

崑岗通城虎化学成分的研究(Ⅱ)

邱运平 陈秀珍

(广西植物研究所)

朱大元

(中国科学院上海药物研究所)

Studies on the Chemical components of *Aristolochia longgangensis* (Ⅱ)

Qiu Yun-ping & Chen Xiu-zhen

(Guangxi Institute of Botany)

Zhu Da-yuan

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

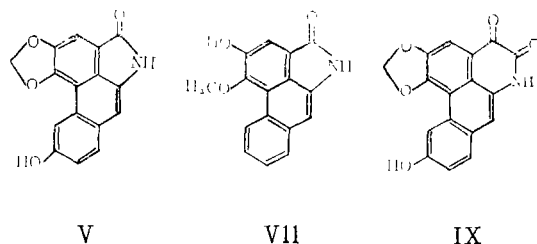
崑岗通城虎 *Aristolochia longgangensis* C. F. Liang. 在前文^[1]我们曾报导从其根中分得结晶性单体(I—XI), 其中四个(I、II、III、IV)经鉴定为尿囊素(Allantoin)、马兜铃酸(Aristolochic acid)、马兜铃酸C(Aristolochic acid C)和马兜铃内酰胺- β -D-葡萄糖甙(Aristololactam- β -D-glucoside)。本文报导另外三个化合物(VII、V、IX)的鉴定, 它们分别为马兜铃内酰胺A_I(Aristololactam A_I)^[2], 朱砂莲内酰胺(tuberolactam)^[3]及朱砂莲素(tuberosin)^[4]。

晶VII: 鲜黄色微针状结晶, 熔点270~2°C。质谱 m/z 265(M⁺)。分子式为C₁₁H₁₁O₃N。其紫外光谱呈马兜铃内酰胺类化合物的特征吸收。红外光谱有羟基及胺基吸收峰(3290和3210cm⁻¹), 内酰胺羰基吸收峰(1705cm⁻¹)。其核磁共振谱示有羟基及胺基(δ 10.20和10.60, 各1H均能被D₂O交换消失)。一个甲氧基(δ 3.98, 3H, S)及6个芳香质子, 其中二个为孤立质子(δ 7.60, 7.50各为1H, S), 而其余四个质子均呈多重峰(δ 7.40, 2H, m; 9.02, 1H, m; 7.82, 1H, m)。根据以上数据。一个羟基及一个甲氧基可能在A环上, 而C环上无取代基。从该类化合物生源来看, A环上的取代基大部份在3位及4位。如果羟基在3位, 甲氧基在4位则应为马兜铃内酰胺A_I, 经与文献^[2]核对, 晶VII的数据与马兜铃内酰胺A_I完全一致, 因此证明其结构为VII所示。

晶V: 深黄色针状结晶, 熔点298~300°C, 质谱 m/z 279(M⁺), 分子式为C₁₆H₉O₄N。紫外光谱呈马兜铃内酰胺类化合物的特征吸收。红外光谱也有1670cm⁻¹的酰胺基吸收峰。核磁共振谱示有一个羟基及一个胺基(δ 9.88, 10.47分别能被D₂O交换消失), 此在红外光谱上有3360和3200cm⁻¹吸收峰得以证实。此外有次甲二氧基(δ 6.36)及五个芳香质子, 其中三个为ABX型, 6.92(1H, dd, J=8, 2Hz), 7.70(1H, d, J=8Hz), 7.84(1H, d, J=2Hz)。二个孤立质子7.10(1H, S), 6.68(1H, S)。根据以上数据, 推测其结构可能为朱砂莲内酰胺。为进一步证明结构, 与朱砂莲内酰胺薄层析, 混熔点、红外光谱、核磁共振谱比较均一致。

晶IX: 红色微针状结晶, 熔点300°C不熔(340°C)。分子式为C₁₇H₉O₅N。其紫外光

谱呈朱砂莲素特征吸收峰。红外光谱有 3420cm^{-1} 羟基吸收峰。3100 胺基吸收峰和 1690 及 1650cm^{-1} 羰基特征吸收峰。为进一步证明结构, 与朱砂莲素比较, 纸层层析, 薄层层析, 红外光谱、化学反应等均一致。



实 验 部 分

使用仪器、提取分离方法及纸层、薄层展开系统见前文^[1]所述

晶 VII 鉴定: 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ 。鲜黄色微针状结晶, 溶于热乙醇, 显强蓝色荧光。熔点: $270\sim 2^\circ\text{C}$ 。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 207, 235, 264, 267, 268, 314, 379。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3290 (OH), 3210 (NH), 1705 (C=O), 核磁共振谱 (DMSO- d_6) δ : 3.98 (OCH₃), 7.60 (1H, s, H₆), 7.40 (2H, m, H₈和H₇), 7.50 (1H, s, H₂), 7.82 (1H, m, H₃), 9.02 (1H, m, H₅), 10.12, 10.60 (各为1H, bS, NH及OH)。质谱 m/e : 265 (M^+)。纸层层析 (2) Rf 0.75, 薄层层析 (1) Rf 0.56。根据上述推定其结构为 VII, 与文献对比数据均一致。

晶 V 鉴定: 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ 。深黄色针状结晶, 难溶于乙醚, 溶于热乙醇, 显强绿色荧光。熔点 $298\sim 300^\circ\text{C}$ 。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 208, 236, 266, 296, 336, 399。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3360 (OH), 3200 (NH), 1670 (C=O), 935 ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_2$), 1610, 1540 ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$)。核磁共振谱 (DMSO- d_6) δ : 6.36 (2H, s, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_2$), 6.68 (1H, s), 6.92 (1H, dd, $J=8$, 2Hz), 7.10 (1H, s), 7.70 (1H, d, $J=8$ Hz), 7.84 (1H, d, $J=2$ Hz), 9.88, 10.47 (各为1H, NH及OH, D₂O交换消失)。质谱 m/z : 279 (M^+), 265, 250。纸层层析 (2) Rf 0.63; 薄层层析 (1) Rf 0.56。根据上述推定其结构为 V。为进一步证明结构, 与朱砂莲内酰胺薄层、混溶点、红外光谱、核磁共振谱比较均一致。

晶 IX 鉴定: 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ 。红色微针状结晶, 熔点 300°C 不熔 (340°C)。难溶于丙酮、氯仿, 溶于热乙醇、甲醇, 易溶于碱呈蓝紫色, 加酸后又恢复原物呈红色。显强红色荧光。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 221, 238, 254, 282, 293.3, 312, 323, 389, 473.2。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3420 (OH), 3100 (NH), 1690, 1650 (CO), 1610, 1590, 1526 ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$), 930 ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_2$)。纸层层析 (2) Rf 0.26; 薄层层析 (1) Rf 0.47。以上反应和数据均与朱砂莲素一致。故其结构为 IX。

致谢：核磁共振谱、质谱是中国科学院上海药物研究所测定。
红外光谱、紫外光谱是广西植物研究所测定，均表示感谢。

参 考 文 献

- 〔1〕 邱运平等, 1982: 广西植物 1 (1) 47—49.
- 〔2〕 R. Crohare et al., 1974: Phytochem, (13): 1957.
- 〔3〕 朱大元等, 1981: 中草药 (12): 1—2.
- 〔4〕 Zhu Da-yuan et al., 1982: Heterocycles 17: 345.

(上接208页)

表5 产地对甜茶素含量的影响

产 地	含 量(%)	备 注
岑 溪 县	7.75	野生, 1981, 8, 12, 采样。
金 秀 县	样 I 8.07 样 II 7.79	野生, 1981, 8, 16, 采样。 样 I 的刺很少。
桂 林 雁 山	6.35	栽培, 1981, 8, 29, 采样。

结 果 与 讨 论

1. 本文采用薄层层离—分光光度法测定甜茶中甜茶素的含量, 方法流程虽较长, 但只要控制好实验条件, 结果还是比较稳定的。

2. 甜茶叶子的生长期对甜茶素的含量有较大影响, 嫩叶含量较高, 但嫩叶的叶片小而薄, 产量低, 故以采收成叶为好; 季节对含量的影响也较大, 就含量而言, 则以6月底到9月初采收为宜; 雁山栽培的含量较之岑溪、金秀二地野生的含量稍低, 是否由于地区差异所引起, 有待进一步研究。

参 考 文 献

- 〔1〕 三桥 博等, 1975: Stevia rebaudiana Bertoni の栽培研究 Stevioside の定量について, 药学杂志(日), 95(1), 127—130
- 〔2〕 坂本征则等, 1975: Stevioside の定量法の研究, 药学杂志(日), 95(12), 1507—1510
- 〔3〕 三桥 博等, 1975: Stevia rebaudiana Bertoni の栽培研究 Stevioside の定量について, (第2报), 药学杂志(日), 95(12), 1501—1503
- 〔4〕 宫崎幸男等, 1974: ステビア (Stevia rebaudiana Bertoni) の栽培についてに関する研究, 热带农业, 第17卷第3号, 158—161
- 〔5〕 卞咏梅, 1981: 新甜味植物——甜叶菊的研究, 植物生理学通讯, 3, 15—17