

## 牛耳枫果实中的生物碱成分

叶海亚<sup>2</sup> 聂晶磊<sup>1</sup> 陈昌祥<sup>1</sup> 郝小江<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>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)

(<sup>2</sup>新疆师范大学化学系, 乌鲁木齐 830000)

## THE ALKALOIDS OF THE FRUITS OF DAPHNIPHYLLUM CALYCINUM

YE Hai-Ya<sup>2</sup>, NIE Jing-Lei<sup>1</sup>, CHEN Chang-Xiang<sup>1</sup>, HAO Xiao-Jiang<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

(<sup>2</sup>Department of Chemistry, Xinjiang Normal University, Wulumuqi 830000)

关键词 虎皮楠科, 牛耳枫, 生物碱

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)。

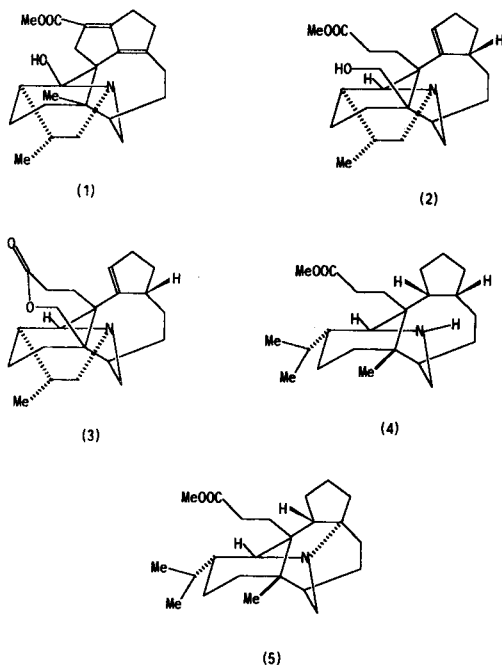
经波谱及其它物理常数鉴定, 其中生物碱A及B分别为牛耳枫碱A(calycinine a)(1)及zweiherionic alkaloid(2)(郝小江等, 1993), 生物碱C及D分别为daphnilactone-B(3)(Yamamura等, 1975)及secodaphni-phylline(4)(Yamamura等, 1975), 由于该类生物碱的核磁共振碳谱未进行过指定, 现将C及D的结构解析如下:

生物碱C:  $C_{22}H_{31}NO_2$ , 无色针晶(乙醚-氯仿), mp: 95~96°C(文献值: 92~94°C); 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( $CDCl_3$ ):  $\delta$ 5.66 (1H, d,  $J=1.6Hz$ ), 4.74, 3.65 (2H, AB,  $J=12.8Hz$ ), 1.00 (3H, d,  $J=6.9Hz$ );  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ 15.2 ( $CH_3$ ); 21.2, 25.6, 30.0, 30.6, 31.3, 32.0, 32.3, 33.1, 33.9, 59.7, 64.7, 74.2 ( $CH_2$ ); 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 $\delta$ 3.65, 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;  $\delta$ 5.66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



51.5(CH<sub>3</sub>); 20.8, 22.7, 26.8, 28.0, 29.6, 30.2, 36.3, 39.1, 39.8(CH<sub>2</sub>); 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 ( $\delta_{\text{H}}0.86$ ;  $\delta_{\text{C}}21.0$ , 21.0), 为 daphniphylline 类生物碱的典型取代基;  $\delta_{\text{H}}3.64$ ,  $\delta_{\text{C}}51.5$ , 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<sub>2</sub>COOMe 以及 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>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  $\delta$  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 ( $\delta_{\text{C}}53.2$ , 60.1), 故应为 secodaphniphylline 的骨架, 其核磁共振氢谱中  $\delta 2.93$  (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. 11. Biomimetic total synthesis of methyl homosecodaphniphyllate, development of the tetracyclization reaction. *J Org Chem*, 57: 2544

位氢有丙烯型偶合); 质谱中  $m/e$  285 为内酯开环后失去 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>=CO 的碎片, 亦证明了内酯的存在。其碳谱中  $\delta 127.7$  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 zwiherionic alkaloid(2) 为同一物, 故证实了该结构。

生物碱 D: C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>2</sub>, 无色针晶 (正己烷-乙醚), mp: 82~84°C; MS ( $m/e$ ): 359 (M<sup>+</sup>, 100), 344 (30), 328 (30), 316 (40), 300 (10), 286 (80), 272 (35); IR(涂膜): 1705, 1260 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta 3.64$  (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); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta 21.0, 21.0, 21.4,$