

## 红金耳环的化学成分

丁智慧 姚丽红<sup>①</sup> 陈宗莲 丁靖坤

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开研究实验室, 昆明 650204)

**摘要** 从红金耳环 (*Asarum petelotii* O.C.Sm) 的全草中分离得到 5 个化合物, 经光谱鉴定, 其中 1 个为新的马兜铃内酰胺生物碱-7-甲氧基马兜铃内酰胺 IV (1), 其他为 1, 2, 3, 4-四甲氧基-5-烯丙基苯 (2),  $\beta$ -谷甾醇 (3), 胡萝卜甙 (4) 及芹菜脑 (5)。马兜铃内酰胺生物碱系首次从细辛属植物中获得。用气相色谱及色谱/质谱法, 分别对红金耳环的茎叶精油及根精油进行了定性定量分析。根油中鉴定了 36 个化合物, 主要成分为  $\beta$ -雪松烯, 1, 2, 3, 4-四甲氧基-5-烯丙基苯及芹菜脑; 茎叶油中鉴定了 44 个化合物, 主要成分为榄香脂素, 1, 2, 3, 4-四甲氧基-5-烯丙基苯及芹菜脑。

**关键词** 红金耳环, 7-甲氧基马兜铃内酰胺 IV, 1, 2, 3, 4-甲氧基-5-烯丙基苯, 精油

## THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF ASARUM PETELOTHII

DING ZHI-Hui, YIAO Li-Hong, CHEN Zong-Lian, DING Jing-Kai

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

**Abstract** A new aristolactam alkaloid, 7-methoxyaristolactam IV (1) together with 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene (2),  $\beta$ -sitosterol(3), daucosterol(4) and apiol(5) were isolated from *Asarum petelotii*, they were identified by spectra data analysis. It noted that the aristolactam alkaloid was first time obtained from the genus *Asarum*. By means of GC&GC/MS, the essential oils individually from leaves and roots were seperatively analyzed qualitatively and quantitatively. 36 compounds were identified in the roots essential oil, the main constituents were  $\beta$ -himaehalene, 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene and apiol. 44 compounds were identified in the leaves oil, the main components were elemicine, 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene and apiol.

**Key words** *Asarum petelotii*, 7-methoxyaristolactam IV, 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene, Essential oil

红金耳环 (*Asarum petelotii* O.C.Sm) 为马兜铃科 (Aristolochiaceae) 细辛属植物, 产于云南南部, 在越南也有分布, 全草入药<sup>[1]</sup>。细辛为发表散寒、祛痰镇咳、祛风止痛的常用中药。

从红金耳环全草中, 分离得到 5 个化合物, 经光谱鉴定, 其中 4 个分别为 1, 2, 3, 4-四甲氧基-5-烯丙基苯 (2),  $\beta$ -谷甾醇 (3), 胡萝卜甙 (4) 及芹菜脑 (5)。另 1 个为新的马兜铃内酰胺生物碱,

①云南中医学院九二届毕业生, 现在楚雄州药检所工作。

1993-09-29 收稿

其结构推定如下。

化合物 1,  $C_{19}H_{15}NO_6$  ( $M^+m/z$  353) 黄色针晶;  $^{13}C$  NMR 谱示分子中有 3 个甲氧基, 1 个次甲二氧基, 14 个芳环碳原子及 1 个羰基碳原子; 从  $^1H$  NMR 谱中获得下列信号: 3.90(3H, s), 3.94(3H, s), 3.96(3H, s) 示分子中有 3 个甲氧基, 6.45(2H, s) 为 1 个次甲二氧基; 7.16(1H, s), 7.56(1H, s), 7.77(1H, s) 为 3 个芳环质子; 10.68(1H, s) 示分子中存在有 1 个 NH。IR 3300—3090(N-H), 1690(C=O), 1600, 1480(Ar), 1275(C-N 或 N-H), 1040(C-O-C), 928(-O-CH<sub>2</sub>-O-) 显示含仲氨基、羰基、芳环及次甲二氧基, 不含羧酸基。其紫外光谱与马兜铃内酰胺类生物碱<sup>[2]</sup>相似, 比较化合物 1 和马兜铃内酰胺化合物的  $^1H$  NMR 数据<sup>[2,3]</sup>(表 2), 表明化合物 1 与马兜铃内酰胺 IV(6) 和 9-甲氧基马兜铃内酰胺 IV(7) 具有相同的基本骨架。EI-MS 分子离子峰  $m/z$  353, 比文献报道的化合物 6 的分子量多 30 质量单位而与化合物 7 相同<sup>[2,3]</sup>;  $^1H$  NMR 谱比 6 多 1 个甲氧基的信号, 比较 1 和 7 的  $^1H$  NMR 谱,  $\delta$  7.16(1H, s), 7.56(1H, s), 7.77(1H, s) 示该甲氧基不在 9 位而是在 7 位。从而推定化合物 1 的结构为 7-甲氧基马兜铃内酰胺 IV。马兜铃内酰胺类生物碱主要存在于马兜铃属植物中, 此类化合物为首次在细辛属植物中获得。

用水蒸汽蒸馏法分别从红金耳环的根及茎叶得到的精油, 经气相色谱和色谱/质谱进行定性定量分析, 根油中鉴定了 36 个化合物, 主要成分为  $\beta$ -雪松烯, 1,2,3,4-四甲氧基-5-烯丙基苯及芹菜脑; 茎叶油中鉴定了 44 个化合物, 主要成分为榄香脂素, 1,2,3,4-四甲氧基-5-烯丙基苯及芹菜脑(表 1)。

表 1 红金耳环精油的化学成分

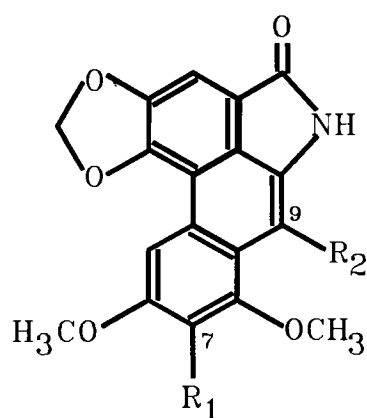
Table 1 The chemical constituents of essential oils from *Asarum petelotii*

No	compound	content (%)		No	compound	content (%)	
		roots oil	leaves oil			roots oil	leaves oil
1	$\alpha$ -thujene		0.01	27	$\alpha$ -bergamotene	0.43	0.02
2	$\alpha$ -pinene	0.05	3.11	28	$\beta$ -elemene	0.63	0.06
3	camphene	0.02	1.92	29	$\alpha$ -cedrene	0.04	0.03
4	sabinene	0.01	0.09	30	$\delta$ -selinene	0.11	0.05
5	$\beta$ -pinene	0.19	1.94	31	$\beta$ -caryophyllene	0.16	0.04
6	$\alpha$ -phylendrene	0.01	0.03	32	$\beta$ -bergamotene	2.51	0.26
7	limonene	0.01	0.07	33	$\alpha$ -guaiene		0.20
8	cis- $\beta$ -ocimene	0.13	0.61	34	$\alpha$ -humulene		0.04
9	1,8-cineole	0.06	0.11	35	$\alpha$ -patchoalene		0.06
10	trans- $\beta$ -ocimene	0.15	0.58	36	cuparene		1.26
11	carene-4		0.01	37	$\gamma$ -elemene		0.21
12	terpinelene		0.01	38	$\delta$ -guaiene		0.33
13	linalool	0.01	0.02	39	cis- $\beta$ -farnesene	1.34	
14	isobutyl caproate	0.01		40	trans- $\beta$ -farnesene	2.11	
15	borneol	0.03	2.54	41	$\beta$ -himachalene	20.72	
16	terpine-4-ol		0.16	42	myristicin	3.90	0.77
17	$\alpha$ -terpineol		0.03	43	elemicin	0.27	26.44
18	isoamyl caprylate	0.03	0.01	44	nerolidol	2.34	
19	2,4,5-trimethyl acetophenone		0.02	45	1,2,3,4-tetramethoxy -5-allyl benzene	15.00	21.49
20	bornyl formate		0.02	46	isoelemicin		0.05
21	isobornyl acetate		0.02	47	isoapiole	2.52	1.88
22	bornyl acetate	0.05	0.17	48	trans-asarone		0.11
23	safrole	0.02	0.03	49	apiole	30.42	28.60
24	$\delta$ -elemene	0.06	0.03	50	farnesol	0.11	
25	terpinyl acetate	0.90	0.09	51	ethyl palmitate	0.15	
26	$\alpha$ -copaene	0.04	0.01				

表 2 化合物 7-甲氧基马兜铃内酰胺 IV (1), 马兜铃内酰胺 IV (6)<sup>(2)</sup>, 9-甲氧基马兜铃内酰胺 IV (7)<sup>(3)</sup> 的 <sup>1</sup>H NMR 数据Table 2 <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of 7-methoxyaristololactam IV (1), aristololactam IV (6) and 9-methoxyaristololactam IV (7)

Protons	Compounds		
	1	6	7
H-2	7.56(1H,s)	7.62(1H,s)	7.64(1H,s)
H-5	7.77(1H,s)	7.65(1H,d)	7.62(1H,d)
H-7	-	6.82(1H,d)	6.90(1H,d)
H-9	7.16(1H,s)	7.82(1H,s)	-
OCH <sub>2</sub> O	6.45(2H,s)	6.48(2H,s)	6.46(2H,s)
MeO-6	3.94(3H,s)	3.94(3H,s)	3.95(3H,s)
MeO-7	3.90(2H,s)	-	-
MeO-8	3.96(3H,s)	4.01(3H,s)	3.87(3H,s)
MeO-9	-	-	3.82(3H,s)
NH	10.68(1H,s)	10.64(1H,s)	10.90(1H,s)

## 实验部分

1:  $R_1 = \text{OCH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ 6:  $R_1 = R_2 = \text{H}$ 7:  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{OCH}_3$ 

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪测定, 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 PE-577 型红外光谱仪测定; 质谱用 Finnigan-4510 型质谱仪测定, EI-70eV; <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 用 Bruker AM-400 型超导核磁共振仪测定, TMS 内标。

红金耳环新鲜全草 3.1kg, 用甲醇于室温浸泡 4 次, 溶剂收至小体积, 加水, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚部分回收溶剂后, 得 26.6g。经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物 1(32mg), 2(420mg), 3(237mg), 4(53mg), 5。各化合物经纯化后, 分别进行光谱分析。

新鲜的红金耳环根和茎叶, 分别用溶剂萃取蒸馏法进行水蒸汽蒸馏, 得到黄色透明精油。根油得率为 0.39%(n<sub>D</sub><sup>20</sup>1.5251); 茎叶油得率为

0.23%(n<sub>D</sub><sup>20</sup>1.5205)。精油未经任何处理, 直接进行气相色谱及色谱/质谱分析。

气相色谱: 岛津 GC-9A; SE-54 石英毛细管柱(30m × 0.25 mm) (美国 J & W 公司); 柱温 80—200℃; 程序升温 3℃ / min; 进样温度 230℃; 进样量 0.2μL; 分流比 50:1; FID 检测; 用 CR-3A 做面积归一化法定量。

色谱/质谱: 仪器为 Finnigan 4510 GC / MS / DS; 色谱条件同上; EI; 电子能量 70eV, 灯丝电流 0.25 mA; 倍增器电压 1200V。

数据处理使用 INCOS 系统。各分离组分首先通过 NIH / EPA / MSDB 计算机谱库(美国国家标准局 NBB LIBRARY 谱库)进行检索, 并参照有关文献<sup>[4]</sup>对各质谱图进行解析来确认。

化合物 1 黄色针晶(丙酮, 0.0010%); mp 296—298℃;  $C_{19}H_{15}NO_6$ ;  $IR_{\max}^{KBr}(cm^{-1})$ : 3300—3090, 1690, 1600, 1480, 1275, 1040, 928;  $UV\lambda_{\max}^{EtOH}(\log\epsilon)$ : 213(4.42), 237(4.45), 274(4.39), 288(4.45), 299(4.43), 341(3.89), 398(3.87);  $^1H$  NMR( $CD_3SOCD_3$ ) $\delta$ : 3.90(3H, s,  $OCH_3$ ), 3.94(3H, s,  $OCH_3$ ), 3.96(3H, s,  $OCH_3$ ), 6.25(2H, s,  $OCH_2O$ ), 7.16(1H, s, 9-H), 7.56(1H, s, 2-H), 7.77(1H, s, 5-H);  $^{13}C$  NMR( $CD_3SOCD_3$ ) $\delta$ : 124.9(C-1), 105.2(C-2), 148.9(C-3), 146.5(C-4), 120.4(C-4a), 122.9(C-5a), 104.2(C-5), 151.4(C-6), 141.6(C-7), 148.4(C-8), 110.7(C-8a), 98.1(C-9), 133.6(C-10), 168.0(C=O), 103.2( $OCH_2O$ ), 60.7( $OCH_3$ ), 61.3( $OCH_3$ ), 55.7( $OCH_3$ ); MS m/z(%): 352( $M^+$ , 100), 338(16), 323(10), 308(2), 295(7), 280(3), 252(10), 224(5), 177(4).

化合物 2 黄色油状液体(0.0135%),  $n_D^{24} 1.5169$ ;  $C_{13}H_{18}O_4$ ;  $IR_{\max}^{nujol}(cm^{-1})$ : 3068, 3035—2847, 2820(d), 1680, 1630, 1485, 1457, 1410, 1403, 1385, 1228, 1193, 1124, 1075, 1009, 910, 870, 830;  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ) $\delta$ : 3.35(d,  $J=6$ , 4Hz, H-1'), 3.79(3H, s,  $OCH_3$ ), 3.81(3H, s,  $OCH_3$ ), 3.87(3H, s,  $OCH_3$ ), 3.92(3H, s,  $OCH_3$ ), 5.06(1H, brd,  $J=10.0$ Hz, Hb-3'), 5.09(1H, dd,  $J=18$ , 8, 1.7Hz, Ha-3'), 5.95(H, m, H-2'), 6.45(1H, s, H-6);  $^{13}C$  NMR( $CDCl_3$ ) $\delta$ : 149.1(C-1), 141.1(C-2), 146.8(C-3), 145.0(C-4), 127.6(C-5), 107.4(C-6), 33.8(C-1'), 137.0(C-2'), 115.3(C-3'), 55.8( $2 \times OCH_3$ ), 60.6( $OCH_3$ ), 60.7( $OCH_3$ ); MS m/z(%): 238( $M^+$ , 100), 223(23), 192(12), 191(11), 163(14), 109(13), 与 1, 2, 3, 4-四甲氧基-5-烯丙基苯质谱图<sup>[4]</sup>一致。为 1, 2, 3, 4-四甲氧基-5-烯丙基苯。

化合物 3 无色片状结晶(丙酮, 0.0076%), mp 135—137℃;  $C_{29}H_{50}O$ 。MS, IR 谱与  $\beta$ -谷甾醇标准品一致, Rf 值与已知标准品相同, 混合熔点不下降。为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 4 白色无定性粉末(甲醇, 0.0017%), mp 295—296℃;  $C_{35}H_{60}O_6$ 。其  $^{13}C$  NMR,  $^1H$  NMR, MS, IR 谱与胡萝卜甙标准品一致, Rf 值与已知标准品相同, 混合熔点不下降。为胡萝卜甙。

化合物 5 黄色油状液体;  $n_D^{24} 1.5259$ 。经气相色谱和色谱/质谱定性定量分析, 主要成分为芹菜脑(80.9%)及异芹菜脑(12.9%)。

致谢 本文全部光谱数据由本室物理分析仪器组测定。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志第二十四卷, 北京: 科学出版社, 1988. 195.
- [2] Horacio A. Priestap. Seven aristolactams from *Aristolochia argentina*. *Phytochemistry*, 1985, 24(4): 849—852.
- [3] Peter J. Houghton. Muzaffer Ogutveren. *Aristolochia acid and aristolactams from Aristolochia auricularia*. *Phytochemistry*, 1991, 30(1): 253—254.
- [4] Heller S R, George W A. EPI / NIH mass spectral data base. Vol.1—2, sup.1, Washington: USGPO, 1980.