化学学报 ACTA CHIMICA SINICA 1989, 47, 1076—1079

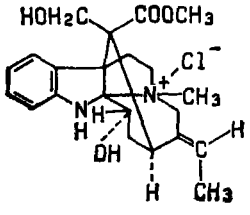
Deformyl Corymine 类型的四个吲哚生物碱 ^{13}C NMR 的研究

贺 湘* 李朝明** 周韵丽

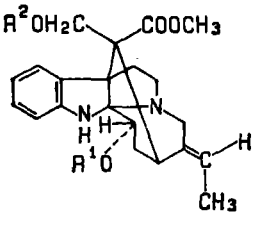
(中国科学院上海药物研究所，上海)

本文报道了四个 deformyl corymine 的吲哚生物碱的 ^{13}C 谱的归属，对一些取代基效应进行了讨论；并应用了 C—H COSY 及选择去偶技术，指认 ^{13}C 信号。

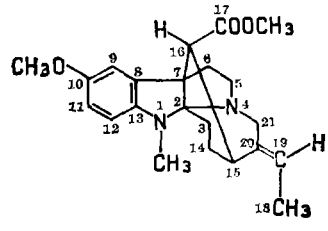
利用碳谱，前人已对许多吲哚生物碱进行了深入的研究[1]，包括一些取代基效应及特征峰的指认。从药用植物小台灯（学名 Winchia calophylla A. DC）中分得的吲哚类 W-4, W-10, W-12, W-27 生物碱[2]；通过各种光谱分析和化学转化，W-4 和 W-27 分别检定是 echitamine 和 demethylechitamine；W-10 和 W-12 为新生物碱，它们的结构分别定为 22-acetyl-Nb-demethyl-echitamine 和 22-acetyl-3-*o*-methyl-Nb-demethyl-echitamine. vincorine（简称 V）的骨架与 W-4, W-10, W-12, W-27的吲哚生物碱类同，且其 ^{13}C 谱线已归属[1,3]，故以 V 作为模型化合物，并从中寻找一些规律，为以后同类生物碱的结构测定提供一些参考.



W—4



	R^1	R^2
W—10	H	Ac
W—12	CH_3	Ac
W—27	H	H



Vincorine

实 验

^{13}C 信号的指认主要根据宽带去偶、DEPT、与模型化合物的碳谱比较、C—H COSY[4] 及选择去偶[5]等结果. 除 W-27 因样品量少，在 AM-400 上测试外，其余样品均在 AC-100 上测试. ^{13}C NMR 共振频率为 25.13 MHz，实验条件：Bruker AC 100 用谱宽为 6400 Hz，数据点为 16 K，90° 脉宽为 8 μs，采样脉冲 45°，脉冲重复时间 1 s. Bruker AM 400 用谱宽为 20, 000 Hz，数据点为 32 K，90° 脉宽为 7.5 μs，采样脉冲 45°，脉冲重复时间 1s. C—H COSY 谱条件，用 Bruker AM 400，90° 脉宽 11 μs，采用正交检测方式. F_2 维谱宽 17241.38 Hz，数据点 2 K，数字分辨率为 16.83 Hz/点；F_1 维谱宽 1515.15 Hz，数据点 128 W，FT 时充另到 512 W，数字分辨率为 5.92 Hz/点，两维的窗函数均采用位移的 Sine-bell.

1987 年 10 月 20 日收到. ** 中国科学院昆明植物所西双版纳热带植物园.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1 Vincorine, W-4, W-27, W-10 和 W-12 的 ^{13}C NMR 归属

碳 位	Vincorine	W-4	W-27	W-10	W-12
2-C	97.9s	99.5s	96.6s	96.4s	101.2s
3-C	20.4t	68.2d	68.9d	68.0d	68.9d
5-C	56.1t	61.2t	53.7t	53.6t	62.1t
6-C	40.6t	30.1t	31.9t	29.6t	30.8t
7-C	57.3s	60.1s	60.6s	60.5s	61.2s
8-C	138.2s	129.3s	130.9s	130.5s	128.9s
9-C	112.1d	126.1d	126.4d	124.8d	126.4d
10-C	152.3s	118.4d	119.1d	119.2d	120.6d
11-C	111.7d	128.2d	128.7d	127.0d	126.4d
12-C	105.5d	110.1d	110.3d	110.4d	111.8d
13-C	143.6s	147.0s	148.2s	148.3s	147.2s
14-C	26.6t	41.4t	46.1t	46.0t	41.5t
15-C	34.8d	33.6d	36.5d	36.0d	35.8d
16-C	50.7d	55.1s	56.0s	53.9s	53.8s
17-C	173.5s	172.6s	174.4s	173.1s	171.8s
18-C	13.6q	14.4q	14.4q	14.8q	15.0q
19-C	123.2d	128.2d	124.9d	128.8d	131.4d
20-C	138.2s	132.0s	137.3s	137.2s	131.1s
21-C	58.1t	64.0t	67.1t	66.9t	65.8t
22-C	—	64.0	57.1	56.7	64.8
NMe	28.3	49.0t	—	—	—
OMe	54.9	—	—	—	50.1
COOMe	51.7	51.3	52.0	52.0	52.4
OCOMe	—	—	—	20.8	20.6
OCOMe	—	—	—	170.2	171.0

^{13}C 信号的化学位移均以溶剂为第二标准，$CDCl_3$: 77ppm, DMSO: 39.5 ppm.

结果和讨论

^{13}C 化学位移的归属 五个吲哚生物碱的 ^{13}C 化学位移值分别列于表 1. 吲哚环的芳香核上如无取代基，9-C, 10-C, 11-C及 12-C 的化学位移值以 12-C 的为最高场，这是因为接在芳核上的 N 原子的推电子效应，引起其邻位屏蔽作用加强的结果. 而 9-C, 11-C 在最低场，10-C 的化学位移值居于这两个碳的中间. 作者曾对样品 W-12 的 9-C, 10-C, 11-C 及 12-C 分别进行选择去偶实验，实验结果为：12-C 位于最高场(111.8 ppm)，11-C 位于最低场(129.6 ppm)，9-C 在 126.4 ppm, 10-C 的化学位移为 120.6 ppm. 这四个碳化学位移值的顺序与已报道的该类化合物的结果基本符合[1,3]. "V"的芳核 10-C 上有推电子基团 OCH_3 取代，使其邻位 9-C(111.7 ppm)，11-C(105.5 ppm)向高场位移.

W-4, W-10, W-12 及 W-27 与"V"相比，它们的3-C上均有电负性取代基OH(或OCH_3)，故使 3-C 的化学位移向低场位移了～48 ppm. 此外，还可见 14-C 的化学位移也低移约 15—20 ppm，显然是因为 OH 的 β 效应所致.

W-12的 21-C 及 22-C 的化学环境十分相似，因此它们的 ^{13}C 谱线十分接近，65.8及64.8 ppm 分别是这两个 ^{13}C 的化学位移值. 根据 ^1H 谱结果得知，21-C上的两个不对价质子是一

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

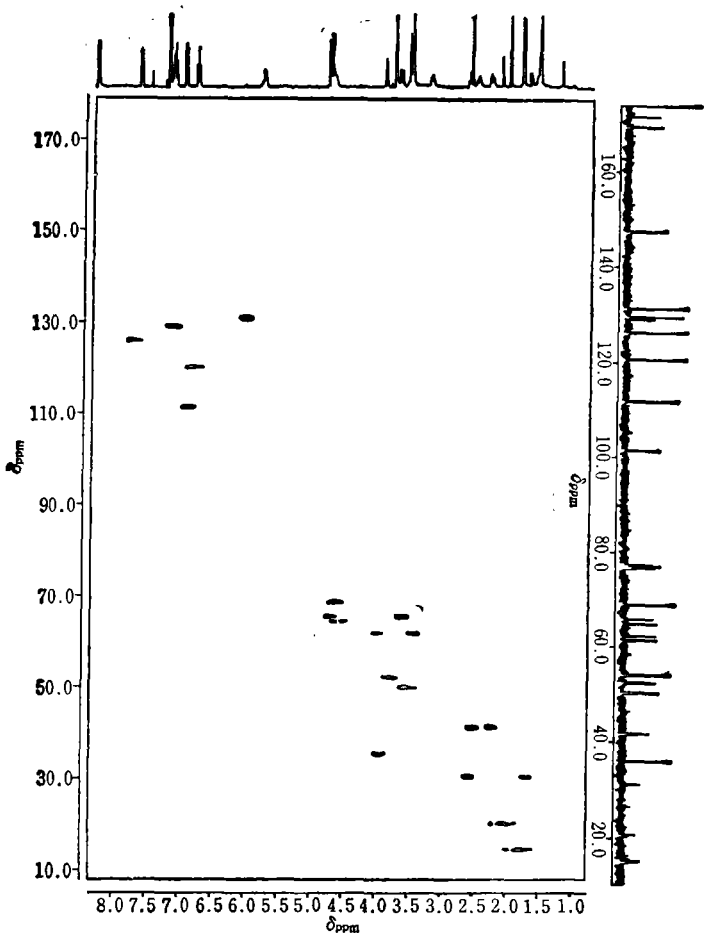


图 1　W-12 的 C—H COSY 谱

对 AB 型峰，分别位于 δ4.64 及 δ3.56 ppm；22-O 上两个质子不等价程度较小，但也是一对 AB 型峰，分别位于 δ4.6 及 δ4.5 ppm. 再根据 C—H COSY 谱，可以确定与 δ4.64, δ3.56 ppm 相对应的 ^{13}C 谱线是 21-C，其化学位移值是 65.8 ppm；与 δ4.6, δ4.5 ppm 相对应的 ^{13}C 谱线是 22-C，它的化学位移值是 64.8 ppm.

参 考 文 献

[1] Shamma, M.; Hindenlang, M. D., *"Carbon-13 NMR Shift Assigments of Amides and Alkaloids"*, Plenum Press, New York, **1970**, p. 205.

[2] 李朝明，周韵丽，化学学报，待发表.

[3] Proksa, B.; Uhrin, D.; Grossmann, E.; Voticky, Z., *Planta Med.*, **1987**, 120.

[4] Ad Bax, *"Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids"*, Reidel, D. Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1982**, p. 50

[5] Wehrli, F. W ; Wirthlin, T., *"Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra"*, Heyden, London, **1976**, p. 77.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Studies on ^{13}C NMR of the Four Indole Alkaloids of Deformyl Corynime Type

He Xiang* Li Chao-Ming Zhou Yun-Li
(*Shanghai Institute of Materia Medica, Academia Sinica, Shanghai*)

Abstract

The ^{13}C assignment of four indole alkaloids of deformyl corymine type, including two new compounds W-10, W-12 is reported. The effects of the substituents have been discussed. Due to the very similar environment of some carbon nuclei, the signals of them were identified by a hetero-nuclear C—H shift correlated spectrum or a selective decoupling technique.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net