

内 容 简 介

本书重点介绍紫外吸收光谱的基本原理,论述常见生色团的紫外吸收与结构的关系,重要天然有机化合物的紫外吸收特征及影响因素,列出了有关化合物的紫外吸收数据和光谱图。

全书共十四章,分上、下两册出版。上册八章,主要介绍有机化合物紫外吸收的基本原理及简单有机化合物的紫外吸收特征;下册六章,讨论天然有机化合物的紫外吸收特征。

本书对从事有机化学与分析化学,特别是对从事天然有机化学的教学、科研工作者有参考和实用价值,亦可作为大专院校有关专业高年级学生和研究生光谱分析课的参考书。

紫 外 光 谱 在有机化学中的应用

(下 册)

黄 量 于德泉 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

丽源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1988年9月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2000年7月第二次印刷 印张:41

印数:1 601—3 600 字数:960 000

ISBN 7-03-000624-0/O · 165

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

目 录

第九章 生物碱的紫外吸收光谱	1
9.1 一般胺类生物碱	5
9.1.1 苯代烷基胺类	5
9.1.2 α, β -不饱和羧基胺类	8
9.2 莨菪烷生物碱	8
9.3 甾体生物碱	10
9.4 吡咯里西啶生物碱	11
9.5 喹诺里西啶生物碱	15
9.5.1 含 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 基团的生物碱	16
9.5.2 含 $\begin{array}{c} & & \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 基团的生物碱	16
9.5.3 含 $\begin{array}{c} & & \\ >\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ 基团的生物碱	16
9.5.4 含 2-吡啶酮体系的生物碱	17
9.6 咪唑生物碱	19
9.7 萘酚酮生物碱	21
9.7.1 秋水仙碱类	21
9.7.2 光化秋水仙碱类	22
9.8 吡啶, 吡啶酮及六氢吡啶生物碱	23
9.8.1 吡啶生物碱	23
9.8.2 吡啶酮生物碱	26
9.8.3 六氢吡啶生物碱	27
9.9 异喹啉生物碱	33
9.9.1 简单异喹啉类生物碱	33
9.9.2 吗啡类生物碱	43
9.9.3 阿朴啡及原阿朴啡类生物碱	46
9.9.4 刺桐生物碱	60
9.9.5 吐根生物碱	67
9.9.6 原鸦片碱类生物碱	69
9.9.7 苯酞异喹啉类生物碱	70
9.9.8 原小蘖碱类生物碱	72
9.9.9 罂粟鲁宾生物碱	79
9.9.10 其他有关的异喹啉生物碱	79
9.10 石蒜科生物碱	82
9.10.1 吡咯嗪啡啶衍生物	82

9.10.2	[2]苯骈吡喃 [3,4- π] 吲哚衍生物	83
9.10.3	[2]苯骈吡喃[3,4- c]吲哚衍生物	83
9.10.4	双苯骈呋喃衍生物	84
9.10.5	5,10b-乙基骈啡啉衍生物	84
9.10.6	N-苄基-N-[β -苯乙胺]衍生物	85
9.10.7	11-氢-二苯骈[b,c]阿齐平衍生物	85
9.10.8	芳香内酰胺型衍生物	85
9.11	喹啉生物碱	89
9.11.1	四氢喹啉生物碱	89
9.11.2	喹啉类生物碱	89
9.11.3	2-喹酮生物碱	91
9.11.4	4-喹酮生物碱	94
9.11.5	呋喃骈喹啉生物碱	96
9.11.6	去氢吡喃-2-喹酮生物碱	103
9.12	吡啶类生物碱	103
9.12.1	吡啶类生物碱	106
9.12.2	吡啶酮类生物碱	106
9.13	菲骈喹诺里西啉、菲骈吲哚里西啉及菲胺类生物碱	107
9.14	喹啉及喹啉酮生物碱	108
9.14.1	4-喹啉酮及其简单取代衍生物	109
9.14.2	β -咔朴啉-喹啉酮类生物碱	110
9.15	苯菲啉类生物碱	112
9.15.1	苯菲啉型生物碱	112
9.15.2	二氢苯菲啉型生物碱	113
9.15.3	氧化苯菲啉型生物碱	113
9.15.4	六氢苯菲啉型生物碱	113
9.16	黄嘌呤类生物碱	117
9.16.1	黄嘌呤及异黄嘌呤衍生物	117
9.16.2	嘌呤衍生物	118
9.17	吲哚和二氢吲哚生物碱	120
9.17.1	二氢吲哚生物碱	121
9.17.2	N-羟烷基二氢吲哚碱或其醚类	124
9.17.3	甲醇胺类生物碱	128
9.17.4	乙烯二氢吲哚生物碱	129
9.17.5	吲哚生物碱	130
9.17.6	氧化吲哚生物碱	154
9.17.7	N-酰基二氢吲哚生物碱	158
9.17.8	吲哚宁生物碱	166
9.17.9	甲烯二氢吲哚生物碱	168
9.17.10	伪吲哚酮生物碱	171
9.17.11	哈尔满类生物碱	172
9.17.12	吡啶骈吡啉生物碱	176

9.17.13 咪唑生物碱	176
9.18 肽类生物碱	180
参考文献	183
第十章 黄酮类化合物的紫外吸收光谱	281
10.1 黄酮和黄酮醇	281
10.1.1 在甲醇或乙醇中的紫外光谱	281
10.1.2 试剂对黄酮紫外光谱的影响	286
10.2 异黄酮, 黄烷酮及二氢黄酮醇	309
10.2.1 异黄酮的紫外光谱	309
10.2.2 试剂对异黄酮紫外光谱的影响	312
10.3 二氢黄酮	314
10.3.1 二氢黄酮和二氢黄酮醇的紫外光谱	314
10.3.2 试剂对二氢黄酮类紫外光谱的影响	316
10.4 二氢异黄酮	317
10.5 双黄酮	320
10.6 查耳酮	322
10.6.1 查耳酮的紫外吸收光谱	322
10.6.2 黄酮试剂对查耳酮紫外光谱的影响	323
10.7 橙酮	326
10.7.1 橙酮的紫外光谱	326
10.7.2 黄酮试剂对橙酮紫外光谱的影响	328
参考文献	344
第十一章 色烯、色酮和吡酮类化合物的紫外吸收光谱	441
11.1 色烯类化合物的紫外光谱	441
11.2 色酮类化合物的紫外光谱	444
11.3 吡酮类化合物的紫外光谱	448
参考文献	459
第十二章 香豆精类化合物的紫外吸收光谱	467
12.1 单取代香豆精	467
12.2 5, 7-二含氧取代香豆精	469
12.3 6, 7-二含氧取代香豆精	469
12.4 7, 8-二含氧取代香豆精	470
12.5 呋喃香豆精	477
12.6 吡喃香豆精	484
12.7 4-烷基香豆精类	485
12.8 4-烷基-8-酰基香豆精	490
12.9 3-芳基-4-羟基香豆精	493
12.10 拟雌内酯类	495
12.11 乙酰化及若干试剂对香豆精紫外光谱的影响	497
参考文献	500

第十三章 木脂素类化合物的紫外吸收光谱	511
13.1 鬼臼脂类成分	511
13.2 扁柏脂素类	514
13.3 松脂素类	516
13.4 五味子素类	517
参考文献	518
第十四章 醌类化合物的紫外吸收光谱	521
14.1 苯醌衍生物的紫外光谱	521
14.2 萘醌衍生物的紫外光谱	534
14.2.1 苯环无含氧取代基的 1, 4-萘醌类	534
14.2.2 5-羟基-1, 4-萘醌类	538
14.2.3 蒽茜类的紫外光谱	550
14.2.4 1, 2-萘醌类的紫外光谱	561
14.2.5 双分子萘醌类的紫外光谱	563
14.2.6 菲醌类紫外光谱	570
14.2.7 其他醌类的紫外光谱	573
14.3 蒽醌类的吸收光谱	576
14.3.1 单羟基蒽醌的吸收光谱	577
14.3.2 二羟基蒽醌的紫外光谱	578
14.3.3 三羟基蒽醌衍生物的吸收光谱	581
14.3.4 多羟基蒽醌衍生物的吸收光谱	587
14.3.5 双分子蒽醌及其他醌类衍生物的紫外吸收光谱	592
参考文献	596
化合物英汉名称索引	613
图	455—645
第九章	205
第十章	350
第十一章	461
第十二章	503
第十三章	520
第十四章	601

第九章 生物碱的紫外吸收光谱

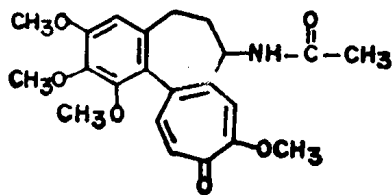
生物碱的结构类型多达几十种。在大多数生物碱的分子结构中,都具有吸收紫外光的生色团,所以均呈现紫外吸收光谱。因此利用紫外光谱来鉴定这些生物碱以及确定新生物碱的化学结构,具有一定的作用。但也有部分生物碱的分子中不含有生色团,因而不显示紫外吸收光谱。例如四氢吡咯生物碱及二萜生物碱等。本章将具有紫外吸收光谱的各类生物碱进行归纳整理,尽量找出结构类型与紫外光谱的相关性。为了便于讨论,本章主要根据生物碱的结构类型分类,并结合惯用的植物科属分类方法,例如石蒜生物碱等。对于目前难于分类的一些生物碱,则单独论述。

在分类讨论之前,为了较恰当地运用紫外光谱数据,以便于生物碱结构的鉴定,先概括论述生物碱的分类与紫外光谱的关系,以及 pH 值对生物碱紫外光谱的影响。

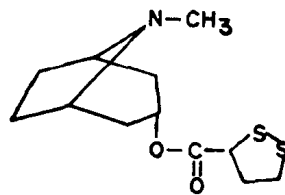
1. 生物碱的分类与紫外光谱的关系

在下列分类中,有些生物碱类分子的整体或主要结构部分组成一个特有的生色团,所以同一类的生物碱具有相似的且有其特征的紫外光谱。一般由于取代基的不同,光谱产生有规律的改变,因此根据紫外光谱可帮助推测其结构。例如萆酚酮生物碱,此类碱的分子均为取代苯环与萆酚酮环连接形成的一个共轭结构,属于此类碱的秋水仙碱(1)及其类似生物碱的紫外光谱均有两个强带 $\lambda_{\max} \sim 240\text{nm}$ 和 $\sim 350\text{nm}$ 。在喹啉生物碱中,除少数四氢喹啉碱外,根据其氧化状态和与其他生色团的骈联而呈现特征的吸收带。例如喹啉碱呈现三组带 $\lambda_{\max} \sim 280\text{nm}$, $\sim 300\text{nm}$ 及 $\sim 320\text{nm}$; 2-喹啉酮 $\lambda_{\max} \sim 230-240\text{nm}$, $260-285\text{nm}$ 及 315nm ; 4-喹唑酮 $\lambda_{\max} 230-260\text{nm}$ 及 $320-330\text{nm}$ 。其他又如吡啶、苯骈菲啶、嘌呤和一部分吲哚类生物碱均具有整个分子的生色团,从而显示它们各自特征的吸收光谱,较易识别。

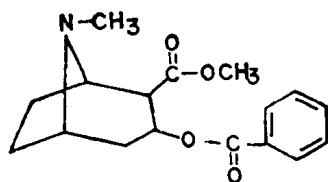
有部分生物碱,其生色团不是分子的主体结构,但由于分类系根据主体结构,所以使不同类型的生物碱因所带生色团相同,则呈现近似的紫外光谱。也有同类型的生物碱因生色团不同,紫外光谱也就相异。因此,从紫外光谱只能推测分子中的生色团部分,而不能预见它整个结构类型。根据非生色团部分结构分类的生物碱,例如托品生物碱(2)一(4),其生色团是在酯的羧酸部分,紫外光谱随着酸的不同而改变。因此尽管是同一类型碱,但它们的紫外光谱则很不相同。



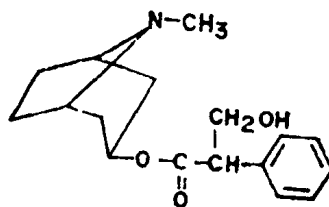
(1)



(2) $\lambda_{277}, 320\text{nm}$

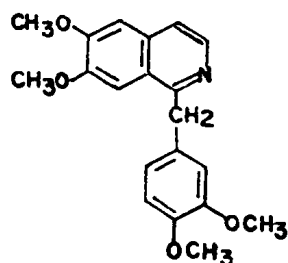


(3) $\lambda_{230}, 274, 281\text{nm}$

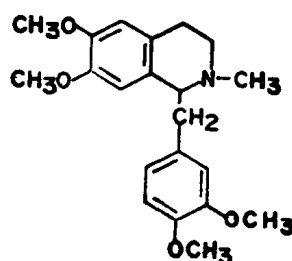


(4) $\lambda_{247}, 252, 255, 264\text{nm}$

属于同一类型又分在同一组中的生物碱,其紫外光谱亦可能不同,例如苄基异喹啉类中苄基异喹啉(5)和苄基四氢异喹啉碱(6)的结构差异在生色团部分,所以紫外光谱亦不同。属于前者的罂粟碱(5)具有异喹啉和取代苯两个生色团,呈现了较复杂的紫外光谱。而当其含氮环两个双键饱和后生成的四氢异喹啉,只有取代苯基的吸收峰 $\lambda_{\text{max}}283\text{nm}$,可见两者在结构上虽非常相似,但是生色团的改变导致不同的光谱。

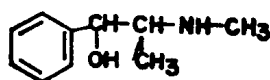


(5) $\lambda_{238}, 279, 313-329\text{nm}$

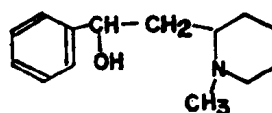


(6) $\lambda_{225}, 282\text{nm}$

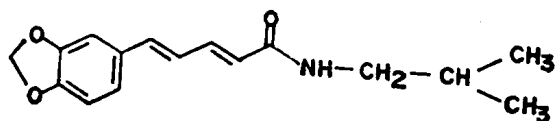
另外属于不同结构类型,但具有相同生色团的生物碱,其紫外光谱必定近似,这在生物碱中是很多的。例如托品类生物碱中的莨菪碱及其类似生物碱,均具有羟甲苯乙酸酯的生色团,其紫外光谱具有取代苯的特征吸收峰,尽管与同类碱中有些生物碱的吸收光谱不同,但却与苯代烷基胺类——麻黄素(7)及四氢吡啶类中的 sedamine (8) 近似。piperlonguminine (9) 及 piperine (10) 具有相同的生色团,二者均在 $\lambda_{\text{max}}\sim340\text{nm}$ 呈现强峰。



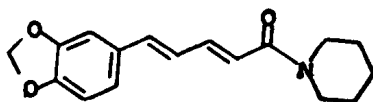
(7) $\lambda_{247}, 252, 264\text{nm}$



(8) $\lambda_{252}, 258, 264\text{nm}$

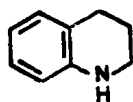


(9)

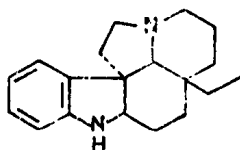


(10)

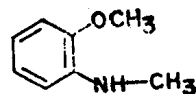
四氢喹啉碱和二氢吲哚生物碱分别属于喹啉类及吲哚生物碱类,例如(11)及(12).然而它们的生色团均可视为取代苯胺(13),紫外光谱近似,均呈现二个吸收带 $\lambda_{\max} \sim 245\text{nm}$ 及 $\sim 297\text{nm}$, 并且在酸性液中吸收带向短波移动。



(11) $\lambda_{248}, 303\text{nm}$



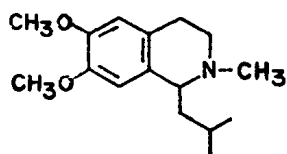
(12) $\lambda_{245}, 297\text{nm}$



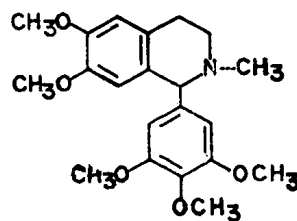
(13) $\lambda_{244}, 294\text{nm}$

以上例子中的大部分生物碱,其生色团均为取代苯类,且因为生源关系,取代方式改变不大,因而紫外光谱相似。这种情况更能以异喹啉类生物碱加以说明。

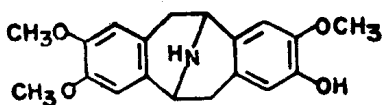
由异喹啉环系构成的生物碱为数较多,在本书中共分九种类型,其中很多均具有四氢异喹啉的部分结构。尽管根据整个分子结构分为不同类型,但只要分子中不带其他生色团,不论结构有多大差异或复杂程度,其紫外光谱均源于多取代苯生色团,一般均显示二组吸收带 $\lambda_{\max} 225-240\text{nm}$ 及 $280-290\text{nm}$,短波带常被强的端峰所掩盖呈肩峰,有时易被忽略,长波带吸收强度较大,是主要特征吸收带。在下列例子中(14)一(23)有的分子具有两个生色团,但并不共轭,而且两个生色团均为取代苯,因此除吸收强度增加外,吸收带位置仍很近似,它们的差异常常只因为苯环上取代形式不同而致。



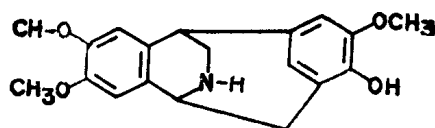
(14) $\lambda \sim 285\text{nm}$



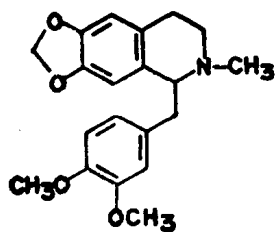
(15) $\lambda_{281\text{nm}}$



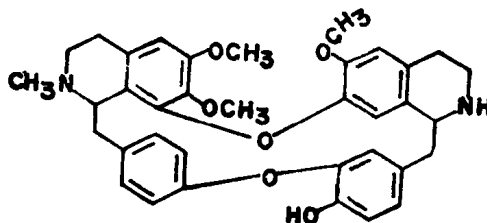
(16) $\lambda_{225}, 288\text{nm}$



(17) $\lambda_{289\text{nm}}$



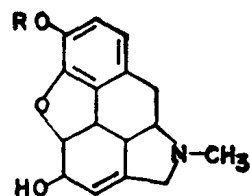
(18) $\lambda_{286\text{nm}}$



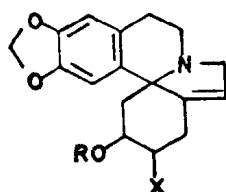
(19) $\lambda_{225}, 285\text{nm}$



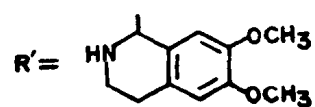
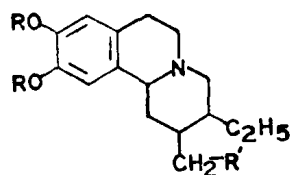
(20) $\lambda_{285\text{nm}}$



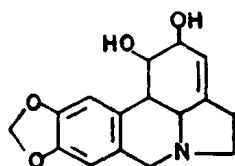
(21) $\lambda_{285\text{nm}}$



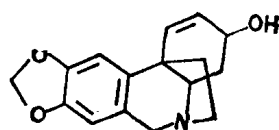
(22) $\lambda_{236, \sim 290\text{nm}}$



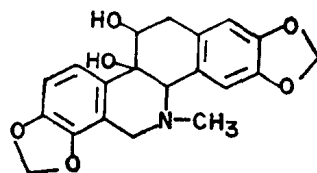
(23) $\lambda_{230, 280\text{nm}}$



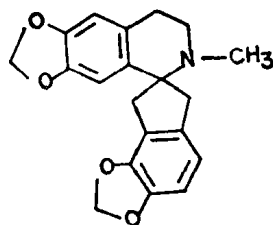
(24) $\lambda_{237, 292\text{nm}}$



(25) $\lambda_{\sim 240, 285-289\text{nm}}$

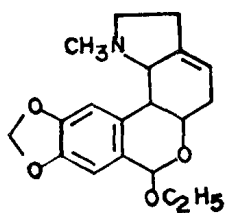


(26) $\lambda_{240, 290\text{nm}}$

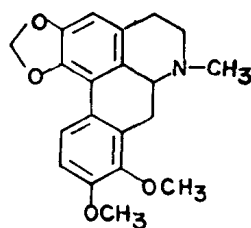


(27) $\lambda_{240, 291\text{nm}}$

从生色团来归纳,石蒜科生物碱,例如(24), (25)和(28)以及六氢苯菲啶碱(26)等生色团也是取代苯的衍生物,它们的紫外光谱亦很近似。



(28) $\lambda_{239, 290\text{nm}}$



(29) $\lambda_{280, 308\pm\text{h nm}}$

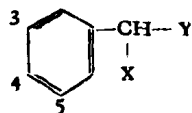
以上列举的一些例子,说明了生物碱的分子结构和生色团的关系。在下列的分类叙述中,这种情况很多,在吲哚生物碱中更为复杂。

生物碱中的碱性氮原子如参与生色团的构成,或直接与生色团联接,则在酸性溶液中的紫外光谱和中性溶液的不同。例如喹啉碱、嘌呤碱、吲哚碱、吐根碱和吡啶碱等都是如此。但是,如果氮原子不具有碱性,不能形成氮正离子,则虽与生色团相联,酸对其紫外光谱没有影响。或是氮原子不与生色团有关,即使与酸成盐,也不影响紫外吸收。生色团中有羟基取代苯的结构,则碱使酚基成氧负离子,使吸收峰向长波移动。这些改变是符合紫外光谱一般变化规律的,生物碱也不例外,在下列讨论中将会遇到很多实例。

生物碱分子中的氮原子若不构成杂环,氨基氮原子接于脂肪碳原子上,则属于一般胺类生物碱。因此这些生物碱的紫外吸收光谱取决于分子中其他部分的生色团。若生物碱分子中不含生色团,则不显示紫外吸收峰。本节除讨论胺类生物碱外,还将讨论一部分简单的酰胺类生物碱。

1. 简单的苯环衍生物, 其中主要包括麻黄碱等。

例如

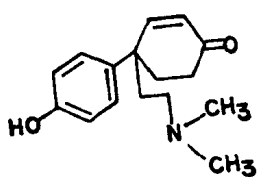


	3	4	5	X	Y	$\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$
辣椒碱 (capsaicine)	OCH_3	OH	—	H	$\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{CH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}$ $\quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown$ $\quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	227, 281
麻黄碱 (ephedrine)	—	—	—	OH	$-\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_2-$ $\quad $ $\quad \text{CH}_3$	253, 259, 264
墨斯卡因 (mescaline)	OCH_3	OCH_3	OCH_3	H	$-\text{CH}_2\text{NH}_2$	225, 269

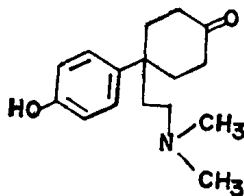
续 表

	3	4	5	X	Y	$\lambda_{\max} \text{ nm}$
柳叶木蓝碱 (salicifoline)	OH	OCH ₃	—	H	—CH ₂ —N(CH ₃) ₂	~280
瑟文因 (severine)	—	$ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{C} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} $	—	H	$ \begin{array}{c} \text{—NHC—} \\ \\ \text{O} \end{array} $ 	226, 273

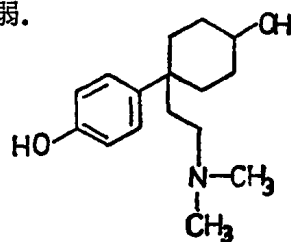
近来从 *sceletium* 属植物中分出的生物碱肉伯替明 (joubertiumine) (1) 也属于苯代胺基类, 其紫外光谱应具有取代苯环吸收带, 由于分子中含一个 α, β -不饱和酮生色团, 致使短波长吸收带强度增加, $\lambda_{\max}$ 225(4.23), 278(3.29) nm. 而二氢肉伯替明(2)由于 α, β -不饱和酮生色团双键被饱和, $\lambda_{\max}$ 226 nm 吸收带强度降低. 二氢肉伯替明醇 joubertiaminol (3) 由于不含酮基, 所以 λ 278 nm 带强度略有减弱.



(1)



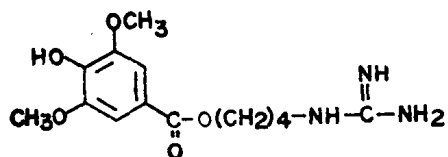
(2)



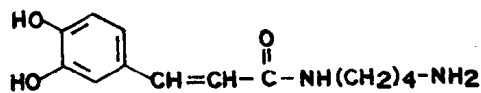
(3)

2. 苯环与烯键或羰基共轭的生色团

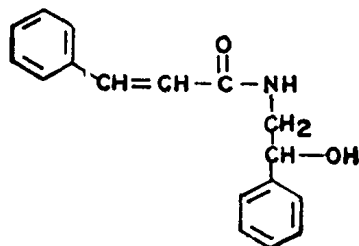
例如益母草碱 (leonurine) (4), 五壳豆碱 (paucine) (5), 印枳碱 (aegeline) (6), 卑梭宁酰胺 (piperlonguminine) (7), 菩提定 (peepuloidine) (8) 以及石斛定 (pierardine) (9) 等, 除环上含氧取代基的影响外, 还由于苯环与另外生色团共轭, 所以吸收带较(1)类的向长波移动, 同时吸收强度增加(见表 9.1).



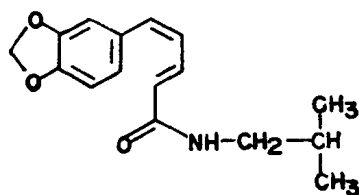
(4)



(5)



(6)



(7)

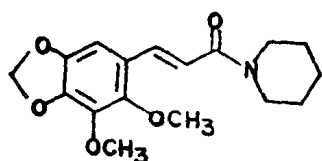
表 9.1 一般胺类生物碱的紫外吸收数据

名 称	$\lambda_{\max}$ nm(log ϵ)	$\lambda_{\min}$ nm(log ϵ)	溶剂 ¹⁾	文 献
麻黄碱 (ephedrine)	253(2.27), 259(2.31), 264(2.26)	241(1.82), 254(2.20), 261(2.22)	I	[1]
麻黄碱盐酸盐 (ephedrine · HCl)	251(2.18), 257(2.25), 264(2.18)	235(1.26), 253(2.16), 261(2.16)	W	[1]
墨斯卡灵 (mescaline)		253(2.81)	E	[2]
N-甲麻黄碱盐酸盐 (N-Methylephedrine)	251(2.20), 257(2.27), 264(2.19)	235(1.56), 253(2.66), 260(2.10)	W	[1]
去甲基伪麻黄碱盐酸盐 (norpseudoephedrine) · HCl	251(2.11), 257(2.11), 264(2.20)	235(1.48), 253(2.06), 260(2.06)	W	[1]
柳叶木蓝碱 (salicifoline)	~280(~3.6)	~250(~2.5)	W	
瑟文因 (severine)	226(4.36), 273(3.38), 283(3.20)		E	[4]
辣椒碱 (capsaicine)	227(3.85), 281(3.40)		E	[5]
肉伯替明 (joubertinmine)	226(4.13), 278(3.29)		E	[6]
二氢肉伯替明	226(3.89), 278(3.27)		E	[6]
二氢肉伯替明醇 (dihydrojoubertinminol)	226(3.82), 278(3.08)		E	[6]
印积碱 (aegeline)	217(4.53), 223(4.52), 275(4.61)		E	[7]
益母草碱 (leonurine)	276(4.0), 239(4.3), 326(4.7)		M	[8]
五壳豆碱 (pauoine)	218(4.12), 322(4.10)		E	[9]
菩提定 (peepuloidine)	240(4.10), 305(4.03), 333(4.00)		—	[10]
石斛定 (piperardine)	227(4.09), 273(3.27), 281(3.29)		E	[11]
毕拔宁酰胺 (piperlonguminine)	245(3.99), 256(4.02), 307(4.33), 340(4.52)		E	[12]
芥子碱 (sinapine · Hl)	268, 307, 345		—	[13]
米里胺 A (milliamine A)	232(4.57), 260(4.50), 315(4.5), 342(3.68)		M	[14]
咖萨因 (cassaine)	223(4.26)		E	[15]
咖萨胺 (cassamine)	225(4.20)		E	[16]
格木胺 (ergthrophlamine)	222(4.20)		E	[16]
毕拔高酰胺 (piperstachine)	216(4.54), 283(4.34), 293(4.39), 315(4.28)		E	图 9.2 [17c]
毛胡椒碱 (trichostachine)	268, 307, 345		~	[17a]
黑胡椒灵-乙 (piperoleine B)	218(4.45), 260(4.22), 268(4.20), 305(4.03), 340(3.90)		M	[17b]
次胡椒酰胺 (piperyline)	245(4.02), 261(4.03), 309(4.28), 343(4.52)		M	[101]
穆坪马兜铃酰胺 (moupinamide)	215(4.19), 288(4.06), 314(4.15)		E	[972]
佩沙瓦灵 (peshawarine)	228(4.96), 293(4.32), 333(3.78)		E	[973]

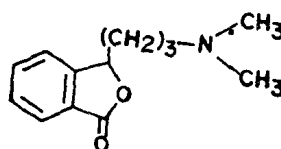
续表 9.1

名 称	$\lambda_{\max} \text{nm}(\log \epsilon)$	$\lambda_{\min} \text{nm}(\log \epsilon)$	溶剂 ¹⁾	文献
那卢米定 (narlumidine)	237sh(4.39), 292(4.05), 335(4.15)		E	[974]
奥巴米定 (aobamidine)	227(4.38), 240sh(4.32), 308(4.10), 337sh(3.94), 390(4.28)		E	[975]
阿依特酰胺 (arnottianamide)	236(4.73), 280sh(4.01), 321sh(3.68), 324(3.65), 332(3.81)		E	[976]
异阿依特酰胺 (isoarnottianamide)	238(4.73), 290(4.00), 332(3.86)			[976]
麻黄多胺 A (ephedradine A)	229, 283			[977]
它斯品 (taspine)	245(4.41), 285(3.62), 333(3.49), 348(3.57)			[978]

1) I = 异丙醇; W = 水; E = 乙醇; M = 甲醇; A = 丙酮; py = 吡啶; cy = 环己烷; H = 己烷. 表 9.2—9.18 皆同.



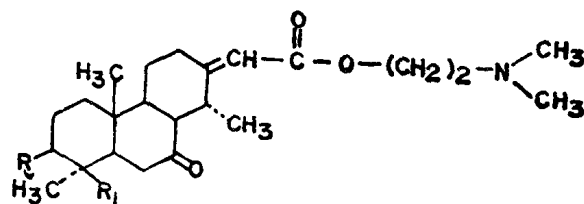
(8)



(9)

9.1.2 α, β -不饱和羧基胺类

α, β -不饱和羧基胺类的生物碱, 如格木属 (ergthrophillum) 生物碱(10)属于不饱和二萜酸的胺基醇酯。紫外光谱呈现取代的 α, β -不饱和酯的吸收带 $\lambda_{\max}$ 220—225nm (4.20)。



(10)

咖萨因 (cassaine), $R = H$, $R_1 = CH_3$

咖萨胺 (cassamine), $R = H$, $R_1 = COOCH_3$

格木胺 (ergthrophlamine), $R = H$, $R_1 = COOCH_3$

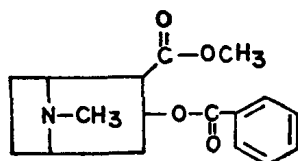
9.2 莨菪烷生物碱

莨菪烷生物碱系由一个基本骨架胺基醇与一个羧酸结合而成的酯。胺醇部分不具有生色团, 紫外吸收光谱取决于羧酸部分的结构。古柯碱 (cocaine) (1) 的紫外光谱是由

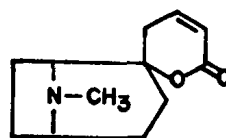
于苯甲酰基的吸收,故其吸收带($\lambda_{\max}$ 230, 274, 281nm)和苯甲酸甲酯的吸收带近似($\lambda_{\max}$ 228, 273, 280nm). 薯蓣碱 (dioscorine)(2) 的吸收系由于分子中的 α , β -不饱和内酯环 λ 217(4.2). 阿托品 (atropine) (3), 莨菪碱 (hyoscyamine) (3) 及东莨菪碱 (*l*-scopolamine) (4) 等具有相同的紫外吸收带,因为分子中的生色团芳香酸相同(见表 9.2, 图 9.3, 9.4).

表 9.2 莨菪烷生物碱的紫外吸收数据

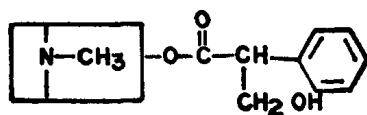
名 称	$\lambda_{\max}$ nm(log ϵ)	$\lambda_{\min}$ nm(log ϵ)	溶 剂	文 献
阿托品硫酸盐 (atropine · H ₂ SO ₄)	247(2.22), 252(2.27), 255(2.32), 264(2.27)	245(2.12), 250(2.12), 254(2.13), 261(2.12)	E	[1]
布鲁金 (brugine)	277(2.55), 320(2.50)		E	[18]
古柯碱 (cocaine)	230(4.19), 274(2.98), 281(2.89)	216(3.92), 261(2.85), 279(2.88)	W	[19]
古柯碱盐酸盐 (cocaine · HCl)	233(4.09), 274(3.02)	211(3.62), 261(2.89)	W	[19]
薯蓣碱 (dioscorine)	217(4.20)			[20]
莨菪碱 (hyoscyamine · H ₂ SO ₄)	247(2.22), 252(2.27), 255(2.30), 264(2.27)	245(2.12), 250(2.12), 254(2.13), 261(2.12)	E	[1]
里豆灵 (littorine)	242(2.02), 247(2.10), 253(2.22), 259(2.30), 264(2.20), 268(2.03)	苯环吸收	—	[21]
东莨菪碱 (<i>l</i> -scopolamine · HBr) (hyoscine)	249(2.02), 252(2.08), 259(2.14), 263(2.06)	245(1.9), 250(1.9), 260(1.9)	E	[1]
3 α -惕各酰氧莨菪烷 (3 α -tigloyloxytropane)	217(3.51)		E	[22]
3 α -惕各酰氧-6 β -乙酰氧 基-莨菪烷 (3 α -tigloyloxy-6 β - acetoxy-tropane)	217(3.99)		E	[23]
α -东莨菪宁 (α -scopadonnine)	253(2.73), 259(2.73), 262(2.71), 265(2.69), 269sh		E	[979]
β -东莨菪宁 (β -scopadonnine)	253(2.65), 259(2.68), 262(2.66), 265(2.65), 269sh		E	[979]
细产辛 A (schizanthine A)	222(4.43)		E	[980]



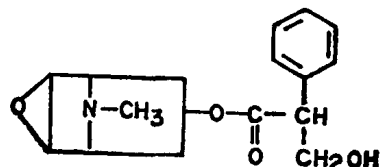
(1)



(2)

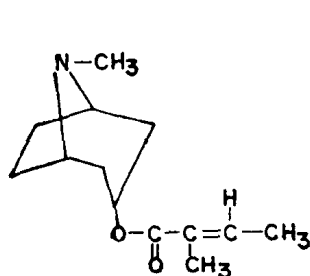


(3)

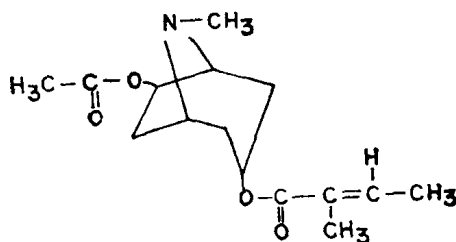


(4)

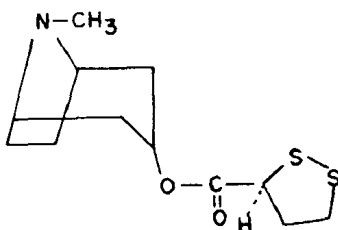
近来又分出几个新型的莨菪烷类生物碱,其羧酸部分系由不饱和脂肪酸及含硫的羧酸构成,后者的紫外吸收带很弱,但具有特殊的波长.例如 3 α -惕各酰氧基莨菪烷 (3 α -tigloyloxytropene) (5), 3 α -惕各酰氧基-6 β -乙酰氧基莨菪烷 (3 α -tigloy-6 β -acetoxytropene) (6) 及布鲁金 (brugine) (7) 等.



(5) $\lambda_{217}(3.51)\text{nm}$



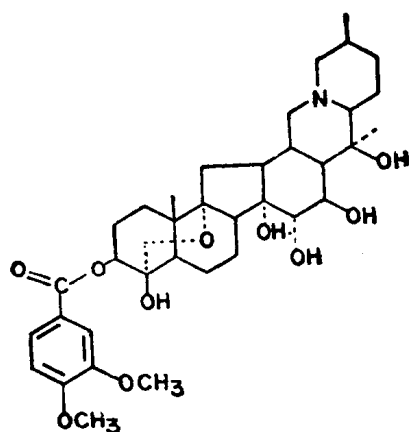
(6) $\lambda_{217}(3.99)\text{nm}$



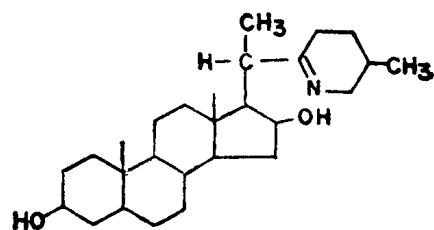
(7) $\lambda_{277}(2.55), 320\text{sh}(2.50)\text{nm}$

9.3 甾体生物碱

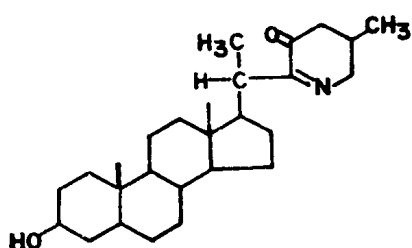
天然存在的具有甾体母核生物碱,主要是茄属(solanum)生物碱, 藜芦属(veratrum)生物碱,止泻木属(holarrhena)生物碱. 以及最近发现的黄杨属(buxus)生物碱. 由于甾体母核为饱和环戊烷骈多氢菲,本身不具有紫外吸收,所以甾体生物碱的紫外吸收系由于分子中其他生色团引起的. 黄杨属生物碱属于一般胺类,但因具有甾体母核,所以亦在本章讨论. 例如藜芦酰棋盘花碱(veratrolyzgyadenine) (1) 的紫外光谱系由于二甲氧基苯甲酸的吸收, λ_{max} 265(4.12), 94(3.90)nm; 苏拉花定(solafloridine) (2) 系由于分子中生色团 $\text{—N}=\text{C—}$ 的吸收, λ_{max} 40(2.42)nm; 氧化苏拉柯斯替定(23-oxosolacongostidine) (3) 系由于 $\text{—N}=\text{C—C}=\text{O}$ 的吸收, λ_{max} 210(3.72), 267(2.52), 277(2.45) 及 405(1.86)nm; 黄杨胺(buxamine-E) (4) 系由于 $\text{>C}=\text{C}=\text{C}<$ 生色团的吸收, λ_{max} 238(4.44), 246(4.46), 254(4.26)nm; 黄杨烯胺(buxene) (5), λ_{max} 243(3.94)nm, 民加因(maingayine) (6), λ_{max} 244 (4.10)nm, 二者都是 α, β -不饱和酮生色团的吸收带. 黄杨匹胺(buxpsiine) (7), λ_{max} 240(4.73), 247(4.02), 255(4.43)nm, 系由于分子中两个生色团光谱加和的结果. 杰尔文(jervine) (8) λ_{max} 250(4.02), 360(1.88)nm 现出典型的三取代 α, β -不饱和酮的吸收带. 可见甾体类生物碱的紫外吸收带各不相同,需根据分子中的生色团来决定.



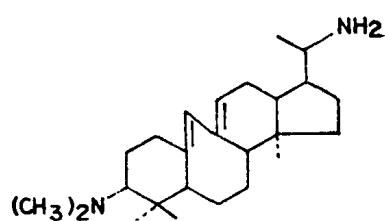
(1)



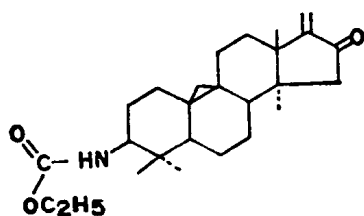
(2)



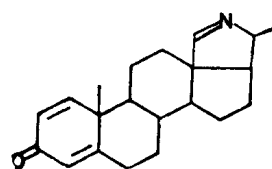
(3)



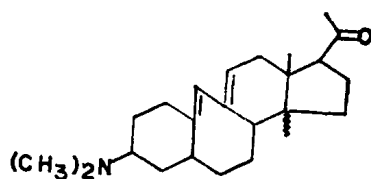
(4)



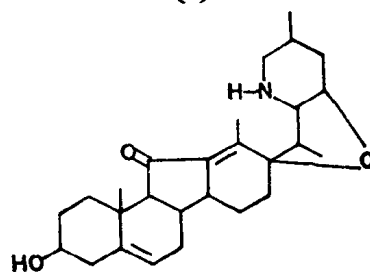
(5)



(6)



(7)



(8)

有关甾体生物碱的紫外光谱见表 9.3 及图 9.5.

9.4 吡咯里西啶生物碱

吡咯里西啶 (pyrrolizidine) 生物碱系由吡咯里西啶环与多种不同类型酸构成的酯类衍生物。吡咯里西啶环本身不含生色团,因而不显示紫外吸收带,即使吡咯里西啶环上

表 9.3 甾体生物碱的紫外吸收数据

名 称	$\lambda_{\max} \text{nm}(\log \epsilon)$	溶 剂	文 献
黄杨烯碱 (buxene)	243(3.94)	M	[24]
黄杨匹碱 (buxpsuine)	240(4.73), 247(4.02), 255sh(4.43)	E	[25]
黄杨胺-E (buxamine-E)	238(4.44), 246(4.46), 254(4.26)	E	[26]
黄杨胺醇 (buxaminol-E)	238(4.39), 245(4.41), 254(4.24)	E	[26]
西法丁 (cevadine)	296(1.84), $\lambda_{\min}$ 280(1.76)	E	[27]
α -西芬胺 (α -cevine)	280(0.5)	E	[28]
γ -西芬胺 (γ -cevine)	252(1.4)	E	[28]
δ -西芬胺 (δ -cevine)	250(1.5), 305(1.78)	E	[28]
环黄杨米因 (cyclobuxomicreine)	243(3.89)	E	[29]
环黄杨非因 (cyclobuxophylline)	243(3.95)	E	[29]
环黄杨苏灵 (cyclobuxosuffrine)	243(3.95)	E	[29]
环黄杨维里定 (cyclobuxoviridine)	269(3.97)	E	[29]
环黄杨布辛 (cyclomicrobuxine)	243(3.89)	E	[29]
环黄杨苏布辛 (cyclosuffrobuxinine)	243(3.95)	E	[29]
β -杰尔明 (β -germine)	$\sim$ 280(2.2)	E	[30]
何洛那明 (holonamine)	246(4.26)	E	[31]
异杰尔明 (isogermine)	$\sim$ 250(2.0)	E	[30]
杰尔文 (jervine)	250(4.27), 360(1.88)	E	[32]
民加因 (maingayine)	244(4.10)	E	[33]
麻拉包因 (malarboreine)	283(4.3)	—	[34]
去甲黄杨胺 (norbuxamine)	238(4.44), 246(4.47), 254(4.26)	—	[35]
23-氧化苏拉柯斯替定 (23-oxo-solacongestidine)	210(3.72), 267(2.52), 277(2.45), 405(1.86)	E	[36]
24-氧化苏拉柯斯替定 (24-oxo-solacongestidine)	270(2.1), 345(1.57)	E	[36]
苏拉柯斯替定 (solacongestidine)	239(2.56)	E	[36]
苏拉花定 (solafloridine)	240(2.41)	E	[36]
藜芦因 (verarine)	263(3.09)	H	[37]
藜芦胺 (veratramine)	268(2.8), $\lambda_{\min}$ 245(2.3)	E	[38]
藜芦酰棋盘花碱 (veratroylzygdenine)	265(4.12), 294(3.90)	E	[39]