

鸡尾木中两个生物碱化合物

付丽娜¹, 卢 昕^{2*}, 刘承伟³, 王 红¹, 肖朝萍¹

(1. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610064; 2. 广西师范大学 化学化工学院, 广西 桂林 541004; 3. 桂林医学院 基础部, 广西 桂林 541004)

摘 要: 采用溶剂提取及柱色谱技术, 从鸡尾木叶中分离得到两个生物碱类化合物, 经图谱分析并与文献对照, 鉴定为 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone)和 1-金刚烷胺(1-aminoadantane), 两化合物均系首次在该植物中发现。

关键词: 鸡尾木; 生物碱; 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮; 金刚烷胺

中图分类号: Q946.88 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2006)02-0221-02

Two alkaloids from *Excoecaria venenata*

FU Li-na¹, LU Xin^{2*}, LIU Cheng-wei³,

WANG Hong¹, XIAO Chao-ping¹

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610064, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004,
China; 3. Department of Foundation, Guilin Medical College, Guilin 541004, China)

Abstract: From the leaves of *Excoecaria venenata*, two alkaloids, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone and amino-adantane, were isolated by column chromatography and identified by spectral analysis compared with standard data which were found in this plant for the first time.

Key words: *Excoecaria venenata*; alkaloid; 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone; aminoadantane

鸡尾木(*Excoecaria venenata* S. Lee et F. N. Wei)为大戟科海漆属植物, 1982 年由李树刚、韦发南鉴定为一新种(李树刚等, 1982)。该植物仅分布于广西西部、西南部的石灰岩山区, 生长范围狭窄。其茎断后即溢出白色乳汁, 但干燥快。叶片有强烈刺激性气味, 味辛辣、苦, 接触后皮肤易痒, 发红。在壮族民间, 将其枝叶捣碎、拌和酸粥, 用于治疗牛皮癣和慢性湿疹。关于鸡尾木的化学成分研究除刘绍华等(1992)报道从该植物中分离鉴定出没食子酸、 α -香树脂醇和 β -谷甾醇外, 卢昕等(2003, 2005)对该植物的脂溶性挥发物 and 无机元素进行了分析, 发现有异硫氰酸脂的存在并且铜含量极高。现我们从鸡尾木叶乙醇提取浸膏中的氯仿部位分离得到两个生物碱化合物, 分别为 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮

(I) 和金刚烷胺(II)。两物质均系首次在该植物中发现。2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮能够抑制金黄色葡萄球菌和苏云金芽孢杆菌(齐迎春等, 2001), 治疗荨麻疹、过敏性皮炎, 也是药物美多心安的合成前体。另外, 它本身具有皮肤毒性, 可能是鸡尾木导致皮肤易痒、发红的原因。金刚烷胺具有抗病毒的作用(讥文升等, 1999), 能通过抑制病毒颗粒进入宿主细胞、抑制病毒复制的早期阶段、阻断病毒基因的脱壳及阻断核酶转移进入宿主细胞而治疗和预防病毒感染疾病。两物质均可能对牛皮癣起到一定疗效。

1 仪器、试剂与样品

HP5973 气相色谱—质谱联用仪(惠普公司, 美

收稿日期: 2004-09-21 修回日期: 2005-05-22

基金项目: 广西师范大学科研基金资助[Supported by Scientific Research Foundation of Guangxi Normal University].

作者简介: 付丽娜(1979-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生, 研究方向为天然产物分离与鉴定。

* 通讯联系人(Author for correspondence), E-mail: <luxin-chem@tom.com>.

国);NICOLET-200SXV FT-IR 红外光谱仪(尼高力公司,美国);Bruker AVANCE 300MHz 核磁共振仪(布鲁克公司,瑞士);X4 型显微熔点测定仪(北京光学仪器厂);TG 332A 微量分析天平(上海天平仪厂);柱层析硅胶(青岛海洋化工厂);磺酸型阳离子交换树脂(四川天源化工厂);试剂均为分析纯;鸡尾木样品:采自广西崇左县,由广西植物研究所韦发南教授鉴定。

2 提取与分离

鸡尾木阴干叶粗粉 2.0 kg, 95% 乙醇浸提 5 次, 减压旋转蒸发除溶剂后得浸膏 324 g。浸膏用 2% HCl 溶解, CHCl₃ 萃取 3 次, 减压除去 CHCl₃ 得粗提物。

将粗提物干法上硅胶柱, 以石油醚—丙酮(3:1)为洗脱剂洗脱, 每 15 mL 一份接液, 收集第 17~36 份洗脱液, 合并后回收溶剂得到红色粘稠物。以石油醚重结晶得黄色片状结晶。进一步升华纯化, 得到白色针状结晶, 为化合物 I。

另将粗提物用丙酮溶解, 拌入粗硅胶, 挥干丙酮, 干法装柱。石油醚、乙酸乙酯、丙酮洗脱后, 以乙酸乙酯—甲醇(10:1)洗脱, 每 15 mL 一份接液, 用薄层层析检查(I₂ 显色), 相同部分合并, 第 11~26 份合并减压浓缩, 蒸干溶剂得白色晶体, 为化合物 II。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状晶体, 易溶于有机溶剂和水; mp: 35~37 °C (升华); IR (KBr, cm⁻¹): 3583、3262(S), 3170(m), 2970(S), 1699(S), 1460、1435、1378 (m), 1295、1221、1186、1013、863、704 (S); ¹H NMR (CDCl₃) δppm: 1.27(12H, S, CH₃), 1.65(1H, S, NH 氘代消失), 2.30(4H, S, CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃) δppm: 210.6 (C=O), 55.7 (C-2), 54.0 (C-3), 31.9 (C-4); EI-MS, 70ev, m/z (相对丰度): 155 (M⁺, 5.8), 140 (M-CH₃, 100), 83 (M-C₄H₈NH₂, 88), 58 (C₃H₈N, 53), 42 (CH₂=C=O, 50)。以上 IR 谱、¹H NMR 谱、¹³C NMR 谱、质谱数据与 The Sadtler Standard Spectra 标准谱图对照, 确定该化合物即为 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮。结构见图 1:A。

化合物 II: 白色针状晶体, 易溶于有机溶剂和

水; mp: 213~217 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3450~3100 (w. w), 2910 (S), 2848 (S), 1630 (w), 1546 (w), 1450 (m), 1340 (S), 1310 (m), 1135、1088、455 (w), 390 (m); ¹H NMR (TFA) δppm: 1.81 (6H, m, a), 2.07 (6H, m, b), 2.29 (3H, m, c), 5.00~8.00 (2H, S, NH₂, 氘代消失); ¹³C NMR (D₂O) δppm: 64.2 (C-N), 53.1 (C-2), 35.6 (C-4), 29.5 (C-3); EI-MS, 70ev, m/z (相对丰度): 151 (M⁺, 13.5), 108 (M-C₃H₇, 6.0), 94 (M-C₄H₉, 100), 57 (C₄H₉, 9.8), 41 (HC≡CNH₂, 6.2)。以上 IR 谱、¹H NMR 谱、¹³C NMR 谱、质谱数据与 The Sadtler Standard Spectra 标准谱图对照, 确定该化合物即为金刚烷胺。结构见图 1:B。

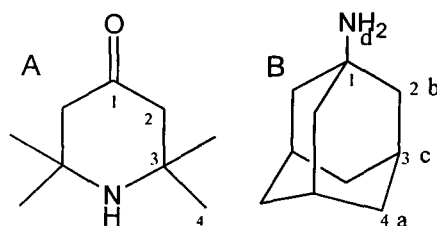


图 1 化学结构图

Fig. 1 Chemical structures

A: 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮; B: 金刚烷胺。

A: 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone; B: Aminoantane.

参考文献:

- 讥文升, 李安良. 1999. 药物化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 507.
- Li SG(李树刚), Wei FN(韦发南). 1982. New plants on limestone hills from Guangxi (广西石灰岩石山新植物)[J]. Guihaia(广西植物), 2(3): 129-133.
- Liu SH(刘绍华), Xie YC(谢运昌), Cheng JY(程菊英). 1992. Studied on the chemical constituents from *Excoecaria venenata* (鸡尾木化学成分的研究)[J]. Guihaia(广西植物), 12(2): 133-135.
- Lu X(卢昕), Liu CW(刘承伟), Fu LN(付丽娜), et al. 2005. GC/MS analysis of chemical constituents from volatiles in *Excoecaria venenata* (鸡尾木叶脂溶性挥发物化学成分的 GC/MS 分析)[J]. Guihaia(广西植物), 26(1): 107-109.
- Lu X(卢昕), Zhang XS(张新申), Liu CW(刘承伟). 2003. Determination of inorganic elements in *Excoecaria venenata* by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (火焰原子吸收法测定鸡尾木中无机元素的含量)[J]. Chem Res Appl (化学研究与应用), 15(5): 676-677.
- Qi YC(齐迎春), Hu C(胡城), Tan YY(谭远友). 2001. Experimental study on the bacteriostasis of *Oxytropis glacialis* (冰川棘豆抑菌作用试验研究)[J]. Special Wild Economic Animal Plant Research (特产研究), (1): 22-23.