

- Acanthopanax esiliflorus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1988, 11(11): 2-5.
- [6] Amano T, Mizukami S. Studied on the determination methods with polyaldehydes I. Colorimetric determination of tryptophan with 3, 5'-methylenedi-(2-furaldehyde) [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1965, 85(11): 981-985.
- [7] *Standard ¹H-NMR Spectra 12777 M* [S]. Vol II. 1983.
- [8] *Standard ¹H-NMR Spectra 569 M* [S]. Vol I. 1983.
- [9] Gong Y Z. *Application of MS in Natural Organic Chemistry* (质谱在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press. 1985.
- [10] Wang Y Q, Lü L, Jiang Y. *et al.* Chemical constituents of woolly lespedeza (*Lepedeza tomentosa*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1992, 23(2): 63-65.
- [11] Peng J P. Chemical constituents in *Allium macrostemon* Bunge and *Allium chinense* G. Don and their inhibitory effects on human platelet aggregation [A]. *Dissertation of Doctor Degree of Shenyang College of Pharmacy* (沈阳药学院博士学位论文) [D]. Shenyang: Shenyang College of Pharmacy, 1993.

臭常山喹啉生物碱成分

冯 煦, 董云发, 王 鸣, 赵友谊*

(江苏省中国科学院植物研究所, 南京中山植物园 江苏省药用植物研究中心, 江苏 南京 210014)

臭常山 *Orixa japonica* Thunb. 为芸香科常绿灌木, 中国民间用于治咳喘和止痛; 另外可作农药, 水煮液能杀灭牲畜虱子。有关臭常山生物碱成分的研究, 到目前为止, 已经从臭常山中分离得到 10 多种喹啉类生物碱: 由茎中分离出前和常山碱 (pre-orixine)^[1]、和常山碱 (orixine)^[2,3]、O-甲基巴妥木季胺盐 (O-methylbalfourodinium salt) 和和常山酮碱 (orixinone)^[4]; 由根皮中分离出和常山碱^[3]、去甲和常山碱 (nororixine)^[5]、吴茱萸春碱 (evolitorine)^[5]、香草木碱 (kokusagine)^[2] 和茵芋碱 (skimmianine)^[5]; 由叶中分离得到 evoxine^[6] 和臭山羊碱 (japonine)^[7]; 由果实中分离出香草木碱和茵荜碱^[8]。本实验报道由臭常山的茎和根中分离出 4 种喹啉生物碱: 月芸香酮碱 (lunidonine, I), 异阔果芸香碱 (isoplatydesmine, II), 前茵芋碱 (preskimmianine, III) 和加锡果宁 (edulinine, IV), 这 4 种喹啉生物碱是首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点 PEICHERT WIEN 显微熔点测定仪, Kofler 温度计未校正; IR-435 型红外光谱仪; 岛津 UV-210A 紫外光谱仪; JEOL D-300 型质谱仪; ACF-300 型核磁共振仪; 层析氧化铝, 上海五四化学试剂厂生产; 臭常山根和茎采自四川峨嵋山, 经江苏省中国科学院植物研究所岳俊三先生鉴定。

2 提取和分离

臭常山根和茎干粉 5 kg, 氯仿回流提取 3 次, 提取液减压浓缩得氯仿提取物 (350 g); 残渣再用甲

醇浸提 3 次, 合并提取液, 减压浓缩至膏状, 得甲醇浸膏 (520 g)。氯仿提取物用氧化铝色谱柱分离, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到化合物 I ~ III; 甲醇浸膏用 2% 硫酸溶液溶解, 滤过, 酸液用浓氨水调至 pH 11, 然后用乙醚萃取, 萃取液加无水碳酸钠干燥后, 滤过, 回收乙醚, 得到粗结晶, 再用无水乙醇重结晶, 得化合物 IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶, mp 112~114 °C, 质谱及元素分析确定分子式为 C₁₇H₁₉NO₅, EI-MS *m/z*: 318 (M + 1), 274 (M - CHMe₂), 246 (M - COCHMe₂, 基峰), 232 (M + 1 - COCHMe₂ - CH₃); 元素分析值: C 65.32%, H 6.33%, N 4.23%; 计算值: C 64.34%, H 6.04%, N 4.41%; UV λ_{max}^{EtOH} nm: 227 (4.41), 235 sh (4.39), 260 (4.32), 266 (4.35), 310 (3.95)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1 700, 1 644, 1 590 (2-喹啉酮), 1 600 (芳环), 1 360, 1 350, 1 064; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 见表 1, ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) 见表 2, 由以上数据鉴定化合物 I 为月芸香酮碱^[9,10]。

化合物 II: 无色细晶, mp 204~206 °C, UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ε): 215 (4.43), 235 (4.40), 250 sh (4.15), 298 infl (3.95), 307 (4.05), 318 (4.00); IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 400, 2 950, 1 620, 1 575, 1 540, 1 520 sh, 1 514, 1 500 sh; MS *m/z*: 259 (M⁺), 244 (M - Me), 242 (M - OH), 226 (M - Me, H₂O), 216 (M - Me, CO), 202 (M - CO, NMe), 200 (M - C₃H₇O),

* 收稿日期: 2004-03-20

作者简介: 冯 煦 (1962-), 江苏人, 研究员, 主要从事天然药物化学和植物资源学方面的研究工作, 先后主持与承担国家及省部级科研项目 10 余项。Tel: (025) 84347084 Fax: (025) 84432074 E-mail: fengxu@mail.chbq

189, 188 (基峰, $M - C_4H_7O$), 134 ($M - C_4H_7O$, C_3H_2O); ^1H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 见表 1, $^{13}C-NMR$ (125 MHz, $CDCl_3$) 见表 2。由以上数据鉴定化合物 I 为异阔果芸香碱^[10~12]。

化合物 III: 无色鳞片状结晶, mp 150~152 °C, UV λ_{max}^{EtOH} nm: 218(4.59), 230sh(4.42), 248(4.21), 256(4.20), 287(3.91), 297(3.95), 309(4.00), 321

(4.09), 333(3.98); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 100 (NH), 1 630 (2-喹啉酮), 1 595 (芳环); MS m/z : 303 (M^+), 288 ($M - Me$), 272 ($M - OMe$), 260 ($M - NHCO$), 248 ($M - CH = C = Me_2$); ^1H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 见表 1, $^{13}C-NMR$ (125 MHz, $CDCl_3$) 见表 2。由以上数据鉴定化合物 III 为前茵芋碱^[10,13]。

化合物 IV: 无色棱形片晶, mp 141~142 °C, 质

表 1 结晶 I~IV 的 ^1H-NMR 数据 ($CDCl_3$, TMS, δ)

Table 1 ^1H-NMR data of compounds I - IV ($CDCl_3$, TMS, and δ)

氢位	I	II	III	IV
5	7.40 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	8.42 (1H, dd, $J=$ Hz)	7.45 (1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.85 (1H, m, $J=7.9, 1.4$ Hz)
6	6.83 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	7.33 (2H, ddd, $J=$ Hz)	6.85 (1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.32 (1H, m, $J=6.9, 0.99$ Hz)
7	—	—	—	7.60 (1H, m, $J=6.9, 1.4$ Hz)
8	—	7.57 (1H, dd, $J=$ Hz)	—	7.43 (1H, d, $J=8.4$ Hz)
1'	3.79	4.85 (1H, t, $J=8.9$ Hz)	5.27 (1H, sept, $J=9.0$ Hz)	3.14 (1H, dd, $J=14, 2.0$ Hz)
2'	—	3.25 (2H, d, $J=8.9$ Hz)	3.35 (2H, d, $J=9.0$ Hz)	2.74 (1H, dd, $J=14, 2.0$ Hz)
3'	2.88 (1H, sept, $J=6, 9$ Hz)	—	—	3.61 (1H, dd, $J=7.3, 2.0$ Hz)
4'	1.22 (3H, d, $J=6.9$ Hz)	1.29 (3H, s)	1.80 (3H, s)	—
5'	1.22 (3H, d, $J=6.9$ Hz)	1.39 (3H, s)	1.69 (3H, s)	1.31 (3H, s)
4-OMe	3.86 (3H, s)	—	3.91 (3H, s)	1.32 (3H, s)
7-OMe	—	—	3.93 (3H, s)	3.97 (3H, s)
8-OMe	—	—	3.95 (3H, s)	—
HN-Me	—	—	—	3.75 (3H, s)
N-H	—	—	9.04 (1H, s)	—
-OCH ₂ O-	6.05 (2H, s)	—	—	5.10 (1H, d, $J=3.5$ Hz)
-OH	—	—	—	2.73 (1H, s)
-OH	—	—	—	—

表 2 化合物 I~IV 的 $^{13}C-NMR$ 数据 ($CDCl_3$, TMS, δ)

Table 2 $^{13}C-NMR$ data of compounds I - IV ($CDCl_3$, TMS, and δ)

碳位	I	II	III	IV
2	163.71	154.41	164.23	166.06
3	—	99.41	120.64	121.14
4	162.03	173.69	161.84	161.61
4a	113.85	126.46	112.02	122.53
5	118.15	122.49	118.49	117.70
6	104.64	126.38	107.41	123.58
7	149.45	131.00	131.53	130.68
8	133.73	114.32	152.39	114.46
8a	—	138.93	133.74	138.89
1'	36.85	27.76	23.38	27.68
2'	211.83	91.87	121.59	79.20
3'	41.14	71.60	132.35	72.91
4'	18.37	25.96	17.96	23.96
5'	18.37	25.62	25.68	25.61
4-OCH ₃	62.07	—	56.18	62.36
7-OCH ₃	—	—	61.73	—
8-OCH ₃	—	—	60.92	—
1-NCH ₃	32.62	31.33	—	30.01
-OCH ₂ O-	101.07	—	—	—

谱测定 $M+1$ 峰为 292, 相对分子质量为 291, 元素分析值: C, 65.16%; H, 7.25%; N, 4.62%, 确定分子式为 $C_{16}H_{21}NO_4$; UV λ_{max}^{EtOH} nm: 229(4.12), 245 sh

(4.12), 272(3.99), 281(3.88), 323(3.87), 表明具有 2-喹啉酮母核。IR ν_{max}^{EtOH} cm^{-1} : 3 400, 3 180, 1 640 sh, 1 620 (R_2N-CO), 1 600, 1 580, 760; MS m/z : 292 ($M+1$), 276 ($M - Me$), 272 ($M - OH$), 273 ($M - H_2O$), 258 ($M - Me, H_2O$), 233, 232 ($M - C_3H_7O$, 基峰), 203 ($M - C_3H_7, NMe$), 202, 200, 189, 188; ^1H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 见表 1, $^{13}C-NMR$ (125 MHz, $CDCl_3$) 见表 2。以数据鉴定化合物 IV, 为加锡果宁^[10,12,14]。

References:

[1] Funayama S, Kageyama T, Murata K, et al. Isolation of (-)-preorixine, a postulated biosynthetic key intermediate of (+)-orixine and related quinoline alkaloids from the stems of *Oriza japonica* [J]. *Heterocycles*, 1993, 35(2): 603-607.
 [2] Terasaka M. Studies on the alkaloids of root-bark from *Oriza japonica* Thunb. [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1931, 51, 707-709.
 [3] Terasaka M. Alkaloids of the root-bark of *Oriza japonica*, K. the structure of orixine [J]. *Chem Pharm Bull*, 1960, 8 (6): 523-529.
 [4] Donnelly W J, Grundon M F. Quinoline alkaloids. XI. Alkaloids and coumarins of *Oriza japonica*. Thunb. Identification of a new quinoline alkaloid, orixinone [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1972, (16): 2116-2118.

- [5] Terasaka M, Narahashi K, Tomikawa Y. Alkaloids of the root-bark of *Orixa japonica* Thunb. X. Isolation of nor-orixine [J]. *Chem Pharm Bull*, 1960, 8(12): 1142-1143.
- [6] Yajima T, Kato N, Munakata K. Isolation of insect anti-feeding principles in *Orixa japonica* Thunb. [J]. *Agric Biol Chem*, 1977, 41(7): 1263-1268.
- [7] Ke H H, Luckner M, Reisch J. Japonin, 1-methyl-2-phenyl-3, 6-methoxy-4(1H)-quinoline, a new alkaloid from *Orixa japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9(10): 2199-2208.
- [8] Obata T. Studies on the alkaloids of the fruits from *Orixa japonica* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1939, 59, 145-151.
- [9] Ruegger A, Stauffacher D. Lunidine and lunidonine, two new alkaloids from *Lunasia amara* var. *repanda* [J]. *Helv Chim Acta*, 1963, 46(6): 2329-2336.
- [10] Brown N M D, Grundon M F, Harrison D M, et al. Quinoline alkaloids-XXI. The ^{13}C -NMR spectra of hemiterpenoid quinoline alkaloids and related prenylquinolines [J]. *Tetrahedron*, 1980, 36(24): 3579-3584.
- [11] Vaquette J, Hifnawy M S, Pousset J, et al. Alcaloides d'araliopsis soyau XII. isolement d'un nouvel alcaloide, l'araliopsine [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15(5): 743-745.
- [12] Higa T, Scheuer J. Alkaloids from *Pelea barbigera* [J]. *Phytochemistry*, 1974, 13(7): 1269-1272.
- [13] Funayama S, Murata K, Nozoe S. Quinoline alkaloids from *Orixa japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(2): 525-528.
- [14] Assem E M, Benages I A, Albonico S M. Further alkaloids from bark of *Fagara mayu* [J]. *Planta Med*. 1983, 48(2): 77-80.

固相微萃取气质联用分析马樱丹花的挥发性化学成分

高泽正^{1,2}, 吴伟坚^{1*}, 吴建雄³, 梁广文^{1*}

(1. 华南农业大学资源与环境学院, 广东 广州 510642; 2. 中国科学院华南植物园, 广东 广州 510520;
3. 香港理工大学 香港)

马樱丹 *Lantana camara* L. 又名三星梅、广叶美人樱、五色绣球、变色草、龙船花、五龙兰、如意草、臭草、五彩花、五雷丹、五色梅。为马鞭草科小灌木, 其根、叶、花可药用。有清热解毒、散结止痛、驱风止痒等功效, 可治疟疾、感冒、淋巴结核、腮腺炎、风湿骨痛、皮肤痒等症^[1]。前人已报道了其根及枝叶的化学成分^[1,2], 但花的化学成分未见报道。探讨其化学成分, 为更好地开发利用这一药物资源, 笔者采用固相微萃取 (SPME) 这一新兴的样品前处理技术, 该技术特点是用涂有高分子固相涂层的萃取纤维吸附样品中的有机物, 再结合气相色谱进样技术将被吸附的物质解脱后鉴定。该技术集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 大大提高了对挥发性样品化学成分的检测能力。

1 材料与方法

1.1 材料: 实验用的鲜花采自广州市华南植物园内山坡上野生的马樱丹, 经作者鉴定。

1.2 仪器: 手动 SPME 进样器装置, 美国 Supelco 公司制造, 100 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 萃取头; 岛津 GC 17A-QP5000 GC/MS 联用仪, 日本岛津公司制造。

1.3 样品处理: 先将固相微萃取的萃取头在气相色谱

谱的进样口上老化, 老化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 载气体积流量为 0.8 mL/min, 老化时间为 10 min, 取 10 朵新鲜的马樱丹花置于 150 mL 的样品瓶中, 盖上盖子, 28 $^{\circ}\text{C}$ 恒温, 将固相微萃取的萃取头通过瓶盖的橡皮垫插入到样品瓶中, 推出纤维头, 注意不要使萃取头碰到花瓣, 吸附 30 min, 随后抽回纤维头, 从样品瓶上拔出萃取头, 于 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 1 min, 抽回纤维头后拔出萃取头, 同时启动仪器采集数据。

1.4 实验条件: 色谱联用仪条件: 色谱柱为 DB-1 (30 m \times 0.25 mm) 石英弹性毛细柱。柱温采用程序升温: 50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}\text{C}$ (10 min), 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$, 界面温度: 230 $^{\circ}\text{C}$, 电子能量: 70 eV, 扫描范围: 29~410 amu, 检测器电压: 1.2 kV, 柱前压: 50 kPa, 总流量: 15 mL/min。

2 结果与讨论

通过计算机 NIST98 (13 万张谱) 检索谱库自动检索, 并核对有关资料。鉴定马樱丹花挥发性物质中含有 26 种化学成分, 结果见表 1, 并用面积归一化法测定其相对百分含量。其中主要成分是衣兰油烯、子丁香烯、大牻牛儿烯-D, 这三种成分的体积分数分别为 14.5%、14.42%、14.59%, 其中 3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇是麝油醇, 可能是一

* 收稿日期: 2004-04-06

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (No. 021031)

* 通讯作者 E-mail: weijw@scau.edu.cn