

牛耳枫果实中的生物碱成分

叶海亚² 聂晶磊¹ 陈昌祥¹ 郝小江^{1*}

(¹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)

(²新疆师范大学化学系, 乌鲁木齐 830000)

Q949.753.6

THE ALKALOIDS OF THE FRUITS OF DAPHNIPHYLLUM CALYCINUM

YE Hai-Ya², NIE Jing-Lei¹, CHEN Chang-Xiang¹, HAO Xiao-Jiang^{1*}

(¹Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

(²Department of Chemistry, Xinjiang Normal University, Wulumuqi 830000)

关键词 虎皮楠科, 牛耳枫, 生物碱

果实; 化学成分

Key words *Daphniphyllaceae*, *Daphniphyllum calycinum*, Alkaloids

牛耳枫 (*Daphniphyllum calycinum* Benth.)为虎皮楠科(Daphniphyllaceae)虎皮楠属植物, 原产于我国华南地区, 中科院西双版纳热带植物园有栽培, 我们曾报道从栽培的植物果实中分离鉴定了3个生物碱(郝小江等, 1993)。由于民间用其治疗哮喘(Yamamura等, 1975)。为探讨其有效成分及研究其抗PAF活性的可能性, 我们最近又对果实中的生物碱成分作了深入研究, 现将结果报告如下。

分析样品于1995年11月采自西双版纳热带植物园, 经晒干粉碎后得粉末5kg, 以乙醇室温提取得浸膏534g, 用3%盐酸水溶液溶解后, 以石油醚-苯脱脂; 酸水溶液以氨水碱化后, 氯仿萃取, 得总碱13g。总碱经硅胶柱层析(苯-氯仿-二乙胺洗脱), 所得各组分再经硅胶H减压短柱层析(不同比例的石油醚-乙酸乙酯-二乙胺洗脱), 分别得到生物碱A(54mg)、B(200mg)、C(65mg)和D(30mg)。

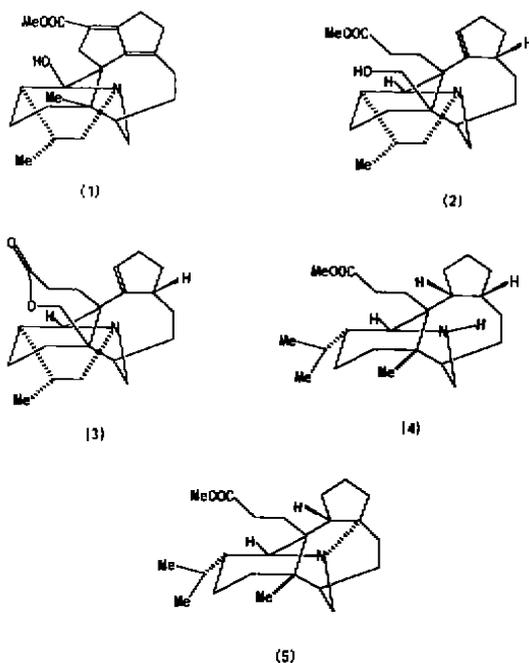
经波谱及其它物理常数鉴定, 其中生物碱A及B分别为牛耳枫碱A(calycinine a)(1)及zwitterionic alkaloid(2)(郝小江等, 1993), 生物碱C及D分别为daphnilactone-B(3)(Yamamura等, 1975)及secodaphni-phylline(4)(Yamamura等, 1975), 由于该类生物碱的核磁共振碳谱未进行过指定, 现将C及D的结构解析如下:

生物碱C: C₂₂H₃₁NO₂, 无色针晶(乙醚-氯仿), mp: 95~96℃(文献值: 92~94℃); MS(m/e): 341(M⁺, 100), 326(25), 313(35), 285(30), 270(40), 258(45); 红外光谱(涂膜): 3035, 1730, 1660 cm⁻¹; ¹H NMR(CDCl₃): δ5.66(1H, d, J=1.6Hz), 4.74, 3.65(2H, AB, J=12.8Hz), 1.00(3H, d, J=6.9Hz); ¹³C NMR(CDCl₃): δ15.2(CH₃); 21.2, 25.6, 30.0, 30.6, 31.3, 32.0, 32.3, 33.1, 33.9, 59.7, 64.7, 74.2(CH₂); 38.2, 38.3, 43.5, 50.1, 74.0, 127.7(CH); 38.7, 43.8, 153.7, 175.6(C)。

生物碱C具有22个碳, 仅有一个呈双峰的甲基; 其氢谱中δ3.65, 4.74的AB系统两组峰为典型的daphnilactone类生物碱中内酯环连氧的亚甲基(与一季碳相接)信号; δ5.66为10位氢的信号(与11

*通讯联系人 Author for correspondence

1996-05-13 收稿, 1996-06-05 修回



位氢有丙烯型偶合); 质谱中 m/e 285 为内酯开环后失去 $\text{CH}_2=\text{CH}_2=\text{CO}$ 的碎片, 亦证明了内酯的存在. 其碳谱中 δ 127.7 和 153.7 为 9 位烯键的碳信号, 175.6 为内酯羰基信号, 74.2 为内酯连氧的亚甲基信号, 59.7, 64.7, 74.0 分别为与氮相连的两个亚甲基和一个次甲基信号. 根据上述分析并结合文献查阅, 该化合物推论为 daphnilactone-B, 其结构式为 (3); 该化合物经碱水溶液水解, 与 zwiberionic alkaloid(2) 为同一物, 故证实了该结构.

生物碱 D: $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NO}_2$, 无色针晶 (正己烷-乙醚), mp: 82~84°C; MS (m/e): 359 (M^+ , 100), 344 (30), 328 (30), 316 (40), 300 (10), 286 (80), 272 (35); IR (涂膜): 1705, 1260 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3): δ 3.64 (3H, s), 2.93(1H, br. s), 2.51(1H, d, $J=4.5\text{Hz}$), 2.36, 2.22(各 1H, oct, $J=4.7, 12.3, 3.0\text{Hz}$), 1.86(1H, t, $J=5.2\text{Hz}$), 0.86 (6H, d, $J=6.8\text{Hz}$), 0.76(3H, s); ^{13}C NMR(CDCl_3): δ 21.0, 21.4,

51.5(CH_3); 20.8, 22.7, 26.8, 28.0, 29.6, 30.2, 36.3, 39.1, 39.8(CH_2); 28.8, 43.0, 47.9, 48.6, 51.5, 53.2, 60.1(CH); 36.9, 50.6, 174.7 (C) .

生物碱 D 的特征是具有异丙基 (δ_{H} 0.86; δ_{C} 21.0, 21.0), 为 daphniphylline 类生物碱的典型取代基; δ_{H} 3.64, δ_{C} 51.5, 174.7 的信号表明分子中存在甲酯基; 质谱中 m/e 300, 286, 272 的碎片是该类生物碱失去 COOMe , CH_2COOMe 以及 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$ 侧链后母核的离子峰, 其质荷比与 methyl homosecodaphniphylline(4)和 methyl homodaphniphyllate(5)相同. 生物碱 D 的碳谱数据表明, 其仲碳的 δ 值低于 40 ppm, 故不符合 methyl homodaphniphyllate 的骨架特征 (氮原子与一个仲碳相连), 由于 D 的氮原子与两个 CH 相连 (δ 53.2, 60.1), 故应为 secodaphniphylline 的骨架, 其核磁共振氢谱中 δ 2.93 (1H, br. s) 及 2.51 (1H, d, $J=4.5\text{Hz}$) 亦符合与氮相连的两个 CH 的偶合情况, 经与文献中合成的 dl-methyl homosecodaphniphylline 的碳谱数据(Heathcock 等, 1992)对照基本一致, 故生物碱 D 的结构式应为 (4). 经抗 PAF 活性的初筛, 生物碱 (1) 和 (3) 显示了较强的体外抗 PAF 活性, 而 (2) 及 (4) 未显示出明显的活性.

致谢 承蒙昆明医学院新药重点实验室陈植和教授帮助进行抗 PAF 活性实验, 本室仪器组做各种波谱数据.

参考文献

- 郝小江, 周俊, 野出学等, 1993. 牛耳枫中的新生物碱—牛耳枫碱A. 云南植物研究, 15(2): 205~207
- Yamamura S, Hirata Y, 1975. The Daphniphyllum Alkaloids. In: Monske R H F (ed.), The Alkaloids, Vol. XII, New York, Academia Press, 41
- Heathcock C H, Hansen M M, Ruggeri R B, et al. 1992. Daphniphyllum alkaloids. II. Biomimetic total synthesis of methyl homosecodaphniphyllate, development of the tetracyclization reaction. *J Org Chem*, 57: 2544