

田菁的开发与利用 ——田肉粉的化学成分(II)

刘 湘

(化学与化学工程系)

摘要 研究了田菁种子炼胶后的副产物田肉粉的化学成分。从田肉粉中用层析等手段分得两个化合物,经元素分析与光谱分析(UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, MS)确定其一为2-羟基-3-甲基- γ -吡喃酮,是一新的吡喃酮类化合物,其二为6-氨基-9- β -D-呋喃核糖嘌呤,是一已知的嘌呤衍生物,为首次从田菁属植物中分离得到。

关键词 田菁;田肉粉;光谱分析;2-羟基-3-甲基- γ -吡喃酮;6-氨基-9- β -D-呋喃核糖嘌呤

0 前 言

田菁是一种资源十分丰富的绿地作物,其种子可提取得到田菁胶,田菁胶与国际上著名的瓜尔胶性能相似,应用十分广泛^[1]。田菁种子提取田菁后约70%的副产品称为田肉粉,田肉粉的综合利用既可解决废料的处理问题,又可降低田菁胶的成本,因此田肉粉的应用成为田菁的开发与利用的重要环节。目前,这方面的工作正在进行,并取得一定进展^[2]。

田肉粉化学成分的研究可为田肉粉的综合利用提供理论上的指导。目前已进行了化学成分的种类及部分成分含量的研究^[3],结果表明田肉粉可脱毒去味作为饲料及从中提取具有药用价值的生物活性成分。本文将对田肉粉碱性部位的化学成分进行分离鉴定方面的研究,因为这个部位常能引起牲畜的呕吐、腹泻等,而且也是生物活性成分含量最多的部位。有关分离鉴定方面的工作,只有美国 Powell 等学者做过,他们采用一些先进分离手段,从田菁种子中得到了抗白血病物质 Sesbanimide A 与 Sesbanimide B^[4],植物生长抑制剂 Drummondone A 与 Drummondone B^[5]。本文对田肉粉的研究,主要采用经典的柱层析、薄层层析等分离方法,化合物结构主要由元素分析及 UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, MS 等光谱数据的分析来确定。

收稿日期:1992-02-08

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器

1.1.1 原料 1987年产于浙江温州的田菁种子提取田菁胶后的副产物。

1.1.2 试剂 除注明外均为C.P级与A.R级。

1.1.3 硅胶 200~300目硅胶及硅胶H与G为青岛海洋化工厂生产;薄层层析板自己铺制。

1.1.4 仪器 X_4 型显微熔点测定仪(所测熔点均未校正);Dip-181型自动数字旋光仪;UV-365型紫外-可见吸收光谱仪;FT-IR20SX型红外吸收光谱仪;WP-100Sy型、XL-200型核磁共振仪;日立M-80型色-质联用仪。

1.2 原料的浸取与两化合物的初步分离

浸取与初步分离过程如图1所示,共浸取6kg田肉粉,得残留物(I)280mg,残留物(II)14g。

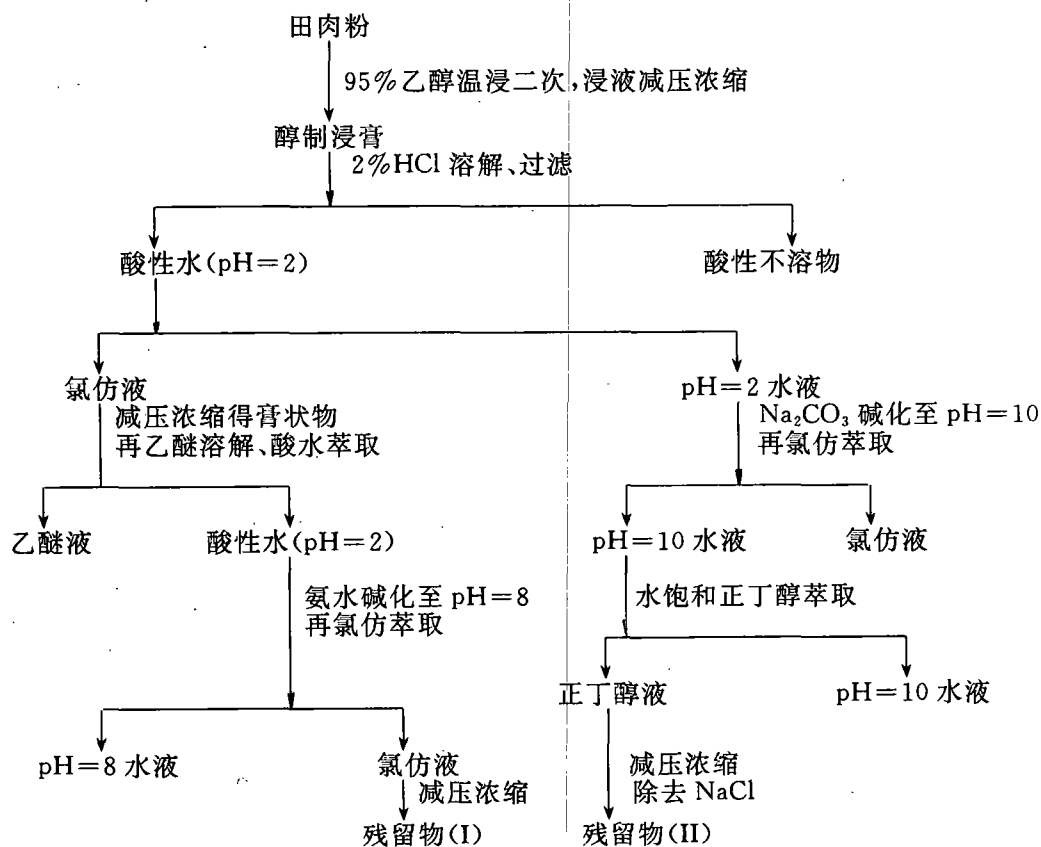


图1 提取流程图

1.3 化合物 SC-X₁ 的分离纯化及光谱等数据的测定

残留物(I)能溶于氯仿、丙酮、甲醇等溶剂。将残留物(I)在25g硅胶H柱上加压洗脱, 环

己烷-氯仿(4:1)混合溶剂为洗脱剂,每份收集 20ml,共 8 份。薄层检查发现第 4,5 两份为同一组分,合并后浓缩至干,重 46mg。此物具有升华性质,经升华提纯后得白色针状结晶 12mg,标为"SC-X₁".

经测定:SC-X₁ 的熔点为 122~124℃。元素分析实验值:C 57.38%,H 4.76%,不含氮。紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ):215nm(4.20),276nm(3.99)。红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:3300,2950,2870,1660,1620,1380,1260,1020。¹H 核磁共振(90MHz,CDCl₃) δ ppm:7.69(1H,d,J=6Hz),6.40(1H,d,J=6Hz),5.20(1H,s),2.34(3H,s),其中 δ 5.20 加 D₂O 后消失。质谱(EI)m/z(%):126(100),97(12.9),71(29.3),55(19.6),43(19.7),127(11.1)。

1.4 化合物 SC-X₂ 的分离纯化及光谱等数据的测定

残留物(II)能溶于甲醇和水。将残留物(II)在 320g 200~300 目硅胶柱上加压洗脱。甲醇-氯仿-浓氨水(5:5:1)混合溶剂为洗脱剂,集 40ml 为一份,共得 23 份。薄层检查第 5~8 份为相近组分,合并后(3.2g)再次进行柱层析,在 120g 硅胶 H 柱上用同样的洗脱剂加压洗脱,得 19 份(每份 30ml),各份浓缩后于 90℃ 烘干,其中第 13~18 份为混有胶状物的结晶,此 6 份合并后用甲醇洗去胶状物,剩余的结晶物用水重结晶二次,得白色针状结晶 82mg,标为"SC-X₂".

经测定:SC-X₂ 的熔点为 235~237℃(分解)。比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = -63.7$ (C:0.158,H₂O)。元素分析实验值:C 44.69%,H 4.78%,N 26.21%。紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ):208nm(4.42),258nm(4.27)。红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:3300,3150,2900,2830,1665,1605,1575,1470,1300。¹H 核磁共振(200MHz,DMSO-d₆) δ ppm:8.34(1H,s),8.13(1H,s),7.36(2H,s),5.88(1H,d),5.45(2H,d),5.19(1H,d),4.61(1H,m),4.14(1H,m),3.96(1H,m),3.60(2H,m),其中 δ ppm 7.36, 5.45, 5.19 三处峰加 D₂O 后消失。质谱(EI)m/z(%):267(1.4),237(4.8),178(26.8),164(67.8),148(12.8),136(68.2),135(100),119(9.9),108(36.4),66(14.4),31(24.0)。质谱(FD)m/z(%):269(100),270(13.93),271(2.01)。

2 结果与讨论

2.1 化合物 SC-X₁ 结构的确定

由质谱可知该化合物的分子量为 126,并由同位素峰的强度可知该化合物不含硫或卤素。元素分析实验值:C 57.38%,H 4.76%,不含氮。由上求得化合物的分子式为 C₆H₆O₃。C, H, O 含量计算值为:C 57.14%,H 4.80%,O 38.06%。由分子式可知不饱和度为 4。

紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ):215nm(4.20,276nm(3.99),显示分子有共轭结构存在。

红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:显示分子中存在羟基(3300cm⁻¹),甲基(2950,2870,1380cm⁻¹), α ,

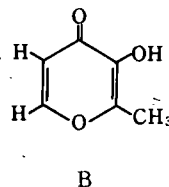
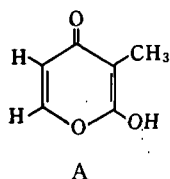
β -不饱和酮结构($\text{>C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-$)(1660,1620cm⁻¹),烯醚结构(1260,1020cm⁻¹),1620cm⁻¹

峰特强也表明 C=C 与氧相连,故分子中有 $\text{>C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-$ 这种结构

存在。

^1H 核磁共振谱中 δ 7.69(1H, d, $J=6\text{Hz}$), 6.40(1H, d, $J=6\text{Hz}$) 表明分子中含有两个处于邻碳上的烯质子, δ 5.20(1H, S) 加 D_2O 后消失表明是与烯键相连的羟基质子, δ 2.34(3H, S) 为与烯键相连的 CH_3 质子, δ 5.20, 2.34 两处都为单峰, 表明与 OH 及 CH_3 所连的碳原子上都无氢原子。

综上信息, SC- X_1 的结构可能为 A, B 之一。



B 结构由于形成分子内氢键, 羟基质子的化学位移不可能在 δ 5.20, 应在更低场 ($\delta > 10$). 同时 B 结构红外光谱中 $\nu_{\text{O-H}}$ 将在 3000cm^{-1} 附近, 而不应在 3300cm^{-1} . 因此排除 B 结构的可能性。

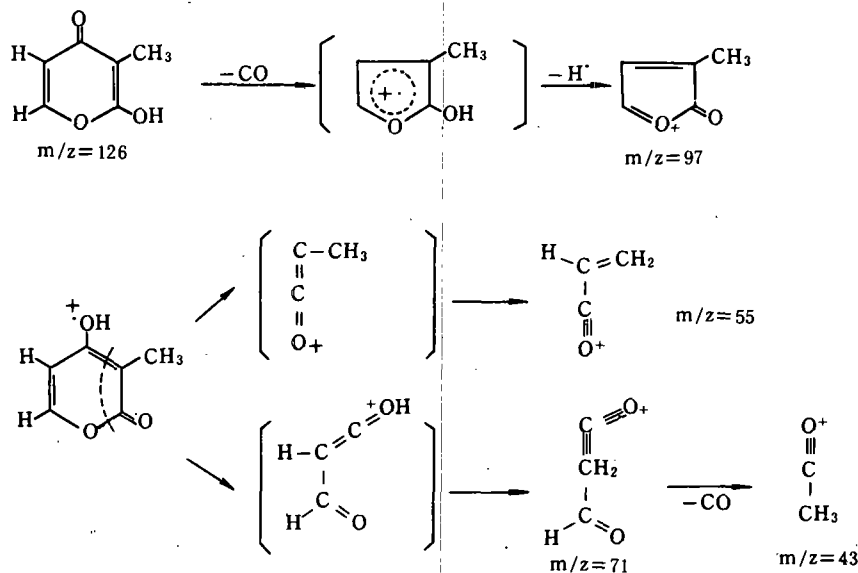


图2 化合物 SC- X_1 的质谱解析

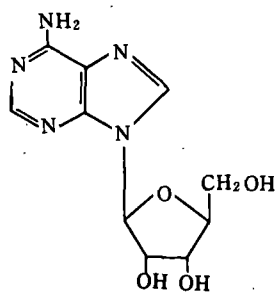
A 结构符合质谱中主要碎片离子的解析(图2), 故最终确定 SC- X_1 的结构为 A 结构。它

是一个新的吡喃酮类化合物, 化学名称为 2-羟基-3-甲基- γ -吡喃酮, 其药理试验还未进行。

2.2 化合物 SC-X₂ 结构的确定

由质谱(EI)可知分子量为 267, 分子中含有奇数个氮原子。从质谱(FD)的同位素峰可知该化合物不含硫或卤素。已知元素分析实验值, 由此求得 SC-X₂ 的分子式为 C₁₀H₁₃N₅O₄。C, H, N, O 含量的计算值分别为: 44.94%, 4.90%, 26.21%, 23.95%。化合物的不饱和度为 7。

从文献[6]得知化合物 SC-X₂ 的质谱(EI)与化合物 Adenosine(6-氨基-9- β -D-呋喃核糖嘌呤)的质谱一致, 包括各碎片离子质荷比与相对丰度。Adenosine(C₁₀H₁₃N₅O₄)是一嘌呤类衍生物, 它的结构如图所示。下面从实验所得光谱数据对 SC-X₂ 的结构进一步确证。



化合物 SC-X₂ 显示旋光性, 表明分子有手性。Adenosine 有 4 个手性碳。

紫外光谱 $\lambda_{max}^{H_2O}$ 在 208nm 及 258nm 处的强吸收显示出芳香共轭性, 与 Adenosine 的结构相符。

红外光谱中 3300cm⁻¹ 的强吸收表明羟基的存在, 3150cm⁻¹ 为 ν_{N-H} 的吸收峰(由于氮上孤对电子与双键 $p-\pi$ 共轭效应, 故比正常吸收峰 3300cm⁻¹ 红移一些), 2900, 2830, 1470cm⁻¹ 表明次甲基存在(次甲基与杂原子相连而使吸收峰稍些红移), 1665, 1605, 1575cm⁻¹ 为 C=C 与

C=N 双键的伸缩振动, 1300cm⁻¹ 为 ν_{C-N} 吸收峰。

¹H 核磁共振谱中各质子的化学位移归属为: H¹: δ 8.34(1H, S); H²: δ 8.13(1H, S); H³, H⁴: δ 7.36(2H, S); H⁵: δ 5.88(1H, d); H⁶, H⁷: δ 5.45(2H, d); H⁸: δ 5.19(1H, d); H⁹: δ 4.61(1H, m); H¹⁰: δ 4.14(1H, m); H¹¹: δ 3.96(1H, m); H¹², H¹³: δ 3.60(2H, m), δ 3.35, 2.50 分别为 H₂O 与 DMSO 的溶剂峰。各质子的化学位移与裂分峰数目符合 Adenosine 结构中各质子所处的环境。加 D₂O 后, δ 7.36, 5.45, 5.19 三处峰消失, 这三处都是与杂原子相连的活泼氢。

质谱(EI)中主要碎片离子峰的解析如图

4.

综上各光谱的解析, 可以确证化合物 SC-X₂ 与 Adenosine 是一致的, 化学名称是 6-氨基-9- β -D-呋喃核糖嘌呤, 为首次从田菁属植物中分离得到。Adenosine 可用于食品添加剂, 调味剂及药物制造^[7]。

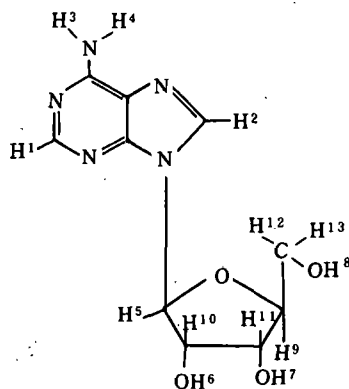


图 3 Adenosine 各氢质子的编号

3 结 论

从田内粉的95%乙醇提取物的酸溶部分,经萃取、层析等手段分离纯化得到两个结晶

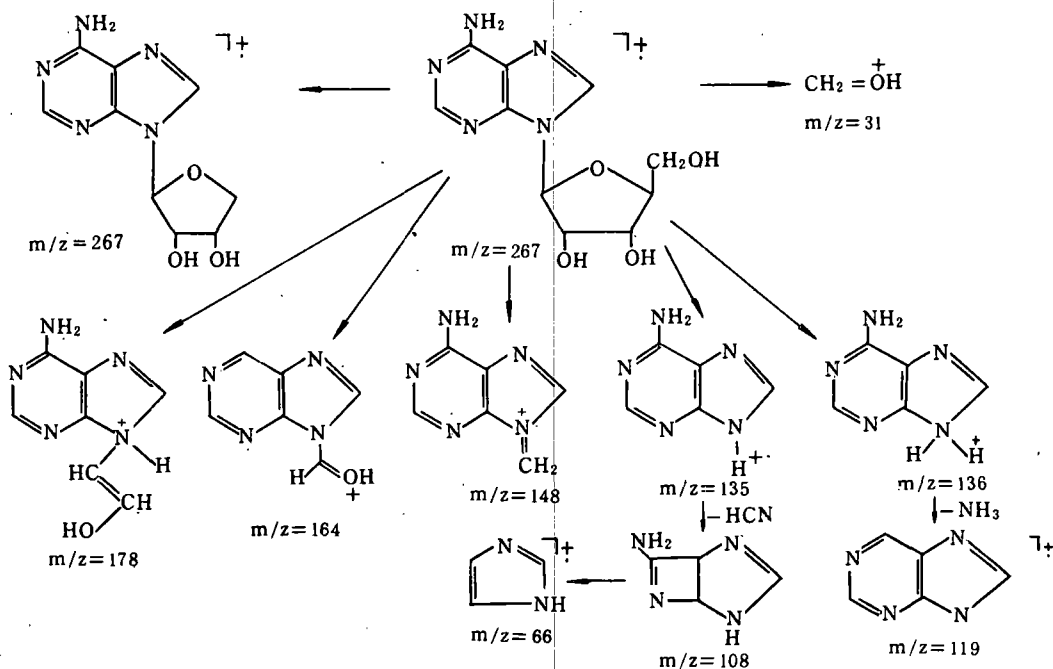


图4 Adenosine的质谱解析

化合物 SC-X₁ 和 SC-X₂. 经元素分析与紫外、红外、¹H 核磁共振、质谱等光谱数据的综合解析,确定 SC-X₁ 的结构是 2-羟基-3-甲基-γ-吡喃酮类化合物,是一未见报道的吡喃酮类化合物;SC-X₂ 的结构是 6-氨基-9-β-D-呋喃核糖嘌呤,是一已知的嘌呤类衍生物,为第一次从田菁属植物中分离得到。

完

致 谢

本文完成过程中,得到华东化工学院甘礼雅副教授和徐寿昌教授的指导。化合物光谱数据由华东化工学院分析测试

中心与上海有机化学研究所测定。在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 王宗训等. 田菁胶及其应用. 科学出版社, 1982
- 2 华东化工学院田菁科研小组. 田肉粉开发利用研究的工作报告(内部资料), 1991:1
- 3 刘湘. 田菁的开发与利用——田肉粉化学成分的研究(1). 无锡轻工业学院学报, 1992;3
- 4 Powell R G, Smith C R, et al. J Am Chem Soc, 1983;105(11);3739~41
- 5 Powell R G, Weisleder D, et al. J Org Chem, 1986;51(7);1074~6
- 6 Heller S R and Milne G W A. Mass Spectral Data Base, 1978;2:1920
- 7 北大化学系. 有机化学词典. 科学出版社, 1987

Exploitation and Utilization of *Sesbania Cannabina* Pers. —Studies of Chemical Components of S. C. Powder (II)

Liu Xiang

(Dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract Chemical components of S. C. powder, a byproduct from S. Cannabinapers. seeds refined gum, were studied in this paper. Two compounds were isolated from S. C. powder by chromatographic method and others. Based on elementary analysis and spectrum analysis (UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, MS), one of compounds was characterized 2-hydroxy-3-methyl- γ -pyrone and is a new pyrone compound. The other compound was characterized as a known purine derivant 6-amino-9- β -D-ribofuranosyl purine. but it is first time to be extracted from S. C. plant.

Key-words *Sesbania cannabina pers*; S. C. powder; Spectrum analysis; 2-hydroxy-3-methyl- γ -pyrone; 6-armino-9- β -D-ribofuranosyl purine