

云南蕊木中一新生物碱

李宝强^{1*}, 宋启示²¹温州市工业科学研究院, 温州 325028 ²中国科学院西双版纳热带植物园, 昆明 650223

摘要: 从云南蕊木 (*Kopsia officinalis* Tsiang) 枝叶中分离得到一吲哚生物碱类化合物, 经理化性质和波谱数据分析鉴定为 5-羧基蕊木碱甲 (methyl 5-oxo-chanofruticosinate), 该化合物为一新化合物。

关键词: 云南蕊木; 吲哚生物碱; 5-羧基蕊木碱甲

中图分类号: R 284.2; Q 946.91

文献标识码: A

A New Alkaloid from *Kopsia officinalis*LI Bao-qiang^{1, 2*}, SONG Qi-shi²¹Wenzhou Institute of Industry and Science Research, Wenzhou 325028, China²Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, CAS, Kunming 650223, China

Abstract A new compound was isolated from the leave and twigs of *Kopsia officinalis*. Through the chemical and physical and spectroscopy data analysis, it was determined as methyl 5-oxo-chanofruticosinate, which was a new indole alkaloid compound.

Key words *Kopsia officinalis*; indole alkaloid; methyl 5-oxo-chanofruticosinate

云南蕊木 (*Kopsia officinalis*) 属夹竹桃科 (Apocynaceae) 植物, 为乔木, 主要分布于云南景洪、勐腊等海拔 500~800 m 的山地疏林或山坡路旁。长期以来一直被傣族人民作为民族药使用, 果、叶具有清热消炎、舒筋活络的作用, 主要用于咽喉炎、扁桃体炎、风湿骨痛、四肢麻木; 根和树皮则用于水肿^[1]。前人对其研究主要集中在根和叶的生物碱类成分上, 并发现了一些有生物活性的生物碱^[2-5], 在此基础上, 我们对其枝叶的化学成分进行深入研究, 从中分离鉴定了 1 个新的吲哚生物碱, 即化合物 1: 5-羧基蕊木碱甲 (methyl 5-oxo-chanofruticosinate)。

1 仪器与材料

XTRC_1 显微熔点仪 (温度计未校正); Bruker AM-400 DRX-500 核磁共振仪, 内标为 TMS; Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪, VG AutoSpec 3000 型有机磁质谱仪。柱层析硅胶 (200~300 目)、薄层硅胶板 (50 mm × 100 mm) 均为青岛海洋化工厂生产。

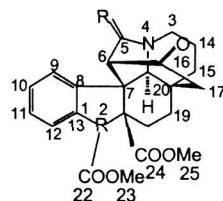
云南蕊木 (*Kopsia officinalis* Tsiang) 枝叶采自西双版纳热带植物园, 由陶国达教授鉴定。

2 提取与分离

采来的枝叶经过晾干, 粉碎。用 85% 乙醇加热

回流浸提 12 h, 提取三次得浸提物, 蒸干溶剂, 用蒸馏水制成悬浮液。依次用石油醚-氯仿-正丁醇萃取, 氯仿部分反复上柱洗脱得到化合物 1 (61 mg)。经理化性质和波谱学数据分析鉴定该化合物为 5-羧基蕊木碱甲 (methyl 5-oxo-chanofruticosinate)。

3 结构鉴定



R=H₂ 蕊木碱甲 methyl chanofruticosinate

R=O 5-羧基蕊木碱甲 methyl 5-oxo-chanofruticosinate

图 1 已知物蕊木碱甲和化合物 1 的结构

Fig 1 Structure of methyl chanofruticosinate and compound 1

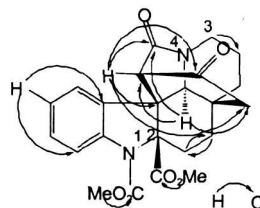


图 2 化合物 1 的 HMBC 远程相关

Fig 2 HMBC of compound 1

收稿日期: 2008-11-14

接受日期: 2008-12-16

基金项目: 中国科学院知识创新基地基金 (110303K)

* 通讯作者 Tel 86-577-88528219; E-mail lbq@xtbg.ac.cn

化合物 **1** 白色针状结晶, mp 256~ 257 °C (氯仿), $[\alpha]_D^{24} + 1.2^\circ$ (c 0.272, CHCl₃); UV $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ nm: 242, 281; R_D^{KBr} cm⁻¹: 3437, 1735, 1722, 1705, 1596; ¹H、¹³C NMR 数据见表 1, HR-FAB-MS m/z : 425, 1700 [M + H]⁺ (calcd for C₂₃H₂₅N₂O₆ 425.1712); EIMS m/z (rel int): 163 (100), 191 (15), 306 (5), 365 (46), 366 (10), 424 (5). ¹³C NMR 数据 (表 1)显示 23 个碳 (两个甲基, 6 个亚甲基, 6 个次甲基, 9 个季碳), 与高分辨质谱给出的分子式相符合. ¹H NMR 数据 (表 1)显示吲哚片断的特征吸收 δ 7.75 (d, J = 8.2, H-C (9)), 6.97 (t, J = 7.5, H-C (10)), 7.28 (t, J = 8.2, H-C (11)), 7.04 (d, J = 7.9, H-C (12)), 该特征吸收与已知化合物蕊木碱甲 (methyl chanofrutosinate) 的特征吸收极其相

似. 通过与已知化合物蕊木碱甲 (methyl chanofrutosinate) 的 ¹H、¹³C NMR 对比^[6], 发现化合物 **1** 比已知化合物的 ¹³C NMR 多了一个 δ 167.92 的季碳, 而少了一个 δ 52.60 的亚甲基碳, 其它碳的化学位移相差不大. 我们初步判断可能为已知化合物蕊木碱甲的 5 号亚甲基被羰基取代所致, 考虑到 C=O 在环内与 N 相连, 其化学位移向高场移动应该不多, 与 δ 167.92 化学位移较为一致. 用 HMBC 数据考查 H-C 相关性, 发现 H-6 与 δ 167.92 有较强相关, H-21 与 δ 167.92 也有弱相关, 说明该 δ 167.92 羰基确实与 6 号碳相连, 其 HMBC 主要相关性见图 2, 最终化合物 **1** 的结构定为 5-羰基蕊木碱甲 (methyl 5-oxo- chanofrutosinate), 图 1.

表 1 化合物 **1** 的 ¹³C 和 ¹H NMR 数据
Table 1 ¹³C and ¹H NMR data of compound **1**

Position	δ_C	δ_H (J_{Hz})	Position	δ_C	δ_H (J_{Hz})
2	74.5	—	15	33.98	1.47–1.54 (m)
3	40.36	2.82 (dt, J = 4.6, 12.9) 4.11 (dd, J = 6.3, 13.5)	16	198.84	—
5	167.92	—	17	42.79	2.27 (d, J = 19.1)
6	64.26	3.32 (s)			2.71 (d, J = 19.1)
7	53.73	—	18	23.44	2.31–2.39 (m)
8	130.56	—			3.2 (d, J = 16.6)
9	115.34	7.75 (d, J = 8.2)	19	32.93	1.56–1.64 (m)
10	123.27	6.97 (t, J = 7.5)	20	36.23	—
11	129.38	7.28 (t, J = 8.2)	21	68.77	2.95 (s)
12	122.91	7.04 (d, J = 7.9)	22	154.63	—
13	141.63	—	23	53.07	3.91 (s)
14	19.51	1.56–1.64 (m) 1.92–2.05 (m)	24	170.09	—
			25	52.69	3.59 (s)

参考文献

1 Zhu ZY (朱兆云). Illustrated Handbook for Medicinal Materials from Nature in Yunnan (云南天然药物图鉴). Kunming Yunnan Science and Technology Press, 2004: 84.
2 Feng XZ, Kan C, et al. Alkaloids indoliquiesmonomers de *Kopsia officinalis* *Planta Medica*, 1983; 48: 280-282.
3 Feng XZ, Kan C, Husson HP, et al. Kopsofine A new dimeric indole alkaloid of plemutine type from *Kopsia officinalis*

Journal of Natural Products, 1984; 47: 117-122.
4 Chen WS, Li SH, et al. Drei indolin-alkaloide aus *Kopsia officinalis* Tsiang. *Liebigs Annalen der Chemie*, 1981: 1886-1892.
5 Zhou H, He HP, Kong NC, et al. Three new indole alkaloids from the leaves of *Kopsia officinalis*. *Helvetica Chimica Acta*, 2006; 89: 515-519.
6 Kan TS, Tan PS, et al. Methyl chanofrutosinates from leaves of *Kopsia arborea*. *Phytochemistry*, 1993: 489-491.