

## 景东山橙茎皮中的吲哚生物碱

李朝明 杨鸿川\* 吴曙光 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

### INDOLE ALKALOIDS FROM STEM BARK OF MELODINUS KHASIANUS

LI Chao-Ming, YANG Hong-Chuan, WU Shu-Guang, SUN Han-Dong

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

关键词 夹竹桃科, 景东山橙, 吲哚生物碱

Key words Apocynaceae, *Melodinus khasianus*, Indole alkaloids

景东山橙(*Melodinus khasianus* Hook.f.)系夹竹桃科(Apocynaceae)植物。滇南地区有分布。化学成分未见报道。我们对该植物的茎皮进行化学分析。从中分得4个吲哚生物碱, 分别鉴定为 $\Delta^{14}$ -vincanol (1), 16-epi-O-methyl- $\Delta^{14}$ -vincanol (2), 19, 20-二氢-康狄卡品(19, 20-dihydro-condylocapine (3), 阿枯米灵(Akuammiline)(4), 各生物碱的证明如下:

生物碱 1: 具有 vincanol 的特征质谱裂片离子峰。仔细研究 MS, IR,  $^1\text{H}$  NMR 发现与 $\Delta^{14}$ -vincanol (Baassou 等, 1987)相一致。

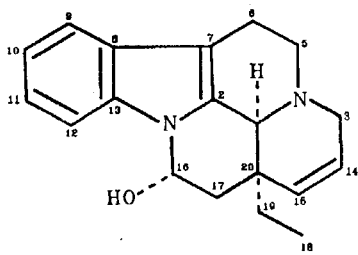
生物碱 2: 质谱低质量区具有和 $\Delta^{14}$ -vincanol(1)相似的特征裂片离子峰。而高质量区的裂片峰(包括分子离子峰)比 $\Delta^{14}$ -vincanol (1)有规律地高出 14 质量数(294+14=308, 265+14=279, 247+14=261)。所以推测与 $\Delta^{14}$ -vincanol 有差别, 可能是 1 个甲氧基(OCH<sub>3</sub>)取代了 C-16 位上的羟基(OH)。在 $^1\text{H}$  NMR 和 $^{13}\text{C}$  NMR 谱中比 $\Delta^{14}$ -vincanol 多 1 个甲氧基峰  $\delta_{\text{H}}3.45(3\text{H}, \text{s}, -\text{OCH}_3)$ ,  $\delta_{\text{C}}56.1(\text{q}, -\text{OCH}_3)$ , 另外 C-16 位的位移值  $\delta_{\text{C}}82.5(\text{d})$ 比 $\Delta^{14}$ -vincanol, C-16 位的  $\delta_{\text{C}}77.3(\text{d})$ , 低场位移 5.2 ppm, 而 C-17 位的  $\delta_{\text{C}}35.1(\text{t})$ 比 $\Delta^{14}$ -vincanol 的 C-17 位  $\delta_{\text{C}}43.7(\text{t})$ , 高场位移了 8.6 ppm。这是由于该化合物的 C-16 位上甲氧基(-OCH<sub>3</sub>)的  $\alpha$  低场位移效应和  $\beta$  高场位移效应所致。从而证实该化合物的结构应为 16-epi-O-methyl- $\Delta^{14}$ -vincanol(2)。

生物碱 3: 经光谱及理化分析数据与文献(Kump 等, 1964)对照, 鉴定为 19, 20-二氢-康狄卡品(19, 20-dihydro-condylocapine)(3)。

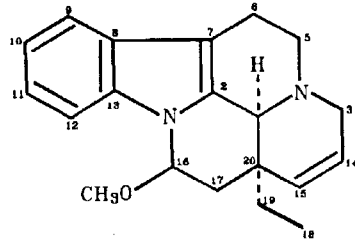
生物碱 4: 经 MS, IR,  $^1\text{H}$  NMR 谱等数据与文献(Dugan 等, 1969)比较, 发现与 akuammiline 一致。

· 1993 年云南省中医学院毕业实习生

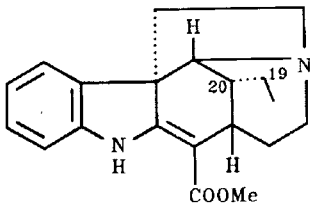
1996-01-26 收稿, 1996-04-18 修回



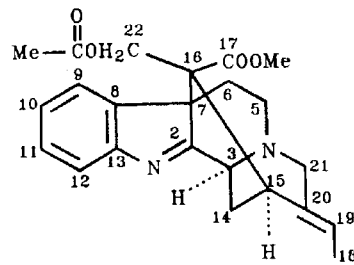
1



2



3



4

## 实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 未经校正; 旋光用 WXG-6 自动旋光仪测定; 紫外光谱用 UV-210A 型仪测定; 红外光谱用 PE-577 型分光光度计; 质谱用 Finnigan-4510 型分光光度计; 质谱用 Finnigan-4510 型质谱仪, EI-70eV 测定; 核磁共振谱 AM-400 型波谱仪, 以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标。各种层析用硅胶和硅胶 G 均为青岛海洋化工厂产品, 植物材料采自思茅地区。各项光谱数据由本所物理分析仪器组测定。

### 总碱的提取

取景东山橙茎皮粉 5 kg, 用工业酒精回流提取, 减压回收酒精, 得酒精提取物。

酒精提取物用 5% 柠檬酸捏溶, 提出生物碱, 滤清液用氯仿萃取, 氯仿萃取液用少量水洗 2 次。无水硫酸钠干燥, 减压回收氯仿, 得总碱 A (50g)。氯仿萃取后的母液用氨水碱化至 pH9。然后再用氯仿萃取, 氯仿萃取液用少量水洗。无水硫酸钠干燥, 减压回收氯仿, 得总碱 B (60 g)。

### 生物碱的分离

景东山橙的总碱 B (60 g), 经硅胶柱层析, 依次用石油醚和不同比例的石油醚-乙酸乙酯, 甲醇-乙酸乙酯洗脱, 收集流份。从石油醚-乙酸乙酯 1:1 洗脱部位, 得生物碱 1 结晶 (500 mg); 石油醚-乙酸乙酯 8:2 洗脱部位, 得生物碱 2 (白色片状结晶) (200 mg); 甲醇-乙酸乙酯 3:97 洗脱部位, 得生物碱 3 (非晶体) (2.1g)。

景东山橙总碱 A (50g), 经氧化铝柱层析, 收集乙酸乙酯-石油醚 1:1 的洗脱部分, 再经硅胶柱层析, 从甲醇-氯仿 3:97 的洗脱部分, 得到生物碱 4。

### 生物碱的鉴定

$\Delta^{14}$ -vincanol (1): 白色结晶, mp 138~141 $^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27.5} = 246^{\circ}$  ( $\text{CHCl}_3$ , c, 1.5).  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{M}^+294$ ); MS m/z: 294( $\text{M}^+$ ), 276( $\text{M}^+-18$ ), 265( $\text{M}^+-29$ ), 247( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ), 226, 219, 208, 193, 180,

169, 144, 130;  $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3310, 3010, 2930, 2860, 2850, 1650, 1580, 1450, 1310, 1270, 1030, 1010, 746;  $^1H$  NMR  $\delta$ : 0.89(3H, t,  $J=7.6Hz$ ,  $-CH_3$ ), 1.36(2H, m,  $-CH_2-Me$ ), 5.1(1H, br.s 烯氢), 5.36(1H, m, 烯氢), 7.13(2H, m, 芳氢), 7.44(1H, dd,  $J=2.0Hz$ ,  $J=6.5Hz$ , 芳氢), 7.72(1H, dd,  $J=2.0Hz$ ,  $J=6.5Hz$ , 芳氢)。  $^{13}C$  NMR( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 133.3(s, C-2), 42.4(t, C-3), 49.4(t, C-5), 16.6(t, C-6), 105.3(s, C-7), 128.8(s, C-8), 117.9(d, C-9), 119.9(d, C-10), 121.1(d, C-11), 112.5(d, C-12), 136.9(s, C-13), 126.8(d, C-14), 126.8(d, C-15), 77.3(d, C-16), 43.7(t, C-17), 8.3(q, C-18), 33.3(t, C-19), 38.6(s, C-20), 56.9(d, C-21)。

16-epi-O-methyl- $\Delta^{14}$ -vincanol (2): 白色片状结晶,  $[\alpha]_D^{27.7} = +103^\circ$  ( $CHCl_3$ , c, 0.45)  $C_{20}H_{24}N_2O$  ( $M^+308$ ); MS m/z: 308( $M^+$ ), 293, 279, 261, 247, 232, 219, 208, 193, 180, 144, 130;  $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3010, 2980, 2840, 1650, 1610, 1590, 1450, 1310, 1280, 1060, 740;  $^1H$  NMR  $\delta$ : 1.01(3H, t,  $J=7.5Hz$ ,  $-CH_3$ ), 1.89(2H, m,  $-CH_2-Me$ ), 3.45(3H, s,  $-OCH_3$ ), 5.40(1H, m, 烯氢), 5.60(1H, d,  $J=10Hz$ , 烯氢), 7.10(2H, m, 芳氢), 7.25(1H, br.d  $J=7.7Hz$ , 芳氢), 7.43(1H, br.d,  $J=7.6Hz$ , 芳氢)。  $^{13}C$  NMR( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 131.8(s, C-2), 43.9(t, C-3), 50.5(t, C-5), 16.6(t, C-6), 105.6(s, C-7), 128.9(s, C-8), 118.1(d, C-9), 120.0(d, C-10), 121.1(d, C-11), 110.4(d, C-12), 135.6(s, C-13), 123.3(d, C-14), 129.3(d, C-15), 82.5(d, C-16), 35.1(t, C-17), 8.5(q, C-18), 34.8(t, C-19), 36.1(s, C-20), 57.5(d, C-21), 56.1(q,  $-OCH_3$ )。

19, 20-二氢-康狄卡品 (3):  $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3370, 3340, 2960, 2930, 2880, 1670, 1600, 1470, 1460, 1430, 1230, 1150, 1100, 740; MS m/z: 324( $M^+$ ), 309( $M^+-15$ ), 293( $M^+-31$ ), 281( $M^+-43$ ), 267( $M^+-57$ ), 265( $M^+-COOCH_3$ ), 253, 240, 229, 222, 197, 180, 167, 154, 140, 122, 118, 95;  $^1H$  NMR  $\delta$ : 0.62(3H, t,  $J=7.0Hz$ ,  $-CH_3$ ), 1.73(2H, m,  $-CH_2-Me$ ), 3.68(3H, s,  $COOCH_3$ ), 6.72-7.32(4H, m, 芳氢), 8.80(1H, s,  $-NH$ )。

阿枯米灵 (akuammiline)(4):  $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 2980, 2940, 2860, 1745, 1730, 1620, 1590, 1450, 1380, 1360, 1230, 1110, 770, 750; MS m/z: 394( $M^+$ ), 379, 366, 335, 321, 292, 275, 261, 249, 225, 194, 180, 168, 121;  $^1H$  NMR  $\delta$ : 1.55(3H, s,  $-OCOCH_3$ ), 1.62(3H, d,  $J=7Hz$ ,  $18-CH_3$ ), 3.11(1H, d,  $J=17Hz$ ,  $21-H_B$ ), 3.74(3H, s,  $-COOCH_3$ ), 4.06(1H, d,  $J=17Hz$ ,  $21-H_A$ ), 4.58(1H, d,  $J=4.5Hz$ ,  $3-H$ ), 5.46(1H, d,  $J=7Hz$ ,  $19-H$ ), 7.1-7.3(2H, m, 芳氢), 7.55-7.61(2H, m, 芳氢)。

## 参考文献

- Baassou S, Mehri H, Plat M, 1987. Alcaloides de *Melodinus celastroides*. isolement de quatre alcaloides nouveaux. *Ann Pharmaceutiques Francaise*, 45(1): 49~56
- Dugan J J, Hesse M, Renner U *et al*, 1969. Indolalkaloide aus *conopharygia durissima* stapf. *Helv Chem Acta*, 52(3): 701~707
- Kump W G, Patel M B, Rowson *et al*, 1964. Indolalkaloide aus den blatten von *Pleiocarpa pycnantha* (K. Schum) Stapf var. *tubicina* (Staf). *Helv Chem Acta*, 47: 1497~1503