

① 513-514

杜衡的化学成分

丁智慧 陈家玲 丁靖培

(中国科学院昆明植物研究所 昆明 650204)

关键词 杜衡 细辛素 卡枯醇 黄樟油素
中图分类号 O629.9

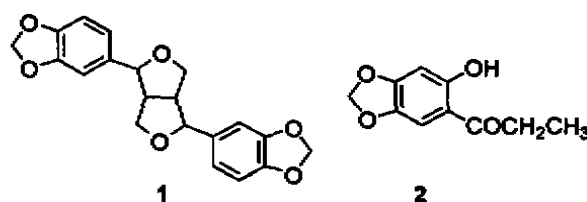
R282.71

化学成分

杜衡(*Asarum forbesii* Maxim)为马兜铃科(*Aristolochiaceae*)细辛属植物,又名马辛,为多年生草本植物,产于江苏、安徽、浙江、江西、河南南部、湖北及四川东部^[1]。本品全草入药,具有散风逐寒、消痰引水、活血平喘、定痛等作用^[2]。据报道^[3],其挥发油具有较好的降脂作用,有效成分为卡枯醇。从杜衡的全草中我们分离鉴定了4个化合物,它们分别为细辛素(1)、卡枯醇(2)、黄樟油素(3)及β-谷甾醇(4)。

化合物 1 白色针晶(石油醚-丙酮), m.p. 121-123℃, C₂₀H₁₈O₆(M⁺, 354)。从 ¹³C NMR 谱 δ 132.3, 135.2, 146.5, 147.2, 147.6, 147.9 及 ¹H NMR δ 6.74-6.84 (m, 6H)可知分子中有两个三取代的苯环; ¹³C NMR δ 101.0 及 ¹H NMR δ 5.92 (s, 2H), 5.93 (s, 2H)示分子中有两个次甲二氧基的存在。结合 ¹H NMR 及 ¹³C NMR 谱,并参考有关文献^[4]确定化合物 1 为细辛素。

化合物 2 黄色针晶(乙醚), m.p. 108-110℃, C₁₀H₁₀O₄(M⁺, 194)。δ_c 204.6 及 IR 1625cm⁻¹示分子中有一个共轭碳基的存在; ¹³C NMR 中 δ 8.37 (CH₃), 31.3 (CH₂), ¹H NMR 中 δ 1.17 (3H, t, 7.2), 2.84 (2H, q, 7.2)及 MS 中 m/z 165 证明分子中有一个 CH₃CH₂基团; δ_c 101.8, δ_H 5.93 示有一个次甲二氧基; δ_c 111.7, 140.4, 154.1, 162.0, δ_H 7.03 (1H, s), 6.39 (1H, s)表示分子中有一个四取代的苯环存在。化合物 2 的结构确定为卡枯醇。



实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定,温度计未校正;折光率用 Zeiss 阿贝折光仪测定;紫外光谱用 UV-210A 型紫外光谱仪测定;红外光谱用 PE-577 型波谱仪测定;质谱用 Autospec 3000 质谱仪测定, 70eV; ¹³C NMR 及 ¹H NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定, TMS 内标。

杜衡全草 1.74kg 粉碎后分别用乙酸乙酯和甲醇于室温下浸泡三次,提取液浓缩后分别得乙酸乙酯提取物(47.60g)和甲醇提取物(83.00g)。乙酸乙酯提取物经多次硅胶柱层析,得化合物 1-4。甲醇提取物经硅胶柱层析,得化合物 1。

化合物 1 (703mg, 0.040%) 白色针晶(石油醚-丙酮), m.p. 121-123℃, C₂₀H₁₈O₆, IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1480, 1430, 1360, 1250, 1170, 1070, 1030, 930; UV λ_{max}^{EtOH} nm (lgε): 206(4.63), 237(3.96), 287(3.94); ¹H NMR δ(ppm CDCl₃): 2.83 (1H, m, H-8'), 3.27(2H, m, H-8, H-9'β), 3.82 (2H,

m, H-9 α , H-9' α), 4.07(1H, d, 9.5, H-9 β), 4.36 (1H, d, 7.1, H-7'), 4.80(1H, d, 5.4, H-7), 5.92(2H, s, OCH₂O), 5.93(2H, s, OCH₂O), 6.74-6.84(6H, m, H-2, H-5, H-6, H-2', H-5', H-6'); ¹³C NMR δ (ppm, CDCl₃): 135.2(C-1), 106.5(C-2), 147.9 (C-3), 147.2(C-4), 108.1(C-5), 119.5(C-6), 87.6 (C-7), 54.6(C-8), 69.6(C-9), 132.3(C-1'), 106.4 (C-2'), 146.5(C-3'), 147.6(C-4'), 108.1(C-5'), 118.7(C-6'), 82.0(C-7'), 50.1(C-8'), 70.9(C-9'), 101.1(2OCH₂O); MS (m/z): 354(M⁺), 323, 232, 219, 203, 189, 178, 161, 149(100%), 135, 122, 118, 103, 91, 77, 65. 为细辛素。

化合物 2 (50mg, 0.0029%) 黄色针晶(乙醚), m.p. 108-110 °C, C₁₀H₁₀O₄, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1630, 1480, 1300, 1230, 1170, 1100, 1040, 945, 850; UV λ_{\max}^{EtOH} nm(lg ϵ): 211(4.13), 239.5 (4.14), 276(3.81), 345.5(3.90); ¹H NMR δ (ppm, CDCl₃): 1.17(3H, 7.2, CH₃), 2.84 (2H, q, 7.2,

CH₂), 6.39(1H, s, H-3), 7.03(1H, s, H-6), 5.93 (2H, s, OCH₂O); ¹³C NMR δ (ppm, CDCl₃): 111.7 (C-1), 162.0(C-2), 98.7(C-3), 154.1(C-4), 140.4 (C-5), 106.4 (C-6), 101.8 (OCH₂O), 204.6 (C-1'), 31.3 (C-2'), 8.4(C-3'); MS (m/z): 194(M⁺), 165, 107, 79, 69. 为卡枯醇。

化合物 3(179mg, 0.010%) 黄色油状液体, n_D^{20} 1.5323, C₁₁H₁₂O₂, IR $\nu_{\max}^{液膜}$ cm⁻¹: 1510, 1480, 1440, 1250, 1040, 940, 820; UV λ_{\max}^{EtOH} nm(lg ϵ): 205(4.28), 236(3.61), 287(3.58); MS m/z: 162(100%, M⁺), 135, 131, 104, 91, 77, 63, 与黄樟油素标准图谱^[5]一致, 其保留时间也与标准黄樟油素一致, 故确定为黄樟油素。

化合物 4(46mg, 0.0026%) 无色片状结晶(丙酮), m.p. 138-140 °C, C₂₉H₅₀O, 其 MS, IR 与 β -谷甾醇标准图谱^[5]一致, R_f 与已知标准品相同, 混合熔点不下降, 为 β -谷甾醇。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会, "中国植物志", 北京, 科学出版社, 1982, 24, 182
- [2] 江苏新医学院, "中药大辞典", 上海, 上海科学技术出版社, 1977, 1034
- [3] 凌树声, 方群, 张菊等, 中草药, 1986, 17(2), 21
- [4] Shimizu, S., Kawashima, H., Akimoto, K., et al., *Phytochemistry*, 1992, 31(3), 757
- [5] Heller, S. R., Milne, G. W. A., EPI/NIH mass spectral data base(sup.1), Washington, US Government Printing Office, 1980, 4229, 509

CHEMICAL CONSTITUENTS FROM ASARUM FORBESII

Ding Zhi-Hui Chen Jia-Ling Ding Jing-Kai

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academy of Sciences of China, 650204)

ABSTRACT

Four compounds were isolated from *Asarum forbesii*, they were identified as asarinin, safrol, kakuol as well as β -sitosterol.

Keywords *Asarum forbesii*, Asarinin, Safrol, Kakuol