

胡蘿卜子(假鶴虱)的初步化学研究***

朱元龙 徐擇邻 刘宝善 湯騰汉

(中国人民解放军医学科学院)

华北各省所習用有强大驅虫力的天名精果实称为鶴虱^[1];而南方数省常用胡蘿卜子作驅虫藥也称之为鶴虱;今暫称前者为真鶴虱,后者为假鶴虱。南方中藥鋪通常以假鶴虱代替真鶴虱。查天名精属于菊科,学名为 *Carpesium abrotanoids*, L. sp. pl. 860;而胡蘿卜子属于繖形花科,学名为 *Daucus carota*, L. sp. pl. 240,在本草綱目上李时珍指出胡蘿卜子主治久痢^[2];但其有效成分为何物;迄今文献上尙無报告。

至于胡蘿卜子的化学成分,早于1907年由 Picter 及 Court 两氏提得似烟鹼之液体生物鹼^[3],命名 Daucine $C_{11}H_{18}N_2$ ^[4],以后歷經 Richter^[5]、朝比奈^[6,7]等分別研究欧产、日产胡蘿卜子之揮發油,并从中分得松油二萜烴 (Pinene)、*l*-檸檬烴 (*l*-limonene)、胡蘿卜醇 (ducol)、胡蘿卜次醇 (carotol)、細辛酮 (asarone) 等。1953年 Agarwal 氏等^[8]报告沒有分离得生物鹼,仅在其实验(III)部分有甙的反应,并云此部分有暂时降低血压作用。至于国产胡蘿卜子,1953年首先由朱任宏等^[9]作初步考察,証实其揮發油中除含有細辛酮和畢沙倍半萜烯 (bisabolene) 等物外;并分离得順芷酸 (tiglic acid)、細辛醛 (asataldehyde) 及一种固醇。最近許植方等^[10]又得一种熔点为 28—29°C 之無色針晶。

我們从上海藥鋪購得胡蘿卜子,經初步鑒定為紅胡蘿卜子 (*Daucus carota*, L. sp. pl. 240),經過分析,未能找出生物鹼,但分出揮發油、細辛醛以及一种尙未报告过的黄色結晶,分子式为 $C_{16}H_{17}O_8$,經初步試驗可能为葱醌类物;另外还分出二种固醇类物,其熔点分別为 108—109°C 及 205°C,由于含量太少,分子式未定。后来从上海市場另买到一种与前者不同之胡蘿卜子,經初步鑒定為黃胡蘿卜子 (*Daucus auratus*, Desf. Te Ab-banti; 242 t 61)。关于其化学成分,除与紅胡蘿卜子相同外,还分得一种白色蜡状物,分子式确定为 $C_{40}H_{82}$, m.p. 52—53°C。前述的黄色結晶,經初步試驗,在試管中对痢疾細菌于濃度 125γ/毫升时即出現抑制其生长作用;这一点,对李时珍本草綱目所說“主治久

* 1956年11月19日收到。

** 本文承朱任宏先生贈送細辛醛作混合熔點試驗,潘恩珍及顧采仙同志担任元素分析,毛培基同志担任抗菌試驗,謹此一并志謝。

表 1

		黃 胡 蘿 卜 子	紅 胡 蘿 卜 子
得 量		2%	2%
顏 色		黃淡帶青色	淡黃色
比 重		$d_{20}^{20} 0.8769$	$d_{20}^{20} 0.8758$
折 光 率		$n_D^{16} 1.4960$	$n_D^{16} 1.4949$
比 旋 光 度		$[\alpha]_D^{19} -65.5$ (濃度 = 10% 氯仿)	$[\alpha]_D^{19} -68.1$ (濃度 = 10% 氯仿)
酸 价		2.60	1.78
皂 化 价		28.56	16.88

Liebermann 氏反应初呈紅色, 后变为深綠色。另一为較难溶于乙醇的白色塊状結晶, m.p. 205°C 对 Liebermann 氏反应呈紫紅色。

III. 細辛醛

乙醇浸出物, 加热水, 分出油層后; 水液滤过, 得澄清透明紅色液、然后以乙醚分多次振搖; 合并乙醚振出液, 蒸去乙醚。加水, 并于沸水浴上加热, 用活性炭脫色, 迅速趁热过滤; 滤液放置于冰箱中, 不久即有白色結晶析出。滤出結晶, 再溶于沸水中, 用水重結晶数次得白色針状結晶 m.p. 112°C。不含氮, 硫及卤素; 易溶于乙醇。对 Brady 氏生沉試剂生紅色沉凝。对饱和亚硫酸氢鈉生結晶性沉淀。能还原費林氏液。对联苯胺試液沉淀。

分析: $C_{10}H_{12}O_4$

計算值%: C, 61.21, H, 6.14; 分子量 196.2。

实验值%: C, 61.34, 61.38; H, 6.42, 6.40; 分子量 180 (Rast 氏法)。

縮氨脲衍生物的制备: 取針状結晶 ($C_{10}H_{12}O_4$) 和盐酸氨脲各 50 毫克, 加無水醋酸鈉 75 毫克, 溶于少量稀醇中, 然后于水浴上加热迴流半小时。放冷即有結晶析出, 滤出, 用稀乙醇重結晶, 得白色柱状結晶, m.p. 204—205°C。

又与由朱任宏先生贈予之細辛醛作混合熔点測定, 結果熔点不下降。故确定此物細辛醛無疑。

IV. 抗痢有效成分黃色結晶 ($C_{16}H_{17}O_8$) 之分离

上述經乙醚抽过后之水溶液, 置于水浴上, 驅除残余之乙醚。之后, 用氯仿多次抽提, 合并氯仿抽出液; 干燥后, 蒸去氯仿, 得紅棕色殘渣。加丙酮; 加热; 放置后, 有沉淀析出。滤出沉淀, 并再轉溶于氯仿中; 加活性炭, 于水浴上加热迴流半小时, 趁热过滤, 滤液呈淡黃色。濃縮后放于冰箱中数日, 即有美丽的黃色結晶析出, 含量約 0.01%。此結晶于氯仿中重結晶, 得檸檬黃柱状結晶(圖 1), d. p. 230°C, 不含氮、硫、卤素。在氯仿、酚中溶解。在水、乙醇、苯、丙酮等其他溶剂溶解度很小。有下列反应:

1. 10% NaOH 溶液, 呈淡紅色。

2. 鎂粉加盐酸, 黃色消失至無色。



圖1 黃色結晶 $C_{16}H_{17}O_8$ (105×)

計算值%: C, 56.97; H, 5.08; 分子量 387.29。

實驗值%: C, 56.77, 57.22; H, 5.65, 5.11; 分子量 351.0 (Rast 氏法)。

2,4 二硝基苯脲衍生物的制备: 取黃色結晶少許溶于乙醇中, 加 2,4 二硝基苯脲乙醇液, 即有結晶析出, 以此結晶于乙醇中重結晶得紅棕色針形結晶(圖2), 熔点为 226°C (分解)。

由上述試驗, 此黃色結晶可能为 萘醌类衍生物。

V. 蜡状成分 ($C_{40}H_{82}$) 之分离

除了用紅胡蘿卜子进行化学成分检查外, 并用同样方法将黃胡蘿卜子进行化学成分检查, 結果其他成分相

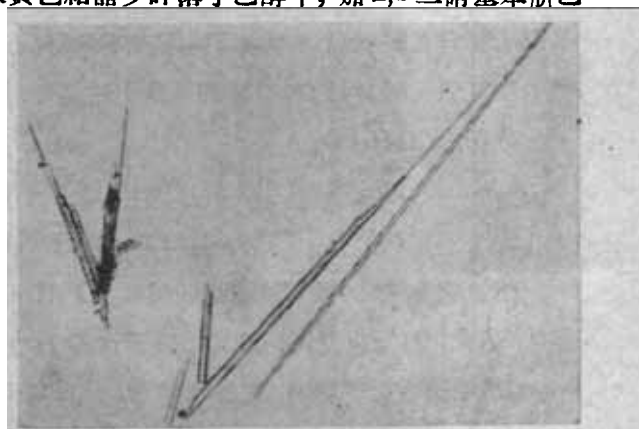


圖2 黃色結晶之 2,4 二硝基苯脲 (85×)

同。仅在氯仿振搖过之水溶液中获得一种蜡状成分。其分离方法是: 将氯仿振搖过之水溶液, 加鹼至 pH 12 后, 再用氯仿抽提多次, 合并氯仿抽出液, 干燥并蒸去氯仿, 即有白色片状物析出。滤集沉淀, 轉溶于热丙酮, 加活性炭脫色, 趁热过滤, 滤液放冷, 即有蜡状有光澤物析出。以丙酮重結晶 m.p. $52-53^{\circ}\text{C}$, 不含氮、硫及卤素。

分析: $C_{40}H_{82}$

計算值%: C, 85.31; H, 14.69; 分子量 568.05。

實驗值%: C, 85.23, 84.91; H, 14.92, 14.81; 分子量 555.8 (Rast 氏法)。

3. 三氯化錫氯仿液: 無变化。

4. 濃硫酸: 呈紅色。

5. 費林氏液: 無論在水解前后均無反应。

6. 三氯化鐵試液: 無反应。

7. 濃氨水: 呈紅色。

分析: $C_{16}H_{17}O_8$

結 論

从上海市售之鶴虱(胡蘿卜子)进行化学成分分析的結果: 除有揮發油、細辛醛外, 还有一种文献上未曾报告过的具有抗痢疾細菌的黄色結晶, 分子式为 $C_{16}H_{17}O_8$, d. p. $230^{\circ}C$, 可能是蒽醌类衍生物, 另分得二种固醇类物, 熔点分别为 $108-109^{\circ}C$ 及 $205^{\circ}C$, 并且比較了市售紅胡蘿卜子及黃胡蘿卜子的化学成分, 黃胡蘿卜子除含有分子式为 $C_{40}H_{82}$ 之蜡状有光澤之白色物外, 其他成分均与紅胡蘿卜子相同。

参 考 文 献

- [1] 朱韻: 中藥的藥理与应用, 1954, 第 58 頁北京, 健康書店。
- [2] 李时珍: 本草綱目, 卷 26, 81—82 頁(商务版)。
- [3] Pictet, A. Court, G.: *Ber.*, 1907, **40**, 3771.
- [4] Henry: *The Plant Alkaloids.*, 1949, 773.
- [5] Richter, L. E.: *Arch. Pharm.*, 1909, **247**, 391.
- [6] 朝比奈泰彦、塚本尙夫, 日本藥学杂志, 1925, **525**, 960.
- [7] 朝比奈泰彦、塚本尙夫, 日本藥学杂志, 1926, **538**, 1003.
- [8] Agarwal, S.L. Dandinya, P.C. Sharma, V.N.: *Indian Pharmacist*, 1953, **8**, 291.
- [9] 朱任宏、李宗涓: 藥学学报, 1953, **1**, 73.
- [10] 許植方, 金昭英: 中藥胡蘿卜子(市售代鶴虱子)成分研究初步报告, (1956年中国藥学会上海分会論文宣讀)。

A CHEMICAL STUDY OF CHINESE DRUG—FALSE HO-HSIH, THE FRUIT OF *DAUCUS CAROTA*, L. (UMBELLIFERAE)

(Abstract)

CHU YUAN-LUNG, HSU CHE-LIN, LIU PAO-SHUAN, TANG TENG-HAN

According to our preliminary work, the crystalline substances isolated from the Chinese drug—False Ho-Hsih, the fruit of *Daucus carota*, L., are composed of two kinds of sterols, one in prism, m. p. $108-109^{\circ}C$, and the other in rhomboid-crystal, m. p. $205^{\circ}C$, both not previously reported. The white-crystal is of unknown constitution, m. p. $52-53^{\circ}C$, with an empirical formula of $C_{40}H_{82}$. The yellowish prismatic crystal line compound of anthraquinone-like compound, m. p. $230^{\circ}C$ with decomposition and its empirical formula is $C_{16}H_{17}O_8$. Preliminary experiment indicates that the yellowish crystals inhibit the growth of dysenteric bacillus, even in a dilution at 125 μ per ml. This confirms the statement in Pen Tsao (Chinese materia medica) that the fruit of *Daucus carota*, L. is useful in the treatment of chronic dysentery.