

景东山橙茎皮中的喹啉山橙碱

李朝明 郑惠兰* 吴曙光 孙汉董

(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)

(* 中国科学院昆明植物研究所西双版纳热带植物园, 云南勐腊 666303)

QUINOLINIC MELODINUS ALKALOIDS FROM STEM BARK MELODINUS KHASIANUS

LI Chao-Ming, ZHENG Hui-Lan*, WU Shu-Guang, SUN Han-Dong

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

(* Xishuangbanna Tropical Botanic Garden, Kunming Institute of Botany,

Chinese Academy of Sciences, Yunnan Mengla 666303)

关键词 夹竹桃科, 景东山橙, 喹啉山橙碱

Key words Apocynaceae, *Melodinus khasianus*, Quinolinic melodius alkaloids

景东山橙(*Melodinus khasianus* Hook. f.)系夹竹桃科植物, 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。从中得到4个已知的喹啉山橙碱。斯坎定(scandine)(1), 10-羟基-斯坎定(10-hydroxy-scandine)(2), 门洛新碱(meloscine)(3), 门洛斯克刀尼(meloscandonine)(4)。

斯坎定(scandine)(1): 白色针状结晶, mp 192°C; 质谱测得分子量为 350; $C_{21}H_{22}N_2O_3$, $IR_{\nu_{\max}^{KBr}}cm^{-1}$: 1740(酯 C=O), 1660(C=O), 1590, 1H NMR 谱显示有 1 个甲氧基 δ 3.52(3H, s, -OCH₃), 2 个烯质子 δ 4.71(1H, d, J=17.6Hz), 4.89(1H, d, J=10Hz), 3 个烯质子 δ 5.58(3H, m), 4 个芳香质子 δ 6.79(1H, d, J=8Hz), 7.34(1H, d, J=8Hz), 7.01(1H, t, J=7.6Hz), 7.10(1H, t, J=7.6Hz), 和 1 个 NH 质子 δ 10.05(1H, s); 结合 ^{13}C NMR 分析(表 1)并与文献 [1,2] 比较被鉴定为斯坎定(scandine)(1)。

10-羟基-斯坎定(10-hydroxy-scandine)(2): 白色针晶, mp 180°C, $C_{21}H_{22}N_2O_4$ (M⁺366)。比较化合物 2(MS m/z, 366(M⁺, 351, 338, 307, 279, 246, 134, 120)和化合物 1(MS m/z, 350(M⁺, 335, 322, 291, 263, 230, 134, 120)的主要质谱裂片, 发现两个化合物具有相同的特征裂片, 高质量区裂片, 化合物 2 比化合物 1 有规律地高出 16 个质量单位, 提示这两个化合物具有要同的骨架, 化合物 2 比化合物可能多 1 个氧。另外化合物 2 的 IR 谱显示有很强的羟基峰 (3200), 说明化合物 2 比 1 多出这个氧可能是以羟基的形式存在, 结合 1H NMR 和 ^{13}C NMR 分析(表 1)与文献 [3]比较, 化合物 2 被鉴定为 10-羟基-斯坎定(10-hydroxy-scandine)(2)。

门洛新碱(meloscine)(3): 白色结晶。mp 178—181°C, $C_{19}H_{20}H_2O$ (M⁺292); MS m/z: 292(M⁺), 277, 264, 249, 236, 221, 210, 199, 172, 159, 154, 144, 134, 120, 105, 结合 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱分析(表 1), 与文献 [1, 4]比较被鉴定为门洛新碱。

门洛斯克刀尼(meloscandonine)(4): $C_{20}H_{20}N_2O_2$ (M⁺320), $IR_{\nu_{\max}^{KBr}}cm^{-1}$: 3480, 3240, 1740, 1680, 1605,

^{13}C NMR 谱示有 1 个甲基 $\delta 0.91(3\text{H}, \text{d}, J=7\text{Hz}, 18\text{-CH}_3)$, 2 个烯质子 $\delta 5.80\text{--}6.00(2\text{H}, \text{m})$, 4 个芳香质子 $\delta 6.80\text{--}7.30(4\text{H}, \text{m}, \text{Ar-H})$, 结合 ^{13}C NMR 谱分析(表 1), 与文献[1,5]比较被鉴定为门洛斯卡刀尼。

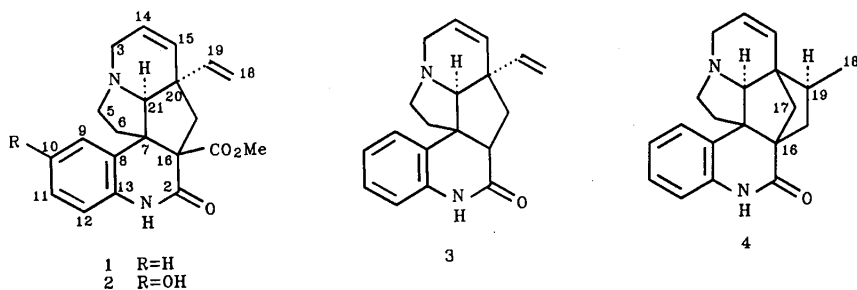


表 1 化合物 1, 2, 3, 和 4 的 ^{13}C NMR 化学位移值

Table 1 ^{13}C NMR data of 1, 2, 3 and 4(CDCl_3)

| C | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----|----------|----------|----------|----------|
| 2 | 170.4(s) | 170.3(s) | 172.5(s) | 168.4(s) |
| 3 | 47.6(t) | 46.2(t) | 46.6(t) | 42.7(t) |
| 5 | 53.2(t) | 52.7(t) | 52.9(t) | 54.9(t) |
| 6 | 39.8(t) | 35.6(t) | 43.4(t) | 38.3(t) |
| 7 | 57.8(s) | 58.9(s) | 56.8(s) | 54.8(s) |
| 8 | 128.7(s) | 127.2(s) | 127.5(s) | 130.5(s) |
| 9 | 126.8(d) | 114.6(d) | 127.6(d) | 123.9(d) |
| 10 | 123.5(d) | 152.8(s) | 123.8(d) | 123.8(d) |
| 11 | 127.4(d) | 114.6(d) | 127.6(d) | 128.4(d) |
| 12 | 115.7(d) | 116.3(d) | 115.6(d) | 116.1(d) |
| 13 | 134.4(s) | 128.9(s) | 135.2(s) | 136.5(s) |
| 14 | 122.9(d) | 121.8(d) | 126.4(d) | 124.3(d) |
| 15 | 131.4(d) | 132.7(d) | 134.2(d) | 127.9(d) |
| 16 | 63.6(s) | 62.1(s) | 50.7(d) | 67.9(s) |
| 17 | 44.1(t) | 43.7(t) | 41.4(t) | 36.1(t) |
| 18 | 114.4(t) | 113.0(t) | 112.5(t) | 11.1(q) |
| 19 | 142.2(d) | 143.0(d) | 143.1(d) | 50.9(d) |
| 20 | 46.5(s) | 44.5(s) | 47.9(s) | 45.6(s) |
| 21 | 83.7(d) | 81.9(d) | 82.3(d) | 70.3(d) |
| C=O | 169.8(s) | 168.3(s) | | 209.5(s) |
| Me | 52.4(q) | 52.8(q) | | |

实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 未经校正; 紫外光谱用 UV-210A 型仪测定; 红外光谱用 PE-577 型分光光度计; 核磁用 AM-400 型波谱仪, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 质谱用 Finnigan-400 型质谱仪, EI-70eV 测定。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。

取景东山橙茎皮 5kg, 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 A 部分 (50g)。氯仿萃取后的水母液用氨水碱化至 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 (60g)。

B 部分 (60g) 经硅胶层析, 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, 进行梯度洗脱, 收集流份。第一流份 (乙酸乙酯-石油醚 3:7) 得化合物 1 (结晶 7.8g)。第四流份 (乙酸乙酯-石油醚 7:3) 得化合物 2 (结晶 2.5g)。母液部分再经硅胶柱层析, 用乙酸乙酯洗脱, 得化合物 4 (非晶体, 300mg)。A 部分 (50g) 经氧化铝柱层析, 依次用石油醚, 石油醚-乙酸乙酯洗脱, 收集流份。第二流份 (乙酸乙酯-石油醚 1:1, 7:3), 再经硅胶柱层析, No.2 (丙酮-石油醚 3:7) 得化合物 3 (结晶 50mg)。

斯坎定(scandine)(1): 白色针状结晶, mp 192°C; $C_{21}H_{22}N_2O_3(M^+350)$: $IR_{\nu_{\max}^{KBr}}cm^{-1}$: 3300, 3190, 3050, 2980, 2900, 2780, 1740(酯 C=O), 1660(C=O), 1590, 1380, 1230, 920, 760. MS(m/z): 350(M^+), 335, 322, 291, 275, 263, 249, 230, 222, 208, 199, 191, 185, 170, 159, 154, 143, 134, 130, 120, 115, 105, 91, 82, 71.

10-羟基-斯坎定(10-hydroxy-scandine)(2): 白色结晶, mp 180°C, $C_{21}H_{22}N_2O_4(M^+360)$; $IR_{\nu_{\max}^{KBr}}cm^{-1}$: 3600, 3200, 2970, 2890, 1740, 1720, 1640, 1610, 1510, 1480, 1410, 1220, 920, 820, 730; $UV_{\lambda_{\max}^{EtOH}}nm(\log\epsilon)$: 268(3.85) 308(3.42); 1H NMR δ : 2.80(1H, d, $J=13.6Hz$, 3- H_A), 3.01(1H, d, $J=13.6Hz$, 3- H_B), 3.50(3H, s, -OCH₃), 4.85(1H, d, $J=10Hz$, 烯质子), 5.03(1H, d, $J=17.0Hz$, 烯质子), 5.6—5.8(3H, m, 烯质子), 6.30(1H, d, $J=8Hz$, Ar-H), 6.50(1H, d, $J=8Hz$, Ar-H), 6.90(1H, s, Ar-H), 9.16(1H, s, -NH)。

门洛新碱(meloscine)(3): 白色结晶。mp 178—181°C, $C_{19}H_{20}H_2O(M^+292)$; 1H NMR δ : 3.20(2H, m, 8-H), 3.50(1H, s, 19-H), 4.70(1H, d, $J=10.5Hz$, 21- H_B), 4.90(1H, d, $J=17Hz$, 21- H_A), 5.50(1H, m, 20-H), 5.75(1H, m, 6-H), 6.05(1H, m, 7-H), 6.80—7.40(4H, m, Ar-H), 9.51(1H, s, -NH)。

门洛斯坎刀尼(meloscandonine)(4): (非晶体) $C_{20}H_{20}N_2O_2(M^+320)$. MS(m/e): 320(M^+), 305, 291, 277, 263, 249, 235, 222, 199, 185, 159, 143, 130, 121, 107.

参 考 文 献

- [1] Daudon Michel, Mehri M. Hachem, Plat Michel M. *et al. J Org Chem*, 1975, 40(19): 2838—2839.
- [2] 李朝明, 吴曙光, 陶国达等. 思茅山橙化学成分的研究. 中草药, 1987, (2): 4—5.
- [3] Zhou Y L, Ye J H, Li Z M *et al.* Study on the Alkaloids of *Melodinus tenuicaudatus*. *Planta Medica*, 1988, 54(4): 315—317.
- [4] Bernauer Karl, Englert G, Vetter W *et al.* Die konstitution der melodinus-Alkaloide (+)-Meloscin, (+)-epimeloscin und (+)-scandin. *Helv Chim Acta*, 1969, 52(7): 1886—1905.
- [5] Plat M, Hachem-Mehri M, Kich M *et al.* Structure et stereochemie de la Meloscandonine, Alcaloide du *Melodinus scandens* Forst. *Tetrahedron Letters*, 1970, 39: 3395—3398.