

# 中药韭子中一个新酰胺成分

中国科学院上海药物研究所 (200031) 桑圣民\* 毛士龙 劳爱娜\*\* 陈仲良

**摘要** 从百合科植物韭 *Allium tuberosum* Rottler 的种子中分离并鉴定了 5 个含氮化合物: *N*-顺式-阿魏酰基-3-甲基多巴胺 (I), *N*-反式-阿魏酰基-3-甲基多巴胺 (II), *N*-反式-香豆酰酪胺 (III), 3-甲酰吲哚 (IV) 和 3-吡啶羧酸 (V), 其中 I 为新化合物, 命名为韭子碱甲 (tuberosine A), 其它化合物均为首次从该植物中分得。

**关键词** 韭子 韭子碱甲 *N*-顺式-阿魏酰基-3-甲基多巴胺

## A New Amide from Tuber Onion (*Allium tuberosum*) Seed

Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences (Shanghai 200031) Sang Shengmin, Mao Shilong, Lao Aina and Chen Zhongliang

**Abstract** Five compounds were isolated from the seed of *Allium tuberosum* Rottl. ex Spreng. . On the basis of chemical and spectroscopic analysis, they were identified as *N*-*cis*-feruloyl-3-methyldopamine (I), (named tuberosine A), *N*-*trans*-feruloyl-3-methyldopamine (II), *N*-*trans*-coumaroyl tyramine (III), 3-formylindole (IV) and 3-pyridine carboxylic acid (V). Among them, I was a new compound, II ~ V were obtained from this plant for the first time.

**Key words** *Allium tuberosum* Rottl. ex Spreng. tuberosine A *N*-*cis*-feruloyl-3-methyldopamine

韭子为百合科植物韭 *Allium tuberosum* Rottl. ex Spreng. 的种子。其植物资源丰富, 全国各地皆产, 以河北、山西、吉林、江苏、山东、安徽、河南等地产量最大。韭子具有补肝肾、暖腰膝、壮阳固精的作用<sup>[1]</sup>。但国内外对其化学成分的研究尚未见报道。为了科学地评价和使用韭子, 我们对其化学成分进行了较系统的研究<sup>[2,3]</sup>。本文报道韭子中 5 个含氮化合物的分离和结构鉴定。

化合物 I 为无色油状物, IR 显示 3 389 (NH, OH) 和 1 647 (CO) 吸收峰。HRMS 显示其分子式为 C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>。其 EIMS 显示 m/z 343 [M]<sup>+</sup>, 3-methyldopamine 的特征峰 m/z 167 及 150, feruloyl 的峰 m/z 177。化合物 I 的质谱与我们从该植物中分得的 *N*-*trans*-feruloyl-3-methyldopamine (II) 的完全一致, 两者氢谱除双键氢略有不同外, 其它基本一致。以上光谱表明化合物 I 为阿魏酸与 3-甲基多巴胺形成的酰胺。化合物 I 的 <sup>1</sup>H NMR 显示阿魏酸部分双键的两个烯质子 δ<sub>6.45</sub> (1H, d, J = 12.6 Hz) 和 δ<sub>5.64</sub> (1H, d, J = 12.6 Hz), 与化合物 II 比较, 其中羰基 β 位的烯质子 δ<sub>5.64</sub> 处于高场, 表明该质子与羰基成反式, 不受羰基去屏蔽效应的影响, 故 I 的双键应处于顺式。另外, 两个烯质子的 J 值 (12.6 Hz) 也进一步表明化合物 I 的双键为顺式。因此化合物

I 的结构鉴定为 *N*-*cis*-feruloyl-3-methyldopamine (图 1), I 为新化合物, 命名为韭子碱甲 (tuberosine A)。

化合物 II ~ V 的结构通过它们的光谱数据与文献值比较, 进行鉴定。

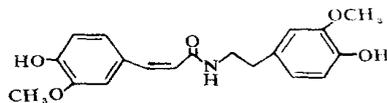


图 1 韭子碱甲的化学结构式

### 1 仪器和材料

Buchi-510 熔点测定仪 (温度计未校正), Jasco, Dip-181 旋光测定仪, Perkin Elmer-599B 型红外光谱仪, Bruker Am-400 型核磁共振仪, MAT-711 型质谱仪。

实验材料购自上海市药材公司, 上海药检所包雪声教授鉴定。

### 2 提取和分离

将 50 kg 韭子粉碎, 先用石油醚脱脂 3 次, 药渣以 95% 的乙醇提取, 减压浓缩至无醇味, 再依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取。其中乙酸乙酯部位经多次硅胶柱层析, Sephadex-LH 20 柱层析及制备性薄层层析得到化合物 I (15 mg), II (100 mg), III (10 mg), IV (12 mg), V (40 mg)。

\* Address: Sang Shengmin, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai  
\*\* 联系人

### 3 鉴定

化合物I: 无色油状物,  $[\alpha]_D^{25} - 0.88$  (c, 0.48, MeOH), HRMS显示分子式为  $C_{19}H_{21}NO_5$  EIMS  $m/z$  343  $[M]^+$ , 193, 177, 167, 150, 117 IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3 369, 1 647, 1 599, 1 516, 1 275, 1 126, 1 034  $^1H$ NMR ( $CD_3COCD_3$ ):  $\delta$  7.21(1H, d, J= 1.7 Hz), 6.75(1H, dd, J= 8.2, 1.7 Hz), 6.60(1H, d, J= 1.6 Hz), 6.58(1H, d, J= 8.3 Hz), 6.54(1H, d, J= 8.2 Hz), 6.45(1H, d, J= 12.6 Hz), 6.44(1H, dd, J= 8.2, 1.7 Hz), 5.64(1H, d, J= 12.6 Hz), 3.67(3H, s), 3.61(3H, s), 3.27(2H, t, J= 7.3 Hz), 2.53(2H, t, J= 7.3 Hz)

化合物II: 淡黄色粉末 EIMS  $m/z$  343  $[M]^+$ , 194, 193, 192, 177, 167, 150, 117 IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3 367, 1 655, 1 593, 1 516, 1 429, 1 271, 1 157, 978  $^1H$ NMR ( $CD_3COCD_3$ ):  $\delta$  7.48(1H, d, J= 15.7 Hz), 7.18(1H, d, J= 1.8 Hz), 7.05(1H, dd, J= 8.0, 1.7 Hz), 6.89(1H, d, J= 1.6 Hz), 6.83(1H, d, J= 8.0 Hz), 6.73(1H, d, J= 7.8 Hz), 6.69(1H, dd, J= 7.8, 1.6 Hz), 6.53(1H, d, J= 15.7 Hz), 3.87(3H, s), 3.82(3H, s), 3.51(2H, t, J= 7.3 Hz), 2.77(2H, t, J= 7.3 Hz)  $^{13}C$ NMR ( $CD_3COCD_3$ ):  $\delta$  166.9(s), 149.1(s), 148.6(s), 148.2(s), 145.7(s), 140.7(d), 131.6(s), 128.0(s), 122.5(d), 121.9(d), 119.6(d), 116.1(d), 115.7(d), 113.2(d), 111.4(d), 56.9(q), 41.7(t), 35.9(t) 综合分析并结合文献<sup>[4]</sup>, 化合物II鉴定为: *N-trans-feruloyl-3-methyldopamine*

化合物III: 淡黄色粉末 mp 238°C~ 240°C. 分子式为  $C_{17}H_{17}NO_3$   $^1H$ NMR ( $CD_3OD$ ):  $\delta$  7.28(1H, d, J= 15.7 Hz), 7.22(2H, d, J= 8.5 Hz), 6.89(2H, d, J= 8.2 Hz), 6.61(2H, d, J= 8.4 Hz), 6.54(2H, d, J= 8.4 Hz), 6.21(1H, d, J= 15.7 Hz), 3.29(2H, t, J= 7.2 Hz), 2.57(2H, t, J= 7.2 Hz) 综合分析并结合文献<sup>[5]</sup>, 化合物III鉴定为: *N-trans-coumaroyl tyramine*

化合物IV: 白色粉末 mp 197°C~ 199°C. 分子式为  $C_9H_9NO$  EIMS  $m/z$  145  $[M]^+$ , 144, 116, 89, 63  $^1H$ NMR ( $CD_3COCD_3$ ):  $\delta$  10.0(1H, s), 8.21(1H, dd, J= 7.0, 2.0 Hz), 8.20(1H, s), 7.55(1H, dd, J= 1.7, 7.2 Hz), 7.25(2H, m) 综合分析并结合文献<sup>[6]</sup>, 化合物IV鉴定为: 3-formylindole

化合物V: 白色粉末, 分子式为  $C_6H_7NO_2$  EIMS  $m/z$  123  $[M]^+$ , 105, 78, 51  $^1H$ NMR (DMSO):  $\delta$  9.07(1H, s), 8.79(1H, d, J= 4.5 Hz), 8.29(1H, d, J= 7.9 Hz), 7.53(1H, dd, J= 7.9, 4.5 Hz) 综合分析并结合文献<sup>[7,8]</sup>, 化合物V鉴定为: 3-pyridine carboxylic acid

#### 参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1986 1646
- 2 San S M, et al. J Nat Prod, 1999, 62 1028
- 3 San S M, et al. Phytochemistry, 52 1611
- 4 Tamaka H, et al. Phytochemistry, 1989, 28 2516
- 5 Okuyama T, et al. Planta Med, 1986, 3 171
- 6 Chowdhury B K, et al. Phytochemistry, 1971, 10 481
- 7 Bild von N, et al. Helv Chim Acta, 1967, 50 1885
- 8 Sadler Standard Spectra (NMR Spectra 13458M)

(1999-07-05收稿)

## CWJ超微粉碎机问世

### 攻克粉碎过程中的温升难题,通过浙江省科委技术成果鉴定

这是一种特别适宜于纤维类中草药及矿物类、骨质类中药材常温下超微粉碎的新一代单元设备,日前通过了省级新产品鉴定,专家认为该机的试制成功是粉体工程的重大突破,对促进中医、中药的发展具有现实意义。

该产品是依托产、学、研联合自主开发研制的新颖高效组合式超微粉碎设备,设计先进,其创新性、先进性在于将高精度涡轮式分级和高速冲击微粉碎机有机结合,成功地解决了粉碎过程中的温升问题,达到较大的节能效果,且具有较好的使用可靠性;并配有高压负压吸风系统,使产品结构紧凑、效率高、运行可靠,粉碎粒度达10微米以下,最细对中草药材可达3~5微米以下,粒度无极可调,粒度分布窄。

经用户使用,反映良好,认为该机是现阶段中药制备过程中“切碎”工序应用超微粉碎技术的较佳机型,它比传统方式减少污染,降低成本,改善环境,操作简便,占地少,投资小,能耗低,且粉碎细度能达到与气流粉碎机同样的要求,便于工业化生产,发展整个中药产业。

#### 规模大、新品多、品种全成套超微粉碎设备生产基地

浙江丰利粉碎设备有限公司 电话/传真: 0575-3185888 3100888 3182888

总经理: 王春峰 联系人: 叶向红 地址: 浙江省嵊州市城关罗柱岙 邮编: 312400