

竹叶马兜铃化学成分的研究*

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

竹叶马兜铃 *Aristolochia bambusifolia*, C. F. Liang sp. nov. 是最近在广西隆林首次发现的马兜铃科马兜铃属植物新种。该属植物大部分为药用或民间有名草药。文献^[1]曾报导广西马兜铃属植物有12种, 但无此种, 民间亦未使用。其化学成分尚未研究过, 因此我们对其块根化学成分进行系统研究是很有意义的。

竹叶马兜铃块根用乙醇提取, 提取物经分步结晶及硅胶柱层析分得五个结晶性成分(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)。现报导如下:

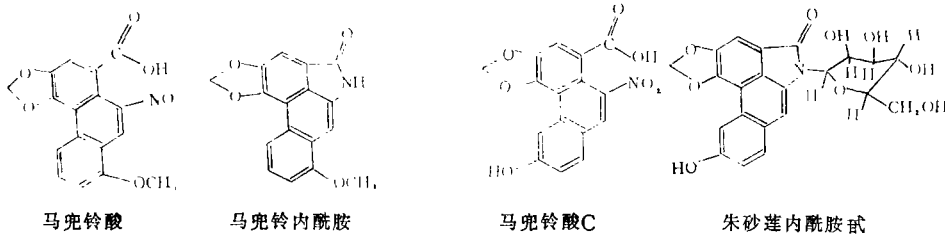
晶I: 白色针状结晶。熔点165~167°C。其乙酰化物为123~124°C。晶I与标准D-甘露醇混合熔点不下降。红外光谱亦完全一致。证明晶I为D-甘露醇。

晶II: 黄色微针状结晶。熔点276~278°C。紫外光谱呈硝基菲酸特征吸收, 经与标准马兜铃酸红外光谱比较完全一致, 故晶II为马兜铃酸。

晶III: 红黄色微针状结晶。熔点287~288°C。其红外光谱与紫外光谱均与标准的马兜铃酸C一致, 证明为马兜铃酸C。

晶IV: 橙黄色针晶。溶于乙醇呈强黄绿色荧光。熔点284~286°C。其核磁共振谱(DMSO-d₆)示有5个芳香质子, 其中三个质子呈ABX系统 δ 7.05(1H, d, d, J=8.2Hz) 7.80(1H, d, J=8Hz), 7.25(1H, d, J=2Hz), 另二个为孤立质子 δ 7.90(1H, s), 7.70(1H, s)。一个次甲二氧基 δ 6.40(2H, s), 一个羟基 δ 9.90(1H, b s, D₂O交换消失)。此外在 δ 3~5.3间有11个质子的多重峰及 δ 5.30一个质子的二重峰(J=9Hz)。因此晶IV可能为糖甙化合物。其质谱分子离子峰为441, 有明显的脱糖的碎片峰m/e279, 进一步脱C=O基的碎片峰 m/e251。其红外光谱有羟基及羰基吸收峰 3400, 1670, 1640cm⁻¹。其乙酰化物熔点为268~270°C。根据以上数据晶IV可能为朱砂莲内酰胺甙。经与标准朱砂莲内酰胺甙的红外、核磁光谱及薄层层析比移值比较完全一致。因此证明晶IV为朱砂莲内酰胺甙。

晶V: 白色针晶。熔点138~139°C。经与标准 β -谷甾醇混合熔点测定不下降。红外光谱亦完全一致。证明为 β -谷甾醇。



* 全德健同志参加本项工作。

实 验 部 分

熔点测定用柳本 SP—3 型显微熔点仪, 温度计未经校正。紫外光谱用岛津 UV—120A 型紫外仪测定。红外光谱用 599B 型红外光谱仪测定。核磁共振谱用 JEOL-PS100 型, 四甲基硅烷为内标测定。质谱用 MAT-711 型仪测定。薄层层析用广州硅胶(磨碎, 过 250 目筛, 1% 羧甲基纤维素钠为粘合剂, 110℃ 活化 30 分钟, 自制薄板。纸层析用新华中速层析滤纸。展开剂(1) 正丁醇-醋酸-水(4:1:5, 上层), (2) 醋酸乙酯-吡啶-水(8:2:1), (3) 醋酸乙酯-甲醇(100:17), (4) 乙醇-氢氧化铵-水(6:4:8), (5) 正己烷-醋酸乙酯(8:2)。显色剂(1) 0.5% 联苯胺乙醇液和 0.5% 高碘酸钾溶液。(2) 0.4% 溴甲酚紫乙醇液加硼酸 100 毫克溶解后, 再加 1% 硼砂溶液 7.5 毫升混合。(3) 碘蒸气。(4) 氨蒸气。(5) 5% 磷钼酸乙醇液和荧光灯下观察。

(一) 提取和分离

取广西隆林产的竹叶马兜铃块根粗粉 550 克, 以 4000 毫升酒精回流提取 4 小时, 至色淡(约 7~8 次), 趁热过滤, 减压回收酒精后得棕黄色膏状物(22%), 放置后加甲醇溶解, 过滤, 得滤液和沉淀两部分。沉淀部分溶解于热甲醇, 过滤, 放置析出白色结晶, 经甲醇重结晶得到白色针状结晶 D-甘露醇。滤液部分以硅胶(青岛产)吸附, 湿装于柱顶进行柱层析, 依次用氯仿、醋酸乙酯洗脱, 取醋酸乙酯第三流份重上硅胶柱, 以氯仿-醋酸乙酯(3:1)洗脱, 薄层层析指导, 合并相同 3—7 流份, 于丙酮重结晶得黄色微针状结晶马兜铃酸, 加锌粉还原得到马兜铃内酰胺。继续洗脱又获得黄红色微针状结晶马兜铃酸 C。洗脱不下的色层, 取出装于小柱上用醋酸乙酯洗脱, 得到有强黄绿色荧光的粒状结晶朱砂莲内酰胺式。另取上述氯仿洗脱流份重上硅胶柱层, 依次用石油醚、石油醚-氯仿(8:2)洗脱, 薄层层析指导, 合并 3—4 流份, 浓缩后得白色结晶, 用丙酮溶解加水少量重结晶获得白色针状结晶 β-谷甾醇。

(二) 鉴定

1. D-甘露醇: 白色针状结晶。熔点 167~168℃(甲醇)。与标准品混合熔点不下降。易溶于水, 溶于热乙醇、甲醇。薄层层析展开剂(1), 显色剂(1) 呈黄色圆形斑点, Rf 值 0.29。纸层析展开剂(1) 和(2), 显色剂(2) 呈黄色斑点, Rf 值分别为 0.12 和 0.41。红外光谱 ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3400、3290(-OH), 2970、2940、2910、1420、700(CH_2), 1080、1020($\nu\text{C-O}$) 与标准品一致。

D-甘露醇乙酰化物制备: 取样品 52 毫克, 加入吡啶 3 毫升和醋酐 3 毫升在水浴上加热溶解, 置室温 48 小时后, 倒入冰水中析出乳白色沉淀物 63 毫克, 用无水乙醇重结晶得到白色方块状结晶, 熔点 123—124℃。红外光谱 ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 2930、2860、1420、1370(CH_2 、

CH_3), 1710, 1655($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$), 1240(C-O-), 1050($\text{C-O}+-\text{C-C}$)。

2. 马兜铃酸: 黄色微针状结晶(丙酮), 熔点 276~278℃, 易溶于碱液, 溶于丙酮。薄层层析系统(3), 显色剂(3) 呈棕黄色圆型斑点, Rf 值 0.71, 纸层析系统(4), 荧光下观察显示暗红色椭圆形斑点, Rf 值 0.73。红外光谱和紫外光谱与马兜铃酸标准品一致。为了进一步证明是马兜铃酸, 将试样经锌粉醋酸在油浴中回流 4 小时, 减压除去醋酸,

残渣溶解于氯仿中用水洗涤氯仿数次后,用无水硫酸钠脱水,过滤,挥发氯仿后获得黄绿色马兜铃内酰胺。熔点300℃不熔。薄层层析系统(3),荧光观察显强绿色荧光圆形斑点,Rf值0.66。纸层析系统(4),荧光灯下也显强绿色椭圆形斑点,Rf值0.46。红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3200(>NH), 1695($\text{C}=\text{O}$)。紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} \text{nm}$: 219, 238, 258.8, 289.7, 299.8, 328, 339.3, 395。以上数据与标准马兜铃酸数据一致。

3. 马兜铃酸C: 红黄色微针状结晶。熔点287~288℃。易溶于丙酮,溶于乙醇、甲醇,在碱性溶液中易溶而呈紫红色。薄层析系统(3),显色剂(4)中呈桔红色圆形斑点,Rf值0.71。纸层析系统(4),显色剂(4)中呈桔红色椭圆形斑点,Rf值0.71。红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3420(-OH), 2920, 2850(CH₂), 1690(COOH), 1625, 1590,

1525(芳环), 1465, 1350(-NO₂), 930, 755($\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$)。紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} \text{nm}$:

224.7, 255, 287, 306, 386。以上数据与标准马兜铃酸C完全一致。

4. 朱砂莲内酰胺甙: 熔点284~286℃,溶于乙醇、甲醇。薄层析系统(3),荧光观察显强黄绿色荧光圆形斑点,Rf值0.45。纸层析系统(4),荧光观察显强黄绿色荧光椭圆形斑点,Rf值0.65。质谱 m/z : 441(M⁺), 279, 251。核磁共振谱(DMSO-d₆) δ : 7.05(1H, d, d, J=8, 2Hz), 7.80(1H, d, J=8Hz), 7.25(1H, d,

J=2Hz), 7.90(1H, s), 7.70(1H, s), 6.40(2H, s, $\begin{matrix} -\text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ -\text{O} \end{matrix}$), 9.90

(1H, bs, OH, D₂O交换消失),此外在 δ 3—5.3间有11个质子的多重峰及 δ 5.30一个质子的二重峰(J=9Hz)。红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3430(OH, 宽, 强峰), 2920(CH₂),

1670(C=O), 1615, 1600, 1515(芳环), 940($\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$)。紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} \text{nm}$:

238.8, 262.5, 295, 335, 384, 395。上述实验与 toberolactam-N-glucoside 对照品均一致。

朱砂莲内酰胺甙乙酰化物制备:按本文上述制备乙酰化物方法制备,得到粉末状物质,熔点268~270℃,红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3400以上峰由原来宽而强减为弱而小的峰, 2920, 1365(CH₃, 增强), 1750, 1710(C=O, 向高波数位移), 1225(C—O, 出现而强),与文献值^[2]相符。

5. β -谷甾醇: 白色微针状结晶,熔点137~138℃,与标准品的混合熔点不下降。易溶于氯仿、丙酮,溶于乙醇、甲醇, Liebermann-Burchard反应阳性,薄层层析展开剂(5),显色剂(3, 5)分别显棕黄色、兰色圆形斑点,Rf值0.20。红外光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3440(OH), 2950, 2880(CH₃, CH₂), 1470, 1445, 1385, 1370(CH₃), 1070, 1050, 800等吸收峰。上述实验与 β -sitosterol对照器和文献值相符

其他成分的研究正在进行中。

致谢:红外光谱、紫外光谱系广西植物研究所仪器室测定。核磁、质谱系中国科学院上海药物研究所仪器室测定。样品由何顺清同志提供。植物由梁畴芬教授鉴定。特表感谢!

参 考 文 献

- [1] 梁晔芬, 1975: 植物分类学报, 13(2), 15
[2] 朱大元等, 1981: 中草药, 第12期, 第1页

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ROOT
OF ZHUYE MADOULING (ARISTOLOCHIA BAMBUSIFOLIA)

Qiu Yun-ping & Chen Xiu-zhen

(Guangxi Institute of Botany, Guilin)

Zhu Da-yuan Jiang Fu-xiang & Xu Ren-sheng

(Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Science)

Abstract

From the root of Zhuye Madouling (*Aristolochia bambusifolia*) **five** constituents have been isolated and identified as D-Mannitol, aristolochic acid, aristolochic acid C, toberolactam-N-glucoside and β -sitosterol.