

仙人掌 (*Opuntia vulgaris* Mill.) 中的一个新生物碱蒋建勤*, 叶文才, 刘玉红¹, 陈真, 闵知大, 楼凤昌

(1. 中国药科大学天然药化教研室, 江苏南京 210038; 2. 山东中医药大学药物化学教研室, 山东济南 250000)

摘要: 目的 研究仙人掌的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱法、离子交换色谱法分离仙人掌化学成分, 用波谱学方法鉴定结构。结果 自仙人掌中分得 3 个化合物, 分别鉴定为仙人掌素 B(I)、羟脯氨酸(II)、酪氨酸(III)。结论 I 为新化合物。

关键词: 仙人掌; 仙人掌素 B; 生物碱

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2003)09-0677-03

A new alkaloid from *Opuntia vulgaris*

JIANG Jian-qin*, YE Wen-cai, LIU Yu-hong, CHEN Zhen, MIN Zhi-da, LOU Feng-chang

(Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

Abstract: **Aim** To study the chemical constituents of the stems of *Opuntia vulgaris* Mill (Cactaceae). **Methods** The compounds of *Opuntia vulgaris* were isolated by chromatography of Amberlite Dowex 50 and silica gel, and identified by means of UV, IR, MS, 1D and 2D NMR. **Results** Three compounds were isolated and identified as: opuntin B(I), 4-hydroxyproline(II) and tyrosine(III). **Conclusion** Compound I is a new alkaloid.

Key words: *Opuntia vulgaris*; opuntin B; alkaloid

仙人掌(*Opuntia vulgaris* Mill.)系我国民间常用中草药,有行气活血、解热镇痛、消肿排脓之功效。前文^{1,2}已报道从仙人掌中分得了 15 个化合物。本文继续报道另 3 个化合物,经理化常数、波谱学方法鉴定其结构,分别命名为仙人掌素 B(I)、羟脯氨酸(II)、酪氨酸(III)。其中 I 为新化合物。文献³报道仙人掌科植物 *Lophophora williamsii* (Lem.) Coult 含有酰胺类生物碱,化合物 I 是仙人掌属(*Opuntia* Mill)植物中发现的第 1 个该类化合物。

化合物 I 浅黄色结晶, mp 213 °C。FeCl₃-K₃Fe(CN)₆反应呈蓝色,示该化合物含有酚羟基。IR(KBr)光谱显示有羟基(3348 cm⁻¹), 2 个羰基(1767, 1694 cm⁻¹)和苯环(1637, 1597, 1516, 1501 cm⁻¹)。UVλ_{max}^{MeOH} nm 229.00(0.341), 322.40

(0.669)处的吸收峰显示存在共轭体系。HREIMS 显示分子式为 C₁₇H₁₃NO₃(分子量为 279.2836, 计算值: 279.2898)。¹H NMR(aceton-d₆, 400 Hz, δ) 6.92(2H, d, J = 8.8 Hz), 7.53(2H, d, J = 8.8 Hz), 表明存在 1 对位取代的苯环, HMQC 显示对应的 C 信号分别为 δ 116.62(C_{3',5'}), δ 133.16(C_{2',6'}); ¹H-¹Hcosy 显示 δ 6.92(2H, d, J = 8.8 Hz) 与 δ 7.53(2H, d, J = 8.8 Hz) 相关, 与上述推断相吻合; HMBC 谱上 δ 7.53(H_{2',6'}) 与 δ 133.16, δ 160.10 相关; δ 6.92(H_{3',5'}) 与 δ 121.88(C_{1'}) 相关等信息进一步证实对位取代苯环的存在。¹H NMR(aceton-d₆, 400 Hz), δ 7.45(2H, dd, J = 8.4, 2.8 Hz), 7.37(2H, dd, 与 7.38 相重叠), 7.38(1H, tt, 与 7.37 相重叠) 3 组峰示一单取代苯环的存在, HMQC 显示对应的 C 信号分别为 δ 129.32(C_{2',6'}), 127.67(C_{3',5'}), 128.67(C_{4'}); ¹H-¹Hcosy 显示 δ 7.37 与 δ 7.45 相关, δ 7.37 与 δ 7.38 相关, 与 ¹H NMR 谱相吻合; HMBC 谱 δ 7.37(H_{3',5'}) 与 δ 129.32, 128.67 相

收稿日期: 2002-11-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39670852)

* 通讯作者 Tel: 86-25-5391248, E-mail: njjq@hotmail.com

关, δ 7.38 (H_4) 与 δ 127.67, δ 129.32 相关, δ 7.45 ($H_{2,6}$) 与 δ 127.67, 128.67, 133.83 相关; 进一步证实了单取代苯环的存在。

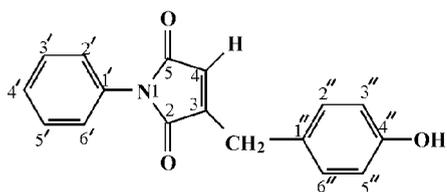


Figure 1 Chemical structure of compound I

化合物 I 的 ^{13}C NMR (BB + DEPT) ($acetone-d_6$, 100 MHz) 及 HMQC 示该化合物有 17 个 C, 其中有 6 个季 C 信号, 1 个 CH_2 信号, 10 个 CH 信号。

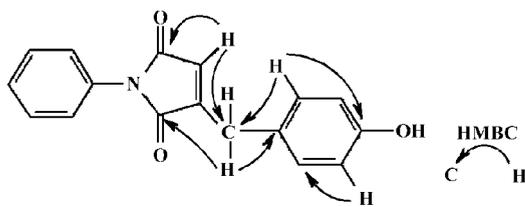


Figure 2 Main correlation HMBC for compound I

Table 1 NMR Data of compound I (in $acetone-d_6$)

| No. | 1H | ^{13}C | HMBC |
|-----|---------------------|----------|------------------------|
| 2 | | 174.05 | |
| 3 | | 126.75 | |
| 4 | 7.51 (t) | 134.24 | 171.00, 34.84 |
| 5 | | 171.00 | |
| 1' | | 133.83 | |
| 2' | 7.45 (dd, 8.4, 2.8) | 129.32 | 127.67, 128.67, 133.83 |
| 3' | 7.37 (dd) | 127.67 | 129.32, 128.67 |
| 4' | 7.38 (tt) | 128.67 | 127.67, 129.32 |
| 5' | 7.37 (dd) | 127.67 | 129.32, 128.67 |
| 6' | 7.45 (dd, 8.4, 2.8) | 129.32 | 127.67, 128.67, 133.83 |
| 1'' | | 121.88 | |
| 2'' | 7.53 (d, 8.8) | 133.16 | 34.84, 160.10 |
| 3'' | 6.92 (d, 8.8) | 116.62 | 121.88 |
| 4'' | | 160.10 | |
| 5'' | 6.92 (d, 8.8) | 116.62 | 121.88 |
| 6'' | 7.53 (d, 8.8) | 133.16 | 34.84, 160.10 |
| 7'' | 3.75 (2H, d, 2.8) | 34.84 | 121.88, 174.05 |

1H NMR 谱上 δ 7.51 (1H, t, $J = 2.8$ Hz) 示一双键质子, 并且与 CH_2 δ 3.75 (2H, d, $J = 2.8$ Hz) 存在烯丙偶合。在 HMBC 谱上 δ 3.75 ($7''-H$) 与 δ 121.88 ($C_{1'}$) 相关, δ 7.53 ($H_{2',6'}$) 与 δ 34.84 ($C_{7'}$) 相关; 在 EI-MS 谱上可看到 m/z 107 碎片信号, 表明对羟基苯基的存在。

在 HMBC 谱上还可观察到 δ 3.75 ($7''-H$) 与 δ 174.05 (C_1 -羰基) 相关, δ 7.51 (4-H) 与 δ 171.00 (C_5 -羰基) 34.84 ($C_{7'}$) 相关, 表明对羟基苯基连接在 C_3 位上, 由此推出, 单取代苯环应连接在 1 位 N 上。

综上所述, 该化合物的结构为 N-苯基-3-对羟基苯基-马来酰亚胺, 命名为仙人掌素 B (opuntin B)。

实验部分

1 仪器和材料

熔点仪用 XT4 双目体视显微熔点测定仪 (温度未校正); UV 用 Shimadzu UV 2100 型仪器测定; IR 用 Nicolet Compact 410 型红外光谱仪测定; NMR 用 Bruker ACF-300, 400 型及 Jeol JNM-EX400 型核磁共振仪测定; MS 用 EI50-400 HP5989A 和 Finnigan MAT TSQ 7000 质谱仪测定; 薄层色谱和柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 高效薄层预制板为烟台市化学工业研究所烟台化工科技开发实验厂产品; 阳离子交换树脂为 Dowex 50 型; 溶剂一般为分析纯。

仙人掌采自四川省康定县, 由中国科学院江苏植物研究所李云龙工程师鉴定。

2 提取分离

新鲜仙人掌地上部分 (170 kg) 用 90% EtOH 室温冷浸提取 4 次, 每次 72 h, 浸提液减压浓缩至无醇味。取一半浓缩液, 硅胶拌样上柱, 石油醚- Me_2CO 、 Me_2CO-H_2O 先后梯度洗脱, 石油醚- Me_2CO (8:1) 洗脱得化合物 I。取 Me_2CO-H_2O (10:1) 洗脱馏分 (茚三酮反应阳性) 浓缩, 20 倍量蒸馏水溶解, HCl 调至 pH 2, 通过阳离子交换树脂, 树脂先用蒸馏水洗脱, 再用 2% 氨水 1 300 mL 洗脱, 洗脱液中和至 pH 6~7, 浓缩至干, 样品用少量 $MeOH$ 溶解, 经硅胶 H 柱, Me_2CO-H_2O 梯度洗脱, Me_2CO-H_2O (15:1) 洗脱得化合物 II, Me_2CO-H_2O (10:1) 洗脱得化合物 III。

3 鉴定

化合物 I 浅黄色结晶 (Me_2CO), mp 213 $^{\circ}C$ 。FeCl₃-K₃Fe(CN)₆ 反应呈蓝色。IR (KBr) cm^{-1} , 3 348 (OH), 1 767, 1 694 (2 个 C=O), 1 637, 1 597, 1 516, 1 501 (苯环), 835, 696。UV λ_{max}^{MeOH} nm 229.00 (0.341), 322.40 (0.669) 表示存在共轭体系。EI-MS (m/z): 279, 250, 132, 107 (对羟基苯基), 91, 77。 1H NMR, ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 II 无色针状结晶 ($MeOH$), 易溶于水、热 $MeOH$, 茚三酮反应显黄色, 长久加热呈紫红色, Dragendorff 试剂显阳性反应。 1H NMR ($MeOD$, 300

MHz), δ 2.27(1 H, m), 2.59(1 H, m), 3.39(1 H, ddd, $J = 12, 4, 1.5$ Hz), 3.57(1 H, dd, $J = 12, 4$ Hz), 4.37(dd, $J = 10.8$ Hz), 4.72(1 H, t)。EF-MS m/z : 131 [M^+]。将该化合物的 ^1H NMR谱与 *L*-($-$)-4-hydroxyproline^[4]的数据进行比较,二者基本一致,因此,鉴定该化合物为羟脯氨酸。

化合物 III 浅黄色结晶(MeOH), mp 257 °C。 $[\alpha]_D^{22} - 10.6^\circ$ 。茛三酮显色为红色。IR(KBr) cm^{-1} 3 500 ~ 2 500 (COOH), 3 208 (氨基), 2 958, 2 927, 1 609 (C=O), 1 590, 1 513, 844 cm^{-1} 。EF-MS 示 m/z 181 [M^+], 136 [$M - \text{COOH}$]⁺, 120 [$M - \text{COOH} - \text{NH}_2$]⁺, 107 [$\text{HOC}_6\text{H}_5\text{CH}_2$]⁺ (100%), 77 [C_6H_5]⁺。结晶与文献[5, 6]对照, IR, NMR 谱相符, 表明 III 的结构为酪氨酸。

References:

- [1] Jiang JQ, Chen Z, Xiang XX *et al.*, Studies on the chemical constituents of *Opuntia vulgaris* I [J], *Chin Pharm J*, 2000, **35**(12), 805 - 806.
- [2] Jiang JQ, Ye WC, Chen Z *et al.* Two new phenolic carboxylic acid esters from *Opuntia vulgaris* [J], *J Chin Pharm Sci*, 2002, **11**(1), 1 - 3.
- [3] Kapadia GJ, Krebs cycle conjugate of mescaline. Identification of fourteen new peyote alkaloid amides [J], *Chem Commun*, 1968, 24:1688 - 1689.
- [4] Sadtler Research Laboratories, INC, *Sadtler Standard NMR Spectra* [S]. Sadtler Research Laboratories USA, 1971, 16: 10146 M. USA.
- [5] Sadtler Research Laboratories, INC, *Standard Infrared Prism Spectra* [S]. Sadtler Research Laboratories USA, 1957, 10624.
- [6] Sadtler Research Laboratories, INC *Sadtler Standard NMR Spectra* [S]. Sadtler Research Laboratories USA, 1978, 46: 27545 M.