



塞内加尔刺桐生物碱成分的研究

计余燕, 李敏, 余丽梅, 张子怡, 陈业高*
(云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500)

摘要:塞内加尔刺桐(*Erythrina senegalensis*)枝叶以甲醇提取,用硅胶柱层析和Sephadex LH-20凝胶柱层析进行化学成分分离纯化,得到5个生物碱,经核磁共振波谱和理化性质分析对化合物结构进行鉴定,鉴定它们的结构为erytharbine (1)、(+)-erysotramidine (2)、erysotrine (3)、erysotrine-*N*-oxide (4)、(+)-11 α -hydroxyerysotrine (5)。均为首次从塞内加尔刺桐中分离得到。

关键词:塞内加尔刺桐;生物碱;结构鉴定

中图分类号:R284.1

文献标志码:A

文章编号:1674-4942(2022)02-0125-04

Study on Alkaloids from *Erythrina senegalensis*

Ji Yuyan, Li Min, Yu Limei, Zhang Ziyi, Chen Yegao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: Five alkaloids were isolated from *Erythrina senegalensis* by silica gel chromatography and Sephadex LH-20 chromatography. Their structures were identified as erytharbine (1), (+)-erysotramidine (2), erysotrine (3), erysotrine-*N*-oxide (4) and (+)-11 α -hydroxyerysotrine (5) by the analysis of NMR spectroscopic data combined with their physicochemical data. All the alkaloids were isolated from *Erythrina senegalensis* for the first time.

Keywords: *Erythrina senegalensis*; alkaloids; structure identification

豆科刺桐属(*Erythrina*)植物在全世界有100多种,主要分布于热带和亚热带地区,常见于公园和街道,其根及叶子均可入药^[1]。刺桐属植物主要含有生物碱,具有和箭毒一样的麻痹肌肉作用,后来又发现刺桐生物碱具有抗焦虑、促进睡眠、抑制乙酰胆碱酯酶和杀虫等活性^[2]。塞内加尔刺桐生长于近海平面至1 200 m的干燥、沙质和沿海草原以及有细砾石的高原,是一种耐多种土壤的植物。塞内加尔刺桐原产北非洲,云南西双版纳有栽培^[3]。前人研究表明,生物碱和黄酮是塞内加尔刺桐的主要活性成分^[4]。为进一步从刺桐属植物中寻找新的药用活性天然产物,我们对产于云南西双版纳的塞内加尔刺桐进行了生物碱成分研究,采用硅胶柱层析和Sephadex LH-20凝胶柱层析,从塞内加尔刺桐枝叶中分离得到5个生物碱,经核磁共振波谱和理化性质分析对化合物结构进行鉴定,鉴定结构分别为erytharbine (1)、(+)-erysotramidine (2)、erysotrine (3)、erysotrine-*N*-oxide (4)、(+)-11 α -hydroxyerysotrine (5),如图1所示。均为首次从塞内加尔刺桐中分离得到。

1 仪器和材料

1.1 仪器

超导核磁共振仪 DRX 500 MHz, 瑞士布鲁克公司; ZF-1 型三用紫外仪, 上海力辰邦西仪器科技有限公

收稿日期:2021-11-26

第一作者:计余燕(1996—),云南曲靖人,硕士研究生,研究方向为天然药物化学。E-mail:1904524286@qq.com

*通信作者:陈业高(1965—),湖北潜江人,教授,研究方向为天然药物化学。E-mail:ygchen48@126.com

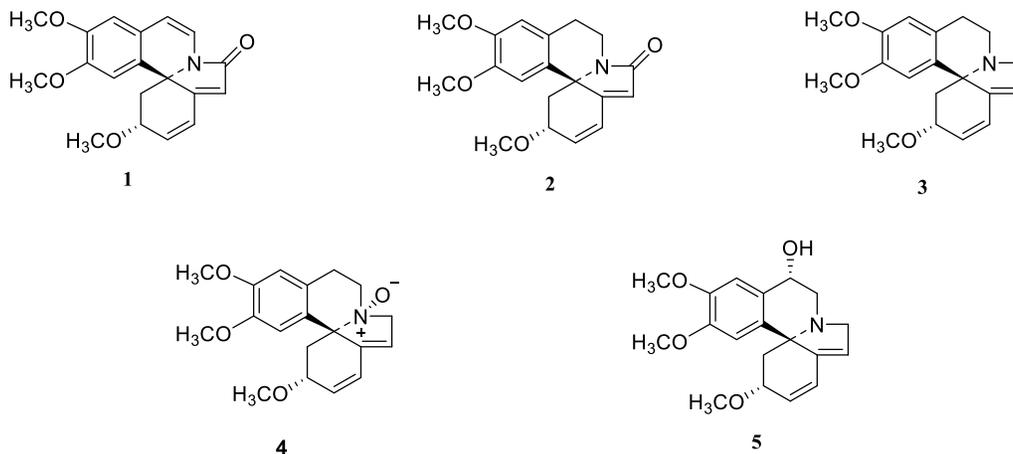


图1 化合物1~5的结构

Figure 1 Structures of compounds 1~5

司;N-1001型旋转蒸发器,东京理化器械独资工厂。

1.2 试剂

Sephadex LH-20凝胶,GE Healthcare Bio-Sciences AB;层析硅胶,青岛海洋化工厂;高效薄层层析硅胶板 HSGF254,烟台江友硅胶开发有限公司;显色剂为改良碘化铋钾溶液,10%浓硫酸-乙醇溶液;所用溶剂均为工业纯,重蒸后使用;其他试剂为分析纯或化学纯。

1.3 药材

塞内加尔刺桐枝叶采于云南西双版纳,由彭朝中(中国医学科学院药用植物开发研究所云南分所)采集,并鉴定为 *Erythrina senegalensis*。

2 提取与分离

塞内加尔刺桐枝叶(23 kg),风干粉碎后用甲醇(75 L)浸泡4次并减压浓缩,得到甲醇粗提物(1.5 kg)。将粗提物溶解于3%酒石酸溶液中,调节溶液的pH为2,用乙酸乙酯萃取5次,得到乙酸乙酯萃取部分和水层。向水层中加入氨水,调节溶液的pH为10,再用氯仿萃取5次水溶液,得到氯仿萃取部分(110 g),为粗生物碱。用硅胶(80~100目)对粗生物碱拌样,以硅胶柱层析(氯仿:甲醇1:0至0:1)进行洗脱,TCL检测,合并相同部分,得到2个馏分(A和B)。A部分经硅胶柱层析和Sephadex LH-20凝胶柱层析分离纯化得到erytharbine (1)(17 mg)、(+)-erysotramidine (2)(15 mg)、erysotrine (3)(30 mg)、erysotrine-N-oxide (4)(15 mg)和(+)-11 α -hydroxyerysotrine (5)(18 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:黄绿色油状物, MF: C₁₉H₁₉NO₄, MW: 325; ¹H NMR和¹³C NMR数据见表1、2,与文献报道的erytharbine的¹H NMR和¹³C NMR数据基本相同,因此确定为erytharbine^[5]。

化合物2:黄色油状物, MF: C₁₉H₂₁NO₄, MW: 327; ¹H NMR和¹³C NMR数据见表1、2,与文献报道的(+)-erysotramidine的¹H NMR和¹³C NMR数据基本相同,因此确定为(+)-erysotramidine^[6]。

化合物3:黄色粉末, MF: C₁₉H₂₃NO₃, MW: 313; ¹H NMR和¹³C NMR数据见表1、2,与文献报道的erysotrine的¹H NMR和¹³C NMR数据基本相同,因此确定为erysotrine^[7]。

化合物4:棕黄色油状物, MF: C₁₉H₂₃NO₄, MW: 329; ¹H NMR和¹³C NMR数据见表1、2,与文献报道的erysotrine-N-oxide的¹H NMR和¹³C NMR数据基本相同,因此确定为erysotrine-N-oxide^[8]。

化合物5:棕黄色油状物, MF: C₁₉H₂₃NO₄, MW: 329; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据见表1、2, 与文献报道的(+)-11 α -hydroxyerysotrine 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据基本相同, 因此确定为(+)-11 α -hydroxyerysotrine^[9]。

表1 化合物1~5的¹H NMR化学位移(500 MHz, CDCl₃)Table 1 ¹H NMR chemical shift of compounds 1~5

氢原子	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5
1	6.96(1H, dd, 10.3, 2.5)	6.90 (1H, dd, 10.2, 2.5)	6.58 (1H, dd, 10.1, 2.4)	6.58 (1H, dd, 10.1, 2.4)	6.59 (1H, dd, 10.1, 2.3)
2	6.34 (1H, d, 10.3)	6.33(1H, d, 10.2)	6.01 (1H, d, 10.2)	6.01 (1H, d, 10.2)	6.01 (1H, d, 10.2)
3	3.64 (1H, m)	3.87 (1H, m)	4.07 (1H, m)	4.41 (1H, m)	4.06(1H, m)
4	2.68 (1H, ddd, 11.4, 5.1, 1.5)	2.80 (1H, m)	2.54 (1H, ddt, 11.5, 5.5, 1.0)	2.10 (2H, m)	2.40 (1H, dd, 11.5, 5.5)
	1.39 (1H, t, 11.4)	1.76(1H, m)	1.86 (1H, t, 11.0)		1.79 (1H, dd, 11.5, 10.4)
7	6.08 (1H, s)	6.02(1H, s)	5.73 (1H, t, 2.5)	5.73 (1H, t, 2.5)	5.73 (1H, t, 2.5)
8			3.70 (1H, d, 3.1)	3.70 (2H, m)	3.93 (1H, m)
			3.52 (1H, m)		3.86 (1H, m)
10	6.91 (1H, d, 7.3)	3.99 (1H, ddd, 12.8, 8.4, 7.2) 3.61 (1H, ddd, 12.6, 7.0, 5.3)	3.59 (2H, m)	3.50 (2H, m)	3.57 (1H, dd, 14.2, 4.6) 3.11 (1H, dd, 14.2, 3.4)
11	6.16 (1H, d, 7.2)	3.03 (2H, m)	2.99 (1H, m) 2.92 (1H, m)	3.15 (2H, m)	4.70 (1H, t, 4.0)
14	6.66 (1H, s)	6.66 (1H, s)	6.82 (1H, s)	6.83 (1H, s)	6.83 (1H, s)
17	6.77 (1H, s)	6.77 (1H, s)	6.62 (1H, s)	6.72 (1H, s)	6.97 (1H, s)
3-OCH ₃	3.26 (3H, s)	3.26 (3H, s)	3.32 (3H, s)	3.35 (3H, s)	3.30 (3H, s)
15-OCH ₃	3.78 (3H, s)	3.78 (3H, s)	3.75 (3H, s)	3.75 (3H, s)	3.77(3H, s)
16-OCH ₃	3.88 (3H, s)	3.88 (3H, s)	3.85 (3H, s)	3.85 (3H, s)	3.89(3H, s)

表2 化合物1~5的¹³C NMR化学位移(125 MHz, CDCl₃)Table 2 ¹³C NMR chemical shift of compounds 1~5

碳原子	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5
1	123.9 (d)	124.3 (d)	125.7 (d)	122.1 (d)	125.7 (d)
2	137.8 (d)	136.4 (d)	131.5 (d)	133.9 (d)	131.5 (d)
3	74.7 (d)	75.0 (d)	76.2 (d)	75.7 (d)	76.1 (d)
4	42.7 (t)	37.3 (t)	41.3 (t)	31.0 (t)	40.6 (t)
5	65.9 (s)	66.5 (s)	66.8 (s)	82.8 (s)	66.3 (s)
6	155.4 (s)	157.1 (s)	142.3 (s)	138.6 (s)	142.1 (s)
7	120.2 (d)	120.4 (d)	123.0 (d)	118.3 (d)	123.7 (d)
8	169.0 (s)	171.1 (s)	56.5 (t)	70.9 (t)	58.8 (t)
10	120.7 (d)	41.5 (t)	43.4 (t)	59.4 (t)	51.0 (t)
11	113.3 (d)	27.2 (t)	23.8 (t)	27.2 (t)	64.6 (d)
12	124.2 (s)	126.6 (s)	126.3 (s)	125.9 (s)	128.4 (s)
13	125.0 (s)	128.7 (s)	131.2 (s)	128.5 (s)	129.8 (s)
14	106.8 (d)	108.2 (d)	109.3 (d)	108.8 (d)	108.7 (d)
15	147.8 (s)	148.6 (s)	147.7 (s)	148.2 (s)	148.2 (s)
16	148.6 (s)	147.1 (s)	147.1 (s)	149.1 (s)	148.5 (s)
17	110.4 (d)	112.3 (d)	111.6 (d)	110.7 (d)	110.4 (d)
3-OCH ₃	56.5 (q)	56.5 (q)	55.8 (q)	55.8 (q)	55.8 (q)
15-OCH ₃	56.2 (q)	56.2 (q)	55.9 (q)	55.9 (q)	55.9 (q)
16-OCH ₃	56.0 (s)	56.0 (s)	56.0 (s)	56.4 (s)	56.1 (s)

4 结论

对塞内加尔刺桐枝叶生物碱成分(氯仿萃取浸膏)进行分离纯化,得到并鉴定了5个生物碱,分别为 erytharbine (1)、(+)-erysotramidine (2)、erysotrine (3)、erysotrine-N-oxide (4)、(+)-11 α -hydroxyerysotrine (5)。以上化合物均首次从塞内加尔刺桐中分离得到。

参考文献:

- [1] FAHMY N M, AL-SAYED E, EL-SHAZLY M, et al. Comprehensive review on flavonoids biological activities of *Erythrina* plant species[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 123: 500–538.
- [2] 赵浩恩, 金传山, 许凤清. 刺桐属植物的生物碱类成分及药理作用的研究进展[J]. *广州化工*, 2018, 46(9): 13–16.
- [3] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第41卷[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [4] OH W K, LEE H S, AHN S C, et al. Prenylated isoflavonoids from *Erythrina senegalensis*[J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(8): 1147–1150.
- [5] TANAKA H, HATTORI H, TANAKA T, et al. A new *Erythrina* alkaloid from *Erythrina herbacea*[J]. *Journal of Natural Medicines*, 2008, 62(2): 228–231.
- [6] AMER M E, SHAMMA M, FREYER A J. The tetracyclic *Erythrina* alkaloids[J]. *Journal of Natural Products*, 1991, 54(2): 329–363.
- [7] SERRANO M A R, DE LUCA BATISTA A N, DA SILVA BOLZANI V, et al. Anxiolytic-like effects of erythrinian alkaloids from *Erythrina suberosa*[J]. *Química Nova*, 2011, 34(5): 808–811.
- [8] SARRAGIOTTO M H, FILHO H L, MARSAIOLI A J. Erysotrine-N-oxide and erythartine-N-oxide, two novel alkaloids from *Erythrina mulungu*[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1981, 59(18): 2771–2775.
- [9] JUMA B F, MAJINDA R R T. Erythraline alkaloids from the flowers and pods of *Erythrina lysistemon* and their DPPH radical scavenging properties[J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(10): 1397–1404.

(责任编辑: 刘 红)