

## 峇岗通城虎化学成分的研究\*

邱运平 陈秀珍 朱大元 杨怀东 徐任生  
(广西植物研究所) (中国科学院上海药物研究所)

### STUDIES ON THE CHEMICAL COMPONENTS OF ARISTOLOCHIA LONGGANGENSIS

Qiu Yun-ping & Chen Xiu-zhen Zhu Da-yuan, Yang Huai-dong & Xu Ren-sheng  
(Guangxi Institute of Botany) (Shanghai Institute of Material Medica,  
Academia Sinica)

峇岗通城虎 *Aristolochia longgangensis* C.F.Liang, 民间用于治疗小儿高烧, 损伤, 虫伤等疾病。峇岗通城虎是一新种, 其化学成分还未研究过。我们对其化学成分进行了研究, 报告如下:

采用热乙醇提取其总成分, 然后用冷乙醇溶解, 再用石油醚洗涤, 不溶物用硅胶柱层析分离, 共分得10个单体。经物理常数测定以及紫外光谱, 红外光谱, 核磁共振谱和质谱的分析并与标准品进行对照, 证明晶 I 是尿囊素 (Allantoin)  $C_4H_6O_3N_4$ 。晶 II 是马兜铃酸 (Aristolochic acid)  $C_{17}H_{11}O_7N$ 。晶 III 是马兜铃酸 C (Aristolochic acid C)  $C_{16}H_9O_7N$ 。晶 III 鲜黄色微针状结晶 (乙醇), 熔点  $330-332^{\circ}C$ , 溶于乙醇、甲醇、丙酮, 难溶于氯仿、乙醚。质谱的分子离子峰  $m/e$  为 455.123012 (计算值为 455.12218)  $C_{23}H_{21}O_9N$ , 主要碎片峰为  $m/e$  293 (M-162 葡萄糖), 278 (M-162-15), 265 (M-162-23)。核磁共振谱 (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  值 4.00 (3H, S,  $CCH_3$ ), 6.46 (2H, S,  $\begin{matrix} -O \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ -O \end{matrix}$ ), 7.20 (1H, d, J=8,  $C_7-H$ ), 7.58 (1H, d, J=8,  $C_6-H$ ), 8.16 (1H, d, J=8,  $C_5-H$ ), 7.60 (1H, S,  $C_2-H$ ) 7.70 (1H, S,  $C_9-H$ )。 $\delta$  5.10-5.40 (5H, m),  $\delta$  5.40 出现一个 H (d, J=9,  $C_1^1-H$ ), 4.60 (2H, m), 3.80~4.05 (3H, br), 加重水后 5.40-3.80 间消失 4 个 H。红外光谱  $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3520, 3405 (OH), 2920 (CH), 1685 (CO), 1650, 1615 (芳香环), 1430, 1250 ( $CCH_3$ ), 960 ( $\begin{matrix} -O \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ -O \end{matrix}$ ), 1545, 1470, 1290, 1090, 1040 等吸收峰。紫外光谱  $\lambda_{max}^{EtOH} nm$ : 214.3, 238, 243, 259, 275, 289, 301, 329, 338.6, 393.5。按常法进行乙酰化得到四乙酰化物 (III-1), 核磁共振谱显示四个乙酰基甲基吸收峰  $\delta$  2.08, 2.02, 2.10, 1.80 (各 3H, S)。用氯化锂铝还原稀酸水解得到葡萄糖 (III-2) 和甙元 (III-3)。通过质谱, 核磁共振谱, 红外光谱, 紫外光谱测定与文献<sup>1</sup>报导晶 8 一致。即晶 III 为马兜铃内酰胺- $\beta$ -D-葡萄糖甙 (Aristololactam- $\beta$ -D-glucoside)。

\*上海药物研究所测定质谱、核磁共振谱, 广西植物研究所测定红外光谱、紫外光谱, 特此致谢。  
(1) S.M.Kupcha et al, 1968; J.Org.Chem, 33 (10): 3735

## 实验部分

熔点用柳本 SP-3 型微量熔点仪测定, 未校。紫外光谱用岛津 UV-210A 型紫外仪测定。红外光谱用 599B 型红外光谱仪测定。核磁共振用 JEOL-PS100 型, 四甲基硅烷为内标测定。质谱用 MAT-711 型仪测定。薄层层析用广州化工厂产硅胶(过 250 筛, 1% CMC 为粘合剂, 110°C 活化 30

分钟) 自制薄板。纸层析用新华层析滤纸(中速)。展开剂(1) 醋酸乙酯-甲醇(100:17), (2) 乙醇-氢氧化氨-水(6:4:3), (3) 正丁醇-醋酸-水(4:1:5, 上层), (4) 醋酸乙酯-醋酸-水(3:3:1), (5) 正丁醇-乙醇-水(40:11:19), (6) 醋酸乙酯-吡啶-水(8:2:1)。显色剂(1) 碘蒸气, (2) 氨蒸气, (3) 5% 硝酸银。

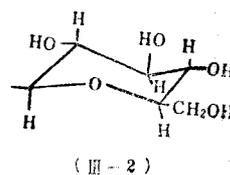
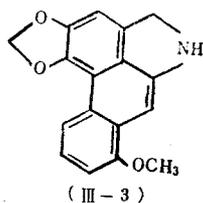
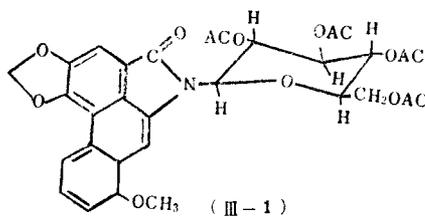
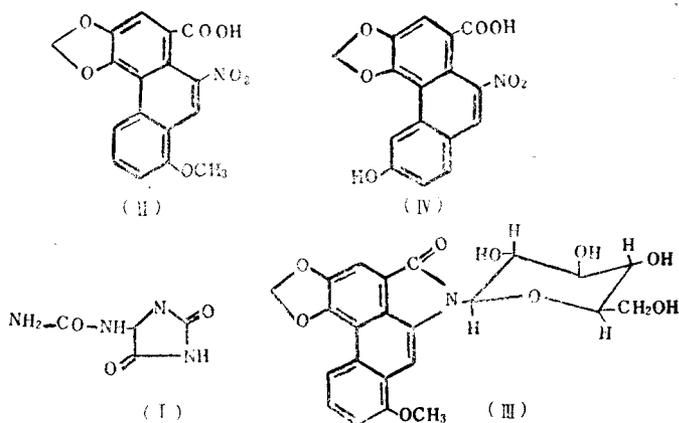
一、总成分的提取: 取广西龙州产峒岗通城虎根的粗粉 750 克, 以 2800 毫升乙醇加热回流提取 3 小时, 提取至色淡, 乘热过滤, 减压回收乙醇后得膏状物 13%。再溶于冷乙醇, 过滤, 回收乙醇后用石油醚洗涤几次, 得棕色膏状物 88 克。

二、总成分的分离: 上述热乙醇提取液减压浓缩得浓缩液后, 放置析出无色粒状结晶, 用 95% 乙醇加热溶解, 乘热过滤, 让其自然挥发得白色微针状结晶, 溶于水, 热乙醇和甲醇, 熔点 236-238°C。红外光谱  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3450, 3360, 3240, 3200 (NH), 1785, 1725, 1660, 1535, 1330 (CO), 1190, 1090, 860, 760, 710 等吸收峰与 Allantoin 标准品一致。故晶 I 为尿囊素。

晶 II-XI 的分离: 将上述膏状物溶于乙醇, 以硅胶 100 克吸附, 装于 1000 克硅胶柱(125×6 厘米) 柱顶作柱层析, 依次用氯仿, 氯仿-醋酸乙酯(1:1), 醋酸乙酯洗脱, 每份收集 200 毫升, 以薄层层析作指导, 氯仿-醋酸乙酯洗脱的 1-16 流分合并浓缩, 析出黄色针状结晶(总洗脱物 850 毫克)(1), 继续洗脱至 54 流份合并浓缩, 析出桔红色结晶(总洗脱物 830 毫克)(2); 继续洗至 82 流份合并浓缩, 得红黄色物(3); 醋酸乙酯洗脱 1-34 流份合并浓缩, 析出鲜黄色结晶(264 毫克)(4); 氯仿洗脱 82-150 流份合并浓缩, 得棕黄色物(300 毫克)(5); 各自分别重上硅胶柱层析分离, 从(1) 获得晶 II, 晶 VIII, 从(2) 获得晶 III, 晶 IV, 晶 X, 晶 XI, 从(3) 得到晶 IX, 从(4) 获得晶 VII, 从(5) 获得晶 V, 晶 VI。

三、晶 II 的鉴定: 为黄色微针状结晶(丙酮), 熔点 276-278°C, 易溶于碱, 可溶于丙酮、乙醇、甲醇, 难溶于醚和水。

纸层析系统(2), 荧光显示暗红色的椭圆形斑点,  $R_f$  值为 0.75, 硅胶薄层系统(1),



显色剂(1)中呈现棕黄色圆形斑点,  $R_f$ 值为0.73, 紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 220, 250.5, 307.5, 386. 红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{Cm}^{-1}$ : 3400, 3080, 1690, 900(羧酸基), 2940, 940(次甲二氧基)。上述实验与Aristolochic acid标准品对照均一致。

晶II经锌粉醋酸在油浴中回流4小时, 减压除去醋酸, 残渣溶于氯仿, 用水洗涤氯仿层并用无水硫酸钠脱水, 过滤, 挥发氯仿得黄绿马兜铃内酰胺, 熔点: 300°C不熔, 纸层析系统(2)荧光下显示强绿色荧光的椭圆形斑点,  $R_f$ 值为0.48, 硅胶薄板系统(1), 荧光下同样显示强绿色荧光的圆形斑点,  $R_f$ 值为0.44。紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{H}^2\text{O}}$  nm: 210.7, 222.5, 232.6, 237.6, 260.5, 276.4, 287.5, 300, 328, 336, 396。红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{Cm}^{-1}$ : 3200(NH), 1695(CO)。上述实验与已知Aristolololam样品均一致, 故晶II为马兜铃酸。

四、晶IV的鉴定: 为桔红色微针状结晶(丙酮), 熔点288°C, 难溶于水, 醚, 溶于乙醇、甲醇, 易溶于丙酮, 在碱性溶液中易溶而呈紫红色。

纸层析系统(2)在荧光下显示暗红色的椭圆型斑点,  $R_f$ 值为0.59, 硅胶薄层系统(1)在显色剂(2)中呈现桔红色的圆形斑点,  $R_f$ 值为0.64。紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{H}^2\text{O}}$  nm: 203, 215, 257, 300, 371。红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{Cm}^{-1}$ : 3470(OH), 1680(CO), 1615, 1510(芳香环), 1440, 1340( $\text{NO}_2$ ), 935( $\begin{array}{c} \text{---O} \\ \diagdown \\ \text{---O} \end{array} \text{CH}_2$ ), 上述实验与Aristolochic acid C标准品对照均一致。

晶IV加重氮甲烷甲基化后, 经锌粉醋酸在油浴中回流4小时得到的马兜铃内酰胺, 熔点300°C不熔。红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{Cm}^{-1}$ : 3180(NH), 1690(CO), 与已知马兜铃内酰胺均一致, 故晶IV为马兜铃酸C。

五、晶III: 纸层析系统(2), 荧光下显示强绿色荧光的椭圆形斑点,  $R_f$ 值为0.68, 硅胶薄层系统(1), 荧光下也呈现强黄绿色荧光的圆型斑点,  $R_f$ 值为0.50。

晶III用醋酐-吡啶进行乙酰化得到四乙酰化物, 为淡黄色结晶, 熔点286—28°C。

晶III用氢化锂铝在四氢呋喃中进行还原后, 再用5%盐酸水解而得到糖的部分和甙元。糖的部分通过纸层析系统(3, 4, 5, 6), 显色剂(2)与葡萄糖标准糖对照, 证明是葡萄糖。甙元与已知马兜铃内酰胺经过氢化锂铝还原所得产物对照鉴定一致。故晶III证明为马兜铃内酰胺- $\beta$ -D-葡萄糖甙。

晶V, VI, VII, VIII, IX, X, XI的鉴定工作正在进行中。

- (上接52页)
- 砂仁 *Amomum villosum* Lour. (1945)
  - 黑心姜 *Curcuma zedoaria* (Christm.) Rosc. (1949)
  - 姜三七 *Stahlianthus involucratus* (King ex Bak.) Craib (1953)
  - 万年青 *Rohdea japonica* (Thunb.) Roth. (1962)
  - 野芋头 *Alocasia macrorrhiza* (L.) Schott

- (1971)
- 千年健 *Homalomena occulta* (Lour.) Schott (1973)
  - 大黄草 *Dendrobium denneanum* Kerr (1991)
  - 盘龙参 *Spiranthes lancea* (Thunb.) Backer, Bakh. f. et V. Steenis (1999)
- 参考文献(略)