

大理翠雀碱甲的化学结构

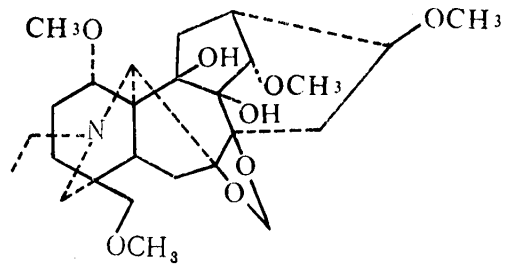
陈泗英 郝小江

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

关键词 大理翠雀; 大理翠雀碱甲

从大理翠雀 *Delphinium taliense* Franch 根中分得五个二萜生物碱, 其中四个已有报告^[1], 分别鉴定为 methyllycaconitine, delsemine、大理翠雀碱乙 (talitine B)、大理翠雀碱丙 (talitine C)。本文主要通过质谱、红外光谱、核磁共振氢谱及其碳谱对大理翠雀碱甲的化学结构所进行的推导。

大理翠雀碱甲 (talitine A) 为针状结晶。mp 185—188°C。MS (m/z): 496 (M⁺ + 1, 3)、465 (M⁺ - 31, 100)。元素分析 (%): C 62.72, H 8.41, N 2.52; 计算值: C 63.01, H 8.34, N 2.83。IR (cm⁻¹): 3446 (OH)。¹H NMR (CDCl₃, δ): 1.08 (3H, t, J = 7 Hz, NCH₂CH₃), 3.28、3.28、3.33、3.46 (各3H, s, 4 × OCH₃), 5.10、4.98 (2H, AB, -OCH₂O-), 3.72 (1H, α, J = 4.5 Hz, C₁₄ - βH), 3.40 (1H, D₂O 交换后消失)。核磁共振碳谱见表 1。故碱甲具有示性式 C₁₉H₂₀(NCH₂CH₃)(OCH₃)₄(OCH₂O)(OH)₂ 符合 C₁₉-二氧亚甲基类二萜生物碱的特征^[2], 分子式为 C₂₆H₄₁NO₈。从以上图谱的数据与大理翠雀碱乙^[1]比较, 极为相似。大理翠雀碱乙的分子量为 479, 大理翠雀碱甲仅比碱乙多一个羟基, 而该羟基在碳谱讯号中示 78.4 ppm 的单峰, 故该羟基可能在碳 13 位或 10 位取代, 如为 13 位取代, 16 位甲氧基的质子讯号要向低场位移至 δ 3.6 左右^[3], 而碱甲的 4 个甲氧基质子讯号分别在 3.28—3.46 之间, 故在 13 位不可能, 另外在核磁共振氢谱中碳 14 位质子呈双峰, 也说明 13 位无羟基存在的可能。如为 10 位取代, 在核磁共振氢谱中表现 14 位碳上质子向低场位移 0.1 ppm 左右^[3], 在核磁共振碳谱中表现 11 位碳的 δ 值向低场位移 5—6 ppm^[4], 结果从与大理翠雀碱乙的比较中, 碱甲的碳 14 位质子向低场位移 0.1 ppm, 11 位碳的 δ 值向低场位移 5.7



(1)

ppm。再将该碱的核磁共振碳谱中化学位移值和大理翠雀碱丙 (皆具有 9 位、10 位二羟基取代) 的 δ 值在与大理翠雀碱乙的比较中皆具有相同的位移效应^[1], 即 10 位碳的 δ

值向低场位移42.3 ppm (δ 效应), 9位、11位、12位碳的 δ 值分别向低场位移2.3、5.7、9.5 ppm (β 效应) 5位、13位、14位碳分别向高场位移7.2、17.2、2.5 ppm, 故证实了10位碳 β 羟基的存在, 从而推定大理翠雀碱甲的结构为(1)。

表1 大理翠雀碱甲的 ^{13}C 核磁共振谱化学位移值
Table 1 The chemical shift of ^{13}C NMR spectra of talitine A

C	talitine A	talitine B	C	talitine A	talitine B
1	81.4	82.7	14	86.8	89.3
2	26.7	27.0	15	30.8	30.0
3	31.8	32.0	16	81.9	82.4
4	38.1	38.4	17	61.5	61.9
5	36.6	43.8	17	79.3	79.4
6	37.9	37.0	19	52.8	52.9
7	78.9	81.5	NCH	50.5	50.7
8	90.3	90.5	CH	13.9	14.2
9	81.0	79.1	1	56.1	55.3
10	78.4	36.1	14	57.9	57.8
11	57.0	51.3	16	55.5	55.8
12	34.6	25.1	18	59.5	59.3
13	36.1	53.3	O-CH-O	93.7	93.4

参 考 文 献

- 1 陈泗英, 郝小江. 云南植物研究 1986; 8:81-86
- 2 Pelletier S W, Mody N V, Dailey Jr O D. *Canadian Journal of Chemistry* 1980; 58:1875-1879
- 3 蒋山好, 朱元龙, 朱任宏. 药学学报 1982; 17:282-287
- 4 Jan A. Glinski, Balawant S. Joshi, Chen Szu-ying et al. *Tetrahedron Letters* 1984; 25:1211-1214

THE CHEMICAL STRUCTURE OF TALITINE A

Chen Siying, Hao Xiaojang

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract A new diterpenoid alkaloid, talitine A, isolated from *Delphinium taliense* Franch, together with four alkaloids reported previously, was deduce as (1) on the basis of spectral studies and its relation with talitine B.

Key words *Delphinium taliense*; Talitine A