

葱皮忍冬中2, 3-quinoxaline, 1, 4-dihydro互变异构体的分离和鉴定

陕西省中药研究所(咸阳 712000) 李强 任茜

葱皮忍冬为忍冬科忍冬属植物 *Lonicera Ferdinandii* Franch. 的叶, 是陕西地方民间习用草药, 具有清热解毒、抗菌消炎等作用[1]。从其叶的乙醇提取物中分得单体化合物2, 3-quinoxaline, 1, 4-dihydro, 在国外作为一种抗氧化剂, 能增加聚氧树脂在高温条件下的抗氧化作用[2, 3], 另外还具有抗感光作用[4]。核黄素分解后产生该化合物作为核黄素分解的质控标准[5]。经检索从忍冬属植物中分得此种成分, 尚属首次。

1 提取和分离

葱皮忍冬干叶(采自陕北崂山林区, 原植物系西北植物研究所杨金祥副研究员鉴定)的粗粉, 经70%乙醇提取3次, 每次2h, 回收乙醇, 加乙酸乙酯萃取。回收乙酸乙酯, 加硅胶搅匀, 蒸干, 研磨后干法上柱, 氯仿为洗脱剂, 洗净叶绿素, 收集第一个亮兰色荧光带。回收氯仿得粗品。用氯仿溶解粗品加适量甲醇, 打开瓶塞放置数日, 析出淡黄色针晶。

2 鉴定

2.1 由质谱低质量端知含有 m/z 39, 50, 51, 63, 65, 71, 78, 105 等离子为芳烃特征离子系列, 可知样品中含有苯环结构。在质谱高质量端出现 m/z 162 离子, 强度为基峰, 其它离子 m/z 134 (为 $162-28$), m/z 106 (为 $162-2 \times 28$) 与离子 m/z 162 间丢失合理, 判断 m/z 162 为分子离子。因分子离子为基峰, 说明分子中存在着共轭结构体系, 连续丢 2 个 28 amu, 说明分子可能存在 2 个羰基[6], 经过图谱解析和标准谱图核对, 样品的结构为 2, 3-quinoxaline, 1, 4-dihydro[7], 其结构式见图。

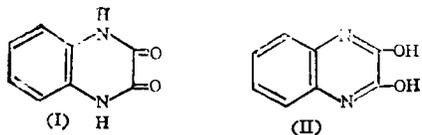


图 1、II 的化学结构式

IR 光谱中存在苯环吸收, 由 1800, 1900 及 751cm^{-1} 吸收判断, 含有 4 个相邻氢的芳环, 即 1, 2 取代苯环。由 3172cm^{-1} , 1681cm^{-1} 吸收判

断, 即 N-H 吸收和 $-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{NH}}$ 结构单元, 这证明结构为 (I) 式。

2.2 经查 Sadtler 标准红外光谱图集, 该化合物给出的谱图(石蜡油涂片法制样), 标出的结构式为 II 见图, 与结构式 (I) 不同。

2.3 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS 内标) 中, 只有苯环氢吸收比较特征, 而 -NH, -OH 氢呈弥散区分不清。为了证实上述结构, 进行了 UV 光谱分析。

2.4 UV 光谱 (1.05mg, 配成 25ml 氯仿溶液) 中存在多种共轭吸收, 结构为 I。在溶液中加入 2 滴 17% 盐酸溶液, 图谱基本不变。在溶液中加入一滴 1mol/L 的 NaOH 水溶液, 谱图发生红移。确定样品在氯仿溶液中结构为 I。因为 I 是烯醇式结构, 呈弱酸性, 在酸性条件下结构不变。而在碱性条件下其结构要发生变化, 形成酮式结构 II, 该化合物因有酰胺结构单元的酮式结构呈弱碱性。因此谱图发生了红移。

2.5 样品的结构: 该结晶为固体物质, 其结构为 2, 3-quinoxaline, 1, 4-dihydro, 在溶液中发生互变异构[8], 结构 I 在酸性条件下变为结构 II, 在碱性条件下, 结构 II 又可变为结构 I。

致谢: 质谱、核磁和红外光谱由西安近代化学研究所赵效文高工代测; 紫外光谱由陕西省药品检验所孙文基副研究员代测。

参 考 文 献

- 1 李家骏, 等. 秦巴山区经济动植物. 西安: 陕西师大出版社, 1990. 167
- 2 JP (1986) 6813, 476
- 3 US (1969) 3426, 984
- 4 Saito I, et al. Biochem, 1967, 6(1), 3602
- 5 CA 1968, 68, 10733j
- 6 Kovacic V, et al. OMS, 1973, 7(4), 449
- 7 Heller S R, et al. EPA/NiH Mass Spectral Data Base, Washington, Government Printing office, 1978
- 8 Redd E H. Chemistry of Carbon Compound, Vol 4. New York: Academic Press, 1976

(1993-02-05 收稿)