构鉴定如下:

绣线菊内酯 B(spiramilactone B)(1): 无色针晶, mp 215~217℃; 对生物碱试剂呈阴性反应; 高分辨质谱  $m/z$  330.18( $M^+$ ), 示其分子式为  $C_{20}H_{26}O_4$ (计算值: 330.18); 不饱和度为 8。由其波谱解析可知, (1)具有一环外双键 [ $\nu$ : 1650;  $\delta_H$ ( $CDCl_3$ ): 5.10, 5.08(each 1H, br., 2H-17);  $\delta_C$ ( $CDCl_3$ ): 154.6, 112.8], 一仲羟基 [ $\nu$ : 3500;  $\delta_H$  3.99(1H, br.,  $\beta_H$ -15);  $\delta_C$ : 74.1], 一叔甲基 [ $\delta_H$ : 1.23(3H, s, 3H-18);  $\delta_C$ : 21.5],  $C_7$ - $C_{20}$  醚键 [ $\delta_H$  5.63(1H, d,  $J=2.7$ Hz, H-20), 3.91(1H, d,  $J=4.6$  Hz,  $\beta_H$ -7);  $\delta_C$ : 101.7, 70.3], 碳谱中  $C_7$ 、 $C_{15}$  处于较高场则表明 15-OH 为  $\alpha$  构型(Node 等, 1990)。内酯 ( $\nu$ : 1720;  $\delta_C$  175.7)中羰基的位置只有一种可能, 即在 19 位碳上。其碳谱中  $C_{20}$  及氢谱中  $H_{20}$  与

\* 云南省科委基金资助课题, \*\* 本所 93 级硕士研究生  
1995-12-11 收稿, 1996-01-25 修回

spiraminol(2)(Hao 等,1992)比较, 均向低场位移, 正好说明这一结论(表 2)。绣线菊内酯 B(1)事实上是 spiraminol(2)中半缩醛部份的氧化产物, 且为该种群植物中分到的第 3 个 atisine 型二萜的新成分。

此外, 从总碱中, 得到 8 个已知的 atisine 型二萜生物碱: spiramine A, B, C, D, F, H, P, Q (表 1)。其化学结构分别经各自的核磁共振氢谱及碳谱、红外光谱与相应的标准品对照得以确定。

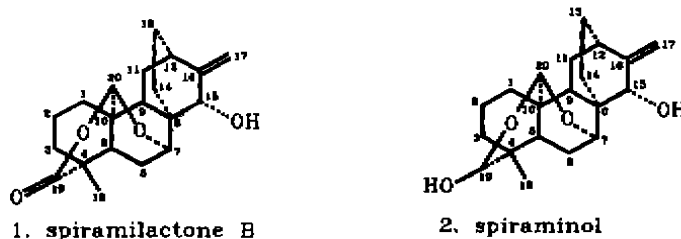


表 1 星花绣线菊中的 8 个绣线菊生物碱和 2 个二萜

Table 1 Eight spiramine alkaloids and two diterpenoids from *Spiraea japonica* var. *stellaris*

名称	分子式	分子量	mp	物理性状	得量 mg	得率%	参考文献
spiramine A	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> N	399	136~138℃	needles	300	7.5 × 10 <sup>-3</sup>	Node 等, 1990
spiramine B	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> N	399	129~131℃	needles	215	5.37 × 10 <sup>-3</sup>	
spiramine C	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> O <sub>3</sub> N	357	164~166℃	needles	150	3.75 × 10 <sup>-3</sup>	
spiramine D	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> O <sub>3</sub> N	357	159~162℃	needles	110	2.75 × 10 <sup>-3</sup>	Hao 等, 1993
spiramine F	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>4</sub>	401		amorphous	50	1.25 × 10 <sup>-3</sup>	
spiramine H	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> O <sub>3</sub> N	359	170~172℃	needles	63	1.57 × 10 <sup>-3</sup>	郝小江等, 1994
spiramine P	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> N	375	235~236℃	needles	24	0.6 × 10 <sup>-3</sup>	Hao 等, 1995
spiramine Q	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> N	375	195~197℃	needles	21	0.53 × 10 <sup>-3</sup>	
spiraminol(2)	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	332	183~185℃	needles	150	3.75 × 10 <sup>-3</sup>	Hao 等, 1992
spiramilactone B(1)	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	330	215~217℃	needles	25	0.6 × 10 <sup>-3</sup>	本文

表 2 二萜化合物(1)与(2)的<sup>13</sup>C NMR,(400Hz in CDCl<sub>3</sub>, TMS)

Table 2 <sup>13</sup>C NMR data for atisine-type diterpenoids:(1), (2)(400 Hz in CDCl<sub>3</sub>, TMS)

C	(1)	(2)	C	(1)	(2)
1	40.0	33.8	11	25.3	22.6
2	25.5	25.3	12	36.8	36.7
3	29.1	29.4	13	20.2	20.3
4	45.8	37.4	14	19.6	19.6
5	45.9	45.5	15	74.1	73.8
6	26.2	26.1	16	154.6	154.5
7	70.3	71.1	17	112.8	112.2
8	41.5	41.3	18	21.5	22.2
9	44.2	43.6	19	175.7	94.6
10	33.5	34.1	20	101.7	98.1

## 实验部分

微量熔点仪测定熔点, 温度未经校正。IR 使用 PE-577 型测试, KBr 压片。<sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR 使用 Bruker-400, 以 TMS 为内标。MS 使用 VG Autospec 3000 质谱仪测定。

星花绣线菊样品采自昆明西山, 取干根粉末 4 kg, 以 95%乙醇冷浸 1 周, 重复 3 次, 经减压浓缩除

去乙醇得浸膏 785 g, 将其用 3% 盐酸溶解, 酸液分别用石油醚-苯 (1: 1) 萃取 2 次以脱脂, 再以氨水碱化至 pH 11 左右后, 用氯仿萃取 3 次。氯仿萃取液经水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩得总生物碱部分 27 g。总碱经硅胶 H 减压短柱层析, 分别以不同比例的石油醚-丙酮-二乙胺洗脱, 得到 8 个已知绣线菊生物碱 (表 1)。

将盐酸水溶液不溶部分以氯仿溶解, 经过滤、水洗、无水硫酸钠干燥, 减压浓缩得浸膏 75 g (中性成分)。经硅胶 H 减压短柱层析, 以不同比例的氯仿-丙酮洗脱, 分别得到 2 个 atisine 型二萜, 即 spiraminol (2) (Hao 等, 1992) 及绣线菊内酯 B (spiramilactone B) (1), 其  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱数据见表 2, 其  $^1\text{H}$  NMR 光谱数据见表 3。

表 3 二萜化合物(1)与(2)的  $^1\text{H}$  NMR (400 Hz in  $\text{CDCl}_3$ , TMS)

Table 2  $^1\text{H}$  NMR data for atisine-type diterpenoids: (1), (2) (400 Hz in  $\text{CDCl}_3$ , TMS)

H	(1)	(2)
7 $\beta$	3.91(1H, d, J = 4.6 Hz)	3.90(1H, d, J = 5.0 Hz)
15 $\beta$	3.99(1H, br.s)	3.98(1H, d, br.s)
17	5.10(1H, br.s)	5.04(1H, br.s)
	5.08(1H, br.s)	5.06(1H, br.s)
18	1.23(3H, s)	0.87(3H, s)
19		5.21(1H, d, J = 6.0 Hz)
20	5.63(1H, d, J = 2.7 Hz)	5.30(1H, d, J = 2.0 Hz)

致谢 本所分类室孙航先生鉴定植物标本。

### 参 考 文 献

- 中国科学院植物研究所编, 1970 中国植物志 36卷 北京: 科学出版社, 12
- 杨小生, 郝小江, 1993. 无毛绣线菊中的二萜生物碱 云南植物研究, 15(4): 421.
- 郝小江, Node M, 周俊等, 1994. 绣线菊碱 H, I 及 O 的化学结构 云南植物研究, 16(3): 301
- 郝小江, 周俊, Fuji K 等, 1992. 毛萼绣线菊碱 J, K, L 及 M 的化学结构 云南植物研究, 14(3): 314
- 郝小燕, 郝小江, 1995 毛萼绣线菊中的一个微量新生物碱—绣线菊碱 S. 贵州科学, 13(2): 25
- Hao X J, Hong X, Yang X S, et al, 1995. Diterpene alkaloids from roots of *Spraea japonica*. *Phytochemistry*, 38(2): 545
- Hao X J, Node M, Zhou J, et al, 1993 The structures of spiramines E, F and G: The new diterpene alkaloids from *Spraea japonica* var. *acuminata* Franch. *Heterocycles*, 36(4): 825
- Hao X J, Zhou J, Fuji K, et al, 1992 The chemical structures of spiramine N and spiraminol. *Chinese Chemical Letters*, 3(6): 427
- Node M, Hao X J, Zhou J, et al, 1990. Spiramine A, B, C and D, new diterpene alkaloids from *Spraea japonica* var. *acuminata* Franch. *Heterocycles*, 30(1): 635