

枳椇子生物碱成分的研究

延边医学院药学系(延吉, 133000) 金宝渊

韩国汉城大学药学院

朴万基 朴政一

枳椇子为鼠李科植物枳椇树 *Hovenia dulcis* 的种子。有关枳椇树的成分, Takai等报道, 从枳椇根分离出异欧鼠李碱(frangulonine)和肽类生物碱成分hovenine A和B[1], Kobayashi等报道, 从枳椇叶分离出达玛烷型三萜化合物hovemolactone和saponine E, H[2]等, Kimura等又报道了新的皂甙类成分C₁, D, G等[3]。但有关枳椇树的种子, 即枳椇子化学成分的研究, 到目前为止, 尚未见报道。本文通过枳椇子生物碱成分的研究, 分离得到 β -carboline系生物碱化合物perlolyrine, 化学结构式见图。

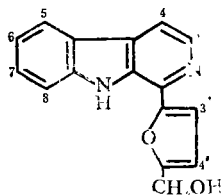


图 perlolyrine的化学结构式

提取和分离

取枳椇子(购自延边药材公司, 由杨富生鉴定)干燥粉末12kg, 用热MeOH(50L $\times$ 2)提取3h。将甲醇提取物3.26kg悬浮于水7L中, 并用乙醚提取。将乙醚层浓缩至3l, 再用5% HCl(1.5L $\times$ 2)萃取, 把水层用乙醚洗3次, 用浓氨水调pH10, 再用CHCl₃(3L $\times$ 3)萃取, 氯仿层用无水硫酸钠干燥, 蒸发得1.15g生物碱组分。把生物碱组分硅胶柱层析(2 $\times$ 25cm), 用CHCl₃-MeOH(20:1 $\rightarrow$ 10:1)洗脱, 用Dragendorff试剂鉴定, 得到4个组分: 组分A、B(240mg)、C、D。

将组分B再作硅胶柱层析(1.8 $\times$ 18cm), 用己烷-乙酸乙酯-乙二胺(2:1:0.5)洗脱, 以Dragendorff试剂鉴定, 得到的组分50mg, 作制备性HPLC(RP-18), 流动相为65% MeOH, 得到的组分, 减压蒸发至干, 用少量CHCl₃溶解, 放置,

得微黄色针状结晶7mg。

2 鉴定

微黄色针状结晶, mp165~166°C, Dragendorff试剂呈阳性反应。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3370(NH, OH)。UV $\nu_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ): 216(3.5, 1)238(3.49), 252(3.41), 272.5(3.38), 292(3.41), 307(3.25), 366(3.21), 380(3.24)。¹H-NMR(COCl₃, δ ppm): 4.83(2H, s, CH₂O), 6.55(1H, d, J=4.0Hz, C₃'-H), 7.25(1H, d, J=4.0Hz, C₄'-H), 7.30~7.3(1H, m, C₇-H), 7.58~7.61(2H, m, C_{6,8}-H), 7.88(1H, d, J=6.0Hz, C₄-H), 8.13(1H, d, J=10.0Hz, C₅-H), 8.46(1H, d, J=6.0Hz, C₃-H), 9.35(1H, brs, NH)。MSm/z(Rel.Int., %): 264(M⁺, 100), 247(73.6), 246(46.6), 235(10.9), 233(6.3), 218(17.6), 205(29.6), 168(16.2), 167(28.0), 140(25.9), 114(9.5)。

从化合物的质谱获知分子量为264。测得分子式为C₁₈H₁₂N₂O₃(元素分析测得值: C: 46.80%, H: 7.32%, N: 17.37%; 理论值: C: 45.00%, H: 7.50%, N: 17.50%)。由¹H-NMR可看出表明 β -咔啉母体的芳香族质子峰和表明5-羟甲基-2-呋喃基的亚甲基单峰 δ 4.83(2H, s)和J=4.0Hz的 δ 6.55(1H, d)的质子峰。从MS又能看出, 由分子离子峰M⁺(m/z 264)分别裂解出OH, H₂O, CH₃O, C₂H₃O₂, C₅H₅O₂等的碎片离子峰m/z 247, 248, 233, 205, 167等。

综上所述(UV、IR结合), 化合物同已有文献报道的沙参[4]中分离得到的化合物perlolyrine是同一个化合物。经化合物与perlolyrine标准品比较结果IR、NMR、MS及TLC完全一致,

参考文献

- 1 Takai M, et al. Phytochem, 1973(12): 2985
- 2 Kobayashi Y, et al. J Chem Soc, Perkin Trans, 1982, 1(12): 2995
- 3 Kimura Y, et al. J Chem Soc, Perkin

Trans, 1981, 1(7): 1923

- 4 Chang Y K, et al. Yakhak Hoeji, 1986, 1(36): 1

(1992-10-10收稿)