第 15 卷第 2 期　　广 西 科 学 院 学 报　　Vol. 15, No. 2
1999 年 5 月　　Journal of Guangxi Academy of Sciences　　May 1999

(2)

52-55

团花树皮的吲哚生物碱成分

Indole Alkaloids from the Bark of *Anthocephalus chinensis* (*Anthocephalus cadamba*)

韦 宏
Wei Hong

(广西中医药研究所　南宁　530022)
(Guangxi Institute of Traditional Medical & Pharmaceutical Sciences, Nanning, 530022)

R284.2
R282.71

摘要　从团花树皮中分离得到 6 个吲哚类生物碱成分。根据光谱数据和理化性质鉴定它们的结构为 vallesiachotamine (Ⅰ), isovallesiachotamine (Ⅱ), strictosamide (Ⅲ), cadambine (Ⅳ), desoxycordifoline (Ⅴ), 5α-carboxystrictosidine (Ⅵ)。这些化合物除Ⅳ外，其余均首次从该植物中分离得到。

关键词　团花　吲哚类生物碱　5α-carboxystrictosidine
中图法分类号　Q 946.88; O 629.36

生物碱　树皮，中药

Abstract　Six indole alkaloids were separated from the bark of *Anthocephalus chinensis* (*Anthocephalus cadamba*) and they were identifed as vallesiachotamine (Ⅰ), isovallesiachotamine (Ⅱ), strictosamide (Ⅲ), cadambine (Ⅳ), desoxycordifoline (Ⅴ) and 5α-carboxystrictosidine (Ⅵ) on the basis of their spectral data and physicochemical properties. All the compounds, except Ⅳ, were obtained from the title plant for the first time.

Key words　*Anthocephalus chinensis* (*Anthocephalus cadamba*), indole alkaloids, 5α-carboxystrictosidine

团花 [*Anthocephalus chinensis* (*A. cadamba*)] 具有多种药用功能。为开发利用该植物资源，作者对其树皮进行了系统的化学成分研究。文献[1]报道了团花树皮的环烯醚萜类成分，进一步研究从中分离鉴定出 6 个吲哚类生物碱成分，它们是 vallesiachotamine (Ⅰ), isovallesiachotamine (Ⅱ), strictosamide (Ⅲ), cadambine (Ⅳ), desoxycordifoline (Ⅴ), 5α-carboxystrictosidine (Ⅵ)；结构见图 1。这些化合物除Ⅵ外，其余均首次从该植物中分离得到。

1　仪器、试剂及材料

岛津 LC-5A 型高效液相色谱仪，RID-6A 紫外检测计，YMC-pack ODS 柱 (⌀10 mm ·

1998-11-02 收稿。

25 cm），三鬼电工 CPC Model LLB 离心分配色谱仪，其余仪器及材料与文献[1]同。

2　提取分离

提取方法与文献[1]同。其中氯仿提取物正已烷一醋酸乙酯（2∶1）洗脱部位 A-1（800 mg）用硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 柱层析进一步分离，得一混合物 A-1-1（20 mg），A-1-1 用高效液相色谱分离纯化，以甲醇一水（6∶4）为洗脱剂，分离得化合物 Ⅰ（6 mg）和 Ⅱ（7 mg）。正丁醇提取物 B-2 部位（2.9 g）经硅胶柱层析反复纯化，得 Ⅲ（45 mg）和 Ⅳ（140 mg）。正丁醇提取物 B-4 部位（3.6 g）经硅胶柱层析和反相柱层析分离得一混合物（500 mg），该混合物经离心分配色谱（centrifugal partition chromatography，CPC）分离，以氯仿一甲醇一水（4∶4∶3）的下层溶液为固定相，上层液为流动相，上升法分离，得 Ⅴ（210 mg）和 Ⅵ（283 mg）。

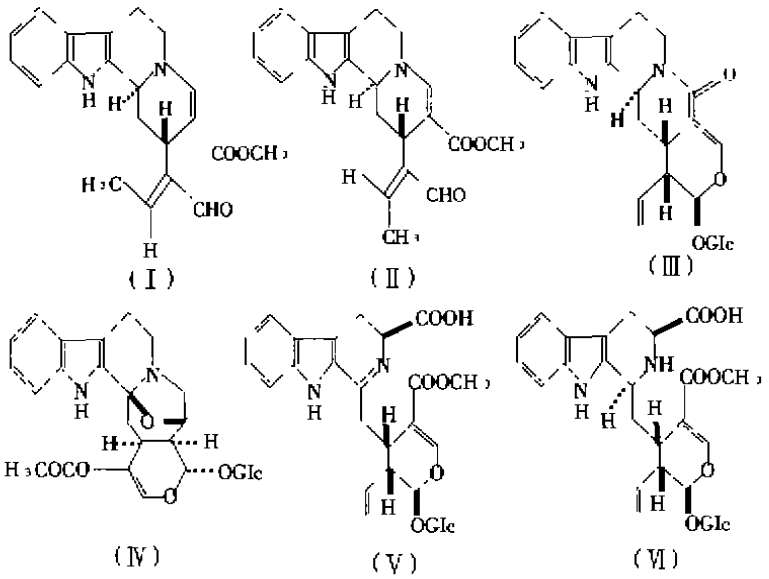

图 1　化合物 Ⅰ～Ⅵ的结构

vallesiachotamine（Ⅰ），isovallesiachotamine（Ⅱ），strictosamide（Ⅲ），cadambine（Ⅳ），desoxycordifoline（Ⅴ），5α-carboxystrictosidine（Ⅵ）

3　结构鉴定

化合物 Ⅰ　白色固体。IR（KBr）γcm^{-1}：3300，2922，2851，1682，1612。$UV\lambda_{max}^{MeOH}nm$（logε）：223（3.96），285（3.82），290（3.85）。^{1}HNMR（$CDCl_3$）δ：4.40（1H，dd，J=10.9，1.5 Hz，3-H），7.97（1H，s，1-H），3.65（2H，m，5-H），2.80（2H，m，6-H），7.23（1H，d，J=7.6Hz，9-H），7.08（1H，t，J=7.6 Hz，10-H），7.04（1H，t，J=7.6 Hz，11-H），7.41（1H.d，J=7.6 Hz，12-H），2.15（1H.m，14-Ha），1.88（1H，m，14-Hb），3.94（1H，m，15-H），7.60（1H，s，17-H），2.10（3H，d，J=7.3 Hz，18-H），6.60（1H，q，J=7.3 Hz，19-H），9.92（1H，s，21-H），3.57（3H，s，$-OCH_3$）。^{13}CNMR（$CDCl_3$）δ：132.4（C-2），49.3（C-3），51.0（C-5），22.0（C-6），108.5（C-7），126.8（C-8），118.1（C-9），119.8（C-10），122.1（C-11），111.0（C-12），136.2（C-13），34.1（C-14），28.3（C-15），94.1（C-16），147.4（C-17），15.0（C-18），152.7（C-19），146.4（C-20），195.8（C-21），168.4（C=O），50.7（$-OCH_3$）。HREI-MS m/z：351.1694［$(M+H)^+$，$C_{21}H_{23}O_2N_2$。计算值：351.1698］。根据以上光谱数据鉴定 Ⅰ 为 vallesiachotamine[2]。

化合物 Ⅱ　白色固体。IR（KBr）γcm^{-1}：3306，2922，2852，1668，1610。$UV\lambda_{max}^{MeOH}nm$（logε）：222（4.24），285（4.16），290（4.17）。^{1}HNMR（$CDCl_3$）δ：8.00（1H，s，1-H），4.18（1H，dd，J=10.9，1.5 Hz，3-H），3.65（2H，m，5-H），2.79（2H，m，6-H），7.23

(1H, d, J=7.6 Hz, 9-H), 7.08 (1H, t, J=7.6 Hz, 10-H), 7.04 (1H, t, J=7.6Hz, 11-H), 7.41 (1H.d, J=7.6 Hz, 12-H), 2.25 (1H.m, 14-Ha), 1.80 (1H, m, 14-Hb), 3.81 (1H, m, 15-H), 7.69 (1H, s, 17-H), 2.12 (3H, d, J=7.5 Hz, 18-H), 6.47 (1H, q, J=7.5Hz, 19-H), 10.21 (1H, s, 21-H), 3.57 (3H, s, $-OCH_3$)。^{13}CNMR ($CDCl_3$) δ: 132.1 (C-2), 47.7 (C-3), 50.9 (C-5), 21.9 (C-6), 108.6 (C-7), 126.7 (C-8), 118.0 (C-9), 119.7 (C-10), 122.1 (C-11), 111.0 (C-12), 136.2 (C-13), 32.8 (C-14), 30.8 (C-15), 93.7 (C-16), 146.9 (C-17), 13.0 (C-18), 147.7 (C-19), 143.1 (C-20), 190.7 (C-21), 168.2 (C=O), 50.7 ($-OCH_3$)。HREI-MS m/z: 351.1692 [$(M+H)^+$, $C_{21}H_{23}O_3N_2$。计算值: 351.1698]。根据以上光谱数据鉴定Ⅱ为 isovallsiachotamine[2]。

化合物Ⅲ 浅黄色固体。$[\alpha]_D^{25}$ (MeOH): −76.9°。IR (KBr) γ cm^{-1}: 3279, 2930, 1655, 1579, 1070。UVλ_{max}^{MeOH}nm (logε): 225 (4.58), 386 (3.89)。^{1}HNMR (CD_3OD) δ: 3.10 (1H, m, 3-H), 4.95 (1H, m, 5-Ha), 5.05 (1H, m, 5-Hb), 3.01 (2H, m, 6-H), 7.35 (1H, d, J=7.4 Hz, 9-H), 6.95 (1H, t, J=7.4Hz, 10-H), 7.05 (1H, dd, J=7.6, 7.8 Hz, 11-H), 7.34 (1H, d, J=7.8Hz, 12-H), 2.05 (1H, m, 14-Ha), 2.66 (1H, m, 14-Hb), 2.45 (1H, m, 15-H), 7.40 (1H, s, 17-H), 5.32 (2H, d, J=11.6 Hz, 18-H), 5.62 (1H, m, 19-H), 5.40 (1H, brs, 21-H), 4.59 (1H, d, J=7.9Hz, 1′-H), 3.18 (1H, m, 2′-H), 3.22 (1H, m, 3′-H), 3.65 (1H, m, 6′-Ha), 3.86 (1H, dd, J=10.4, 1.7Hz, 6′-Hb)。^{13}CNMR (CD_3OD) δ: 138.5 (C-2), 55.8 (C-3), 45.6 (C-5), 28.1 (C-6), 110.0 (C-7), 129.5 (C-8), 119.5 (C-9), 123.3 (C-10), 120.9 (C-11), 113.0 (C-12), 135.5 (C-13), 22.9 (C-14), 25.7 (C-15), 111.0 (C-16), 150.0 (C-17), 121.3 (C-18), 135.1 (C-19), 45.5 (C-20), 98.9 (C-21), 167.9 (C-22), 101.3 (C-1′), 75.1 (C-2′), 78.7 (C-3′), 72.1 (C-4′), 79.0 (C-5′), 63.4 (C-6′)。HRFAB-MS m/z: 499.2098 [$(M+H)^+$, $C_{26}H_{31}O_8N_2$。计算值: 499.2094]。根据以上光谱数据鉴定Ⅲ为 strictosamide[3]。

化合物Ⅳ 浅黄色固体。$[\alpha]_D^{25}$ (MeOH): −147°。IR (KBr) γ cm^{-1}: 3330, 2950, 2840, 1700, 1630。UVλ_{max}^{MeOH}nm (logε): 224 (4.47), 281, 290。^{1}HNMR (DMSO-d_6) δ: 2.60 (1H, m, 5-Ha), 2.70 (2H, m, 6-H), 3.11 (1H, m, 5-Hb), 7.46 (1H, d, J=7.6Hz, 9-H), 6.98 (1H, dd, J=7.6, 7.0 Hz, 10-H), 7.01 (1H, dd, J=7.0, 8.3Hz, 11-H), 7.32 (1H, d, J=8.3Hz, 12-H), 1.75 (1H, m, 14-Ha), 2.05 (1H, m, 14-Hb), 3.20 (1H, m, 15-H), 7.55 (1H, s, 17-H), 2.91 (1H, dd, J=10.2, 6.6Hz, 18-Ha), 3.42 (1H, d, J=10.2Hz, 18-Hb), 4.77 (1H, m, 19-H), 1.73 (1H, m, 20-H), 5.75 (1H, d, J=9.2Hz, 21-H), 3.58 (3H, s, $-OCH_3$), 4.65 (1H, d, J=7.8Hz, 1′-H), 3.65 (1H, m, 6′-Ha), 3.89 (1H, dd, J=10.4, 1.5 Hz, 6′-Hb)。^{13}CNMR (DMSO-d_6) δ: 133.1 (C-2), 90.1 (C-3), 51.8 (C-5), 20.8 (C-6), 109.3 (C-7), 125.2 (C-8), 118.7 (C-9), 118.6 (C-10), 121.6 (C−11), 111.5 (C-12), 136.3 (C-13), 41.8 (C-14), 24.9 (C-15), 109.7 (C-16), 152.5 (C-17), 58.0 (C-18), 72.2 (C-19), 96.9 (C-21), 166.6 (C=O), 51.1 ($-OCH_3$), 100.2 (C-1′), 73.3 (C-2′), 76.6 (C-3′), 70.3 (C-4′), 77.0 (C-5′), 61.6 (C-6′)。HRFAB−MS m/z: 545.2189 [$(M+H)^+$, $C_{27}H_{33}O_{11}N_2$。计算值: 545.2135]。根据以上光谱数据鉴定Ⅳ为 cadambine[4]。

化合物Ⅴ 浅黄色固体。$[\alpha]_D^{25}$ (H_2O): −194°。IR (KBr) γ cm^{-1}: 3330, 2930, 1680,

1603。UVλ_{max}^{MeOH}nm (logε)：239 (4.45)，270 (4.47)，348。^{13}CNMR (DMSO-d_6) δ：136.1 (C-2)，143.3 (C-3)，137.0 (C-5)，144.9 (C-6)，127.3 (C-7)，121.2 (C-8)，121.8 (C-9)，119.8 (C-10)，128.2 (C-11)，112.1 (C-12)，136.1 (C-13)，33.0 (C-14)，30.8 (C-15)，109.4 (C-16)，152.0 (C-17)，118.6 (C-18)，134.3 (C-19)，43.3 (C-20)，95.6 (C-21)，166.6 (COOMe)，50.6 (—OCH_3)，167.1 (COOH)，98.6 (C-1′)，73.1 (C-2′)，76.6 (C-3′)，70.0 (C-4′)，77.4 (C-5′)，61.2 (C-6′)。HRFAB-MS m/z：571.1873 [(M+H)$^+$，$C_{28}H_{31}O_{11}N_2$。计算值：571.1928]。根据以上光谱数据鉴定 V 为 desoxycordifoline[5]。

化合物 VI　浅黄色固体。$[\alpha]_D^{25}$ (MeOH)：−290°。IR (KBr) γ cm^{-1}：3390，2950，1710，1630。UVλ_{max}^{MeOH}nm (logε)：222 (4.57)，237 (sh)，279 (sh)，286 (3.80)。^{1}HNMR (DMSO-d_6) δ：4.16 (1H，d，J=11.3Hz，3-H)，3.55 (1H，dd，J=11.3，4.2Hz，5-H)，2.65 (2H，m，6-Ha，20-H)，7.40 (1H，d，J=7.6Hz，9-H)，6.95 (1H，t，J=7.6Hz，10-H)，7.05 (1H，dd，J=7.6，7.9Hz，11-H)，7.26 (1H，d，J=7.9Hz，12-H)，1.82 (1H，m，14-Ha)，2.86 (1H，m，14-Hb)，2.95 (1H，m，15-H)，7.65 (1H，s，17-H)，5.20 (1H，brdd，J=10.7，1.5Hz，18-Ha)，5.33 (1H，brdd，J=17.4，1.5Hz，18-Hb)，5.80 (1H，m，19-H)，5.68 (1H，d，J=9.5Hz，21-H)。^{13}CNMR (DMSO-d_6) δ：132.6 (C-2)，51.0 (C-3)，57.1 (C-5)，23.5 (C-6)，106.9 (C-7)，126.2 (C-8)，117.8 (C-9)，118.8 (C-10)，121.3 (C-11)，111.2 (C-12)，136.3 (C-13)，34.3 (C-14)，30.5 (C-15)，108.6 (C-16)，154.4 (C-17)，118.8 (C-18)，134.9 (C-19)，43.8 (C-20)，96.1 (C-21)，168.4 (COOMe)，51.9 (OCH_3)，171.3 (COOH)，99.2 (C-1′)，73.1 (C-2′)，76.6 (C-3′)，69.9 (C-4′)，77.4 (C-5′)，61.1 (C-6′)。HRFAB-MS m/z：575.2227 [(M+H)$^+$，$C_{28}H_{35}O_{11}N_2$。计算值：575.2241]。根据以上光谱数据鉴定 VI 为 5α-carboxystrict osidine[6]。

致谢

本研究得到大阪大学药学部北川勲教授、小林资正教授、堀一之博士的指导，作者在此表示衷心感谢。

参考文献

1　韦　宏. 团花树皮的环烯醚萜类成分. 广西科学，1999，6 (2)：116～119.

2　Waterman P G，Zhong S. Vallsiachotamine and isovallesiachotamine from the seeds of the *Strychnos tricalysioides*. Planta Med，1982，45：28.

3　Aimi N，Shito T，Fukushima K，et al.. Studies on plants containing indole alkaloids. VII indole alkaloid glycosides and other constituents of the leaves of *Uncaria rhynchphylla* Mig. Chem Pharm Bull，1982，30：4046.

4　Handa S S，Borris R P，Cordell G A. NMR spectral analysis of cadambine from *Anthocephalus chinensis*. J Nat Pord，1983，46：325.

5　Arbain D，Putri M M，Sargent M V，et al.. The alkaloids of *Uncaria glabrata*. Aust J Chem，1993，46：863.

6　De Silva K T D，King D，Smith G N. 5α-carboxystritosidine. J Chem Soc Chem Comm，1971，908.

（责任编辑：邓大玉）