

浓度单位除标有(%)外,其余均为 $\mu\text{g/g}$ 。空格表示样品稀释 500 倍后,该元素含量低于检出限。

2 X 射线衍射仪对样品的结构分析

2.1 实验材料:同前。

2.2 仪器及工作条件

2.2.1 仪器:日本 Rigaku Corporation D/max-RA 旋转阳极 X 射线衍射仪。

2.2.2 工作条件:target/filter (Monochro):Cu/石墨; Voltage/current: 40 kV/80 mA; Step Width: 0.01 deg; Preset time: 0.01 sec; angle zoom: 1; smoothing:10; Peak Search:5 12; Slits:ds/ss 1 deg rs 0.3 mm; detector:SC。

2.3 分析结果:5 种贝壳成分相似。

3 差热分析仪对样品的分析测定

3.1 实验材料:同前。

3.2 仪器和工作条件

3.2.1 仪器:美国 Perkin-Elmer 公司生产的差热分析仪(DSC-2C)。

3.2 工作条件:scan rate: 20.00 deg/min; scan temperature (K) breadth:340~840。

3.3 分析结果见图 1。

4 红外光谱仪对样品的分析测定

4.1 实验材料:同前。

4.2 仪器:傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)由美国 Nicolet 公司生产。

4.3 测定方法:KBr 压片法。

4.4 分析结果:5 种贝壳的红外光谱相似。

5 讨论

5.1 元素分析结果表明:测定的 23 种元素,实际只检出 17 种元素,As、Be、Cd、Li、Mo、Ni 均未检出,

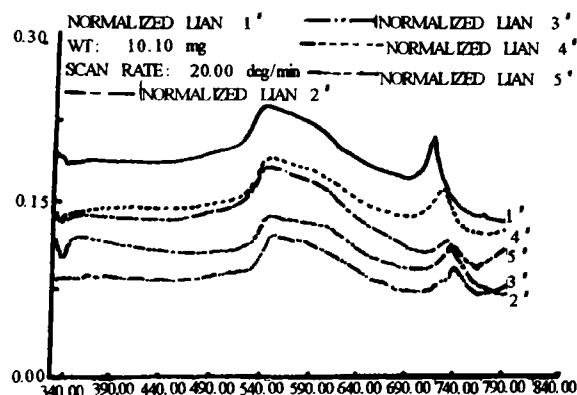


图 1 差热分析图

Ca 的含量均较高,Zn、Cu 元素含量亦较高。与治疗高血压疾病有关的 Sr 的含量是一般植物药的 100 倍。此外特别需注意,杂色鲍、白鲍均检出有害元素 Pb,可能是养殖环境污染所致。

5.2 X 射线衍射分析结果表明:5 种贝壳成分相似,主要成分为二类,依据晶体类型,一种为三方晶系的 CaCO_3 ,另一种为斜方晶系的 CaCO_3 ,前者属一轴晶的方解石,后者为二轴晶的文石。

5.3 差热分析的结果表明:5 种贝壳成分的图谱十分相似,在 510(K)、720(K)处均出现放热峰,说明它们的主成分应该是接近的。

5.4 红外光谱测定结果表明:5 种贝壳的红外光谱图极相似,佐证了它们的主成分是一致的。

5.5 美德鲍是中国药典未收录的品种,从元素分析、X 射线衍射分析、热分析、红外光谱的测定分析,其贝壳成分与药典收录的品种相比,发现主成分十分相似,而且未检出有害物质,故建议下版药典作为石决明的资源。

(2000-02-25 收稿)

大叶马蹄香根的化学成分研究

北京大学药学院天然药物学系(100083) 王璇* 隆长锋 蔡少青 赵玉英

摘 要 从细辛属植物大叶马蹄香根 *Asarum maximum* 的乙醇提取物中分离出 10 个化合物,经理化常数和光谱鉴定其结构,分别为左旋芝麻脂素(1-sesamin, I)、2,4,5-三甲氧基苯甲醛(2,4,5-trimethoxyl-benzaldehyde, II)、1-[(2,4,5-三甲氧基)-苯基]-1-丙酮(1-[(2,4,5-trimethoxyl)]-phenyl-1-propanone, III)、1-[(3,4-二甲氧基)-苯基]-1-丙酮(1-[(3,4-dimethoxyl)]-phenyl-1-propanone, IV)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, V)、十八酸单甘油酯(glycerol monostearic acid, VI)、细辛脑(asarone, VII)、胡萝卜苷(daucosterol, VIII)、马兜铃内酰胺(aristololactam I, IX)、7-甲氧基-马兜铃内酰胺(7-methoxyl-aristololactam IV, X)

* Address: Wang Xuan, College of Pharmacy, Beijing University, Beijing

王璇,女,博士,北京大学药学院教授,硕士生导师。1982 年毕业于北京医学院药学院,并于 1985 年在该校获理学硕士学位。1989 年在日本富山医科药科大学获药理学博士学位。主要从事中药分析,生药鉴定和活性成分的研究。曾连续参加国家“六·五·七·五·八·五”和“九·五”攻关项目,历次所承担的子课题均和其他子专题一起获得部级和国家级科技进步奖各 3 次,已在国内外期刊上发表论文 30 余篇。

关键词 细辛属 大叶马蹄香 左旋芝麻脂素

Studies on the Chemical Constituents of the Root of *Asarum maximum*

Department of Natural Pharmacy, College of Pharmacy, Beijing University (Beijing 100083) Wang Xuan, Long Changfeng, Cai Shaoqing and Zhao Yuying

Abstract Ten compounds were isolated from the root of *Asarum maximum* Hemsl. Their structures were identified as *l*-sesamin (I), 2, 4, 5-trimethoxy-benzaldehyde (II), 1-[(2, 4, 5-trimethoxy)-phenyl]-1-propanone (III), 1-[(3, 4-dimethoxy)-phenyl]-1-propanone (IV), β -sitosterol (V), glyceryl monostearate (VI), asarone (VII), daucosterol (VIII), aristololactam I (IX) and 7-methoxy-aristololactam IV (X) on the basis of physicochemical constants and spectral analysis (IR, MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR). All compounds were obtained from this plant for the first time. II, III, IV, VI and IX were isolated for the first time from *Asarum* L.

Key words *Asarum* L. *Asarum maximum* Hemsl. *l*-sesamin

大叶马蹄香系马兜铃科细辛属植物 *Asarum maximum* Hemsl., 其带根全草在湖北、四川等地用于治疗风寒感冒、头痛、咳喘、风湿痛及跌打损伤等^[1]。据报道其全草的水煎液和挥发油具有镇痛作用^[2], 而关于其化学成分研究国内外尚无报道。为了阐明大叶马蹄香有效成分, 我们对其化学成分进行了研究。从大叶马蹄香根的乙醇提取物中分离得到了10个化合物, 经理化常数和光谱分析分别鉴定为左旋芝麻脂素(*l*-sesamin, I)、2, 4, 5-三甲氧基苯甲醛(2, 4, 5-trimethoxyl-benzaldehyde, II)、1-[(2, 4, 5-三甲氧基)-苯基]-1-丙酮(1-[(2, 4, 5-trimethoxyl)-phenyl]-1-propanone, III)、1-[(3, 4-二甲氧基)-苯基]-1-丙酮(1-[(3, 4-dimethoxyl)-phenyl]-1-propanone, IV)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, V)、十八酸单甘油酯(glycerol monostearic acid, VI)、细辛脑(asarone, VII)、胡萝卜苷(daucosterol, VIII)、马兜铃内酰胺 I (aristololactam I, IX)、7-甲氧基-马兜铃内酰胺 IV (7-methoxyl-aristololactam IV, X)。以上化合物均为首次从大叶马蹄香根中得到, 其中II、III、IV、IX为首次从细辛属植物中得到。

1 仪器和材料

熔点用 XT_{4A} 数字显示双目显微熔点测定仪测定, 温度计未校正。IR 光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定, KBr 压片。NMR 光谱用 VXR300、VXR500 型核磁共振仪测定, TMS 内标。MS 用 AEI-MS-50 型质谱仪测定。柱色谱硅胶(100~200 目, 200~300 目)和薄层色谱硅胶 G, GF254, H(400 目)均为青岛海洋化工厂产品; 5% H_2SO_4 乙醇溶液, 5% 磷酸铝乙醇溶液为 TLC 显色剂, 生药材经蔡少青教授鉴定为大叶马蹄香 *A. maximum*。

2 提取和分离

大叶马蹄香根(包含根茎)粗粉经 95% 乙醇温浸 4 次, 提取液减压浓缩后分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 药渣再经 50% 乙醇温浸 4 次, 提取液减压浓缩后分别用乙酸乙酯和正丁醇萃取, 将 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部分与 50% 乙醇提取物的乙酸乙酯部分合并为乙酸乙酯部分。石油醚部分、氯仿部分、乙酸乙酯部分经反复硅胶柱色谱、薄层色谱得到化合物 I~X。

3 鉴定

化合物 I: 无色方晶, mp 114 °C~115 °C。IR, ^1H NMR 和 EIMS 数据与文献^[3]报道的左旋芝麻脂素一致。

化合物 II: 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 104 °C~105 °C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 033, 2 960, 2 926, 2 858, 2 829, 1 759, 1 654, 1 604, 1 513, 1 475, 1 457, 1 354, 1 289, 1 263, 1 216, 1 024, 863, 822。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 3.98 (3H, s, -OCH₃), 3.93 (3H, s, -OCH₃), 3.88 (3H, s, -OCH₃), 6.49 (1H, s, H-3), 7.33 (1H, s, H-6), 10.32 (1H, s, CHO)。EI-MS: M^+ (196), $\text{M}^+ - \text{H}$ (195), $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (181), $\text{M}^+ - \text{CHO}$ (165), $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CHO}$ (150)。以上数据与文献^[4]报道的 2, 4, 5-三甲氧基苯甲醛一致。

化合物 III: 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 102 °C~102 °C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 063, 2 985, 2 955, 2 827, 1 758, 1 643, 1 601, 1 573, 1 503, 1 457, 1 430, 1 356, 1 266, 1 213, 1 020, 994, 935, 883, 834, 811, 显示有芳环, 羰基。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.16 (3H, t, J = 7.5 Hz, -CH₃), 2.99 (2H, q, J = 7.5 Hz, -CH₂-) 示有 -CH₂-CH₃, 3.38 (3H, s, -OCH₃),

3.91(3H,s,-OCH₃),3.95(1H,s,-OCH₃)为与芳环相连的3个甲氧基,6.50(1H,s,H-3),7.44(1H,s,H-6)为芳环位于对位的氢。EI质谱显示,M⁺为224,195为M⁺-CH₂-CH₃,符合芳香酮的断裂方式^[5],根据分子式结合氢谱可知,与CH₂-CH₃相连的为C=O。所以化合物Ⅲ为1-[(2,4,5-三甲氧基)-苯基]-1-丙酮。

化合物Ⅳ:无色针晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 59℃~60℃。IR_{max}^{KBr}cm⁻¹:3 076,2 996,2 974,2 933,1 741,1 662,1 591,1 580,1 238,1 202,1 165,1 147,1 067,显示有芳环,羰基。¹NNMR(CDCl₃)δ:1.22(3H,t,J=7.5 Hz,-CH₃),2.97(2H,q,J=7.5 Hz,-CH₂-)示有-CH₂-CH₃,3.95(3H,s,-OCH₃),3.94(3H,s,-OCH₃)为与芳环相连的2个甲氧基,6.89(1H,d,J=8.7 Hz,H-5),7.54(1H,d,J=1.8 Hz,H-2),7.59(1H,dd,J=8.7,1.8 Hz,H-6)为芳环上的氢,显示为1,3,4-取代苯。EI-MS:M⁺(194),M⁺-C₂H₅(165),137,122,77为典型的芳香酮的裂解方式^[5],与CH₂-CH₃相连的为C=O,故确定化合物Ⅳ为1-[(3,4-二甲氧基)-苯基]-1-丙酮。

化合物Ⅴ:无色针晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 134℃~135℃,Liebermann反应阳性。IR与β-谷甾醇标准谱一致。与β-谷甾醇标准品比较,mp和TLC的R_f值一致,故确定化合物Ⅴ为β-谷甾醇。

化合物Ⅵ:无色针晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 63℃~65℃。红外光谱显示,3 306为OH伸缩振动,1 723显示有羰基。¹HNMR谱中,化学位移δ0.88处有3个H,三重峰(J=6 Hz),为甲基,δ1.25处为单峰,积分表明有28个H(CH₂×14),δ1.63处2个H,多重峰,-CH₂-,δ2.35处二重峰(J=8.1 Hz),-CH₂-与CO相连,与十八酸的氢谱相似,结构中有长脂肪碳链,可能为十八酸的衍生物,低场有δ4.21(1H,dd,J=11.7,4.5 Hz)和δ4.15(1H,dd,J=11.7,6.3 Hz),J=11.7 Hz为同碳上质子偶合,J=4.3,6.3 Hz为与邻位氢的偶合,δ3.70(1H,dd,J=11.7,4.5 Hz)和δ3.60(1H,dd,J=11.7,6.3 Hz)为同碳上质子偶合,δ3.99(1H,m,H-2),与甘油的氢谱相似,结合上述分析与二十八酸单甘油酯氢谱比较,在δ1.25处少了20个H,其它氢的化学位移基本一致。EI质谱显示,341(M⁺-OH),327(M⁺-

CH₂OH),299(M⁺-CHOH-CH₂OH),267(M⁺-CH₂O-CHOH-CH₂OH),239(M⁺-COOCH₂-CHOH-CH₂OH),其分子式为C₂₁H₄₂O₄,结构为十八酸单甘油酯。

化合物Ⅶ:淡黄色片晶,mp 63℃~64℃,IR,¹HNMR数据与文献^[6]报道的一致,确定化合物Ⅶ为细辛脑。

化合物Ⅷ:白色粉末(氯仿-甲醇),mp 287℃~289℃,Lieberman反应阳性,IR光谱与胡萝卜苷标准谱基本一致。与胡萝卜苷标准品共TLC,R_f值完全一致,mp与标准品的mp一致,从而确定其为胡萝卜苷。

化合物Ⅸ:黄色粉末(氯仿-甲醇),mp 259℃~260℃,IR,¹HNMR,EIMS数据与文献^[7,8]报道的马兜铃内酰胺I一致。

化合物Ⅹ:黄色粉末,mp 282℃~283℃,IR,¹H,¹³CNMR数据与文献^[9]报道的7-甲氧基-马兜铃内酰胺IV一致。

4 讨论

已知所分得的成分中左旋芝麻脂素对流感病毒、仙台病毒和结核杆菌有抑制作用,并对气管炎显示一定的疗效^[10];细辛脑有祛痰、镇咳、平喘、镇静和抗惊厥作用^[10];马兜铃内酰胺I对肿瘤细胞有细胞毒作用^[8];胡萝卜苷可增加SOD活性和抗癌活性^[11],β-谷甾醇可降胆固醇、止咳、抗炎、抗癌^[11]。这些成分可能就是大叶马蹄香有效成分的一部分。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海:上海人民出版社,1977:1063
- 2 崔景荣,蔡少青,周长春,等. 中国药科大学学报,1998,28(专刊):226
- 3 蔡少青,王 禾,陈世忠,等. 北京医科大学学报,1996,28(3):228
- 4 杨晓燕,陈发奎,吴立军. 中草药,1998,29(11):730
- 5 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京:科学出版社,1987:61
- 6 卞如濂,谢强敏,小林真子,等. 药学报,1990,25(11):824
- 7 Horacio A. P. Phytochemistry, 1985,24(4):849
- 8 Wu T S, Ou L F, and Teng C M, *et al.* Phytochemistry, 1994,36(4):1063
- 9 丁智慧,姚丽红,陈宗莲. 云南植物研究,1994,16(3):305
- 10 孙文基,绳金房主编. 天然活性成分简明手册,北京:中国医药出版社,1995:236
- 11 国家医药管理局中草药情报中心编. 植物药有效成分手册. 北京:人民卫生出版社,1986:968,307

(2000-01-03 收稿)