

中藥胡蘿蔔子化學成分的研究*

朱任宏 李宗溍**

(中國科學院藥物研究所)

中藥胡蘿蔔子能治療慢性痢疾, 有時亦用作驅蟲藥以代替鶴蝟。其原植物為 *Daucus carota*, L. [1] 關於本品的化學成分, 1909年 Richter [2] 首先分得揮發油, 其中含有松油二萜烴 (pinene), *l*-檸檬烴 (*l*-limonene), 及胡蘿蔔醇 (daucol); $C_{15}H_{26}O_2$, 融點 $115-6^{\circ}C$, 此外還有少量異丁酸及軟脂酸。1923年 Reeb [3] 聲稱分得一種黃色苦味的粉狀或質, 其性狀不詳, 亦無分子式。最後朝比奈泰彥與塚本越夫 [4] 研究日本胡蘿蔔子中的揮發油時, 發現其中含有胡蘿蔔次醇 (carotol), 細辛酮 (asarone), 和畢沙倍半萜萃 (bisabolene) 等物。今作者將自上海藥舖中購得的胡蘿蔔子作初步考察, 除證實其揮發油中含有細辛酮及畢沙倍半萜萃外, 並分得順芷酸 (tiglic acid), 細辛醛 (asaraldehyde) 及一種固醇。按天然的細辛醛為 Thomis 與 Beckstroern [5] 二氏首先從菖蒲油 (calamus oil) 中分得的。今發現胡蘿蔔油中亦有此成分, 又固醇的分子式為 $C_{27}H_{52}O$, 熔點 $87^{\circ}C$ 。

實驗方法

(一) 揮發油 取購自上海市藥舖中的胡蘿蔔子 2270 克, 磨成粉末後, 用苯浸泡數天, 浸液在減壓蒸乾後, 用水蒸汽蒸得的溜液, 以醚抽提其中含油成分。醚抽提液, 經加無水硫酸鈉乾燥, 過濾, 蒸乾後, 共得揮發油 98 克 (約 4%), 其色淡黃, 所有性質列表如下:

比重 $d_4^{15} = 0.8979$

旋光率 $[\alpha]_D^{10} = -68.4$ (濃度 = 10%, 氣仿)

折光率 $n_D = 1.4950$

* 1953年9月16日收到。

** 現在蘇聯列寧格勒大學。

酸 價	1.56
皂化價	16.24

將上述揮發油先用 5% 重碳酸鈉液和氫氧化鈉液振搖，除去其中所有酸及酚成分後，再分餾為數份，其中大部份是在 (150—170°)/28 毫米汞 蒸過的。所得低沸點分餾液試製溴及氯化亞硝基 (nitroso-chloride) 誘導物時均無結果，似無松油二萜烴及檸檬烴存在，或其含量很少。從高沸點分餾液 ((160—180°)/28 毫米汞) 中，就分得細辛酮及畢沙倍半萜苯。

1. 順芷酸 $C_5H_8O_2$: 將上述的重碳酸鈉抽提液加酸後，以乙醚振搖。乙醚抽提液經去水，濃縮後有白色結晶析出，再用石油醚重結晶後，熔點 63—4°C，與合成的順芷酸作混合，熔點測定時，熔點不變。這種有機酸易溶於酒精、醚，僅稍溶於水中。其分子式經分析結果，證實為 $C_5H_8O_2$:

實驗數值: C, 59.43, 59.42; H, 7.95, 8.13.

計算數值, $C_5H_8O_2$: C, 60; H, 8.06.

2. 細辛酮, $C_{12}H_{16}O_3$: 將揮發油的高沸點分餾部份，經冷卻後，即有白色固體分出，熔點不固定，約在 33°C 左右，用甲醇或稀酒精結晶數次後，其熔點為 60—61°C。按照下列分析結果，其分子式為 $C_{12}H_{16}O_3$:

實驗數值: C, 69.35, 69.46; H, 7.45, 7.78

計算數值, $C_{12}H_{16}O_3$: C, 69.20; H, 7.75

將此結晶物，溶於丙酮中，用冰冷卻，慢慢滴入過錳酸鉀的丙酮飽和液，至紫紅色持久不變時為止，靜置過夜後，過濾濃縮，放入冰箱中冷卻，即有白色物析出，以水重結晶後，得針狀結晶，熔點 112—3°C，與在下所得之細辛醛作混合熔點測定時，其熔點不變。

3. 畢沙倍半萜苯 $C_{15}H_{24}$: 雖未直接分得此物純品，但從揮發油高沸點分餾液中，製得其氯化氫和溴化合物二種誘導體，是以證實有畢沙倍半萜苯的存在了:

(甲) 氯化氫化合物的製備: 取揮發油 1 毫升與冰醋酸 5 毫升混合後，用冰冷卻，乃通入乾燥氯化氫氣後，即有白色結晶分出，用乙醇重結晶後，為鱗片狀體，熔點 77—8°C。按分析結果，其分子式為 $C_{15}H_{24} \cdot 3 HCl$:

實驗數值: C, 57.68, 57.57; H, 8.67, 8.65.

計算數值, $C_{15}H_{24} \cdot 3 HCl$: C, 57.41; H, 8.68.

(乙) 溴化物的製備：取揮發油 1 毫升，溶於乙醚 2 毫升中，用冰冷卻，慢慢滴入冰溴醋酸液，至棕紅色不褪色為止。久置後，即有白色固體分出，濾過，用石油醚重結晶數次後，熔點 155—157°C，其分子式經分析結果，證實為 $C_{15}H_{24}Br_6$ ：

實驗數值：C, 26.69, 26.81; H, 3.61, 3.95

計算數值， $C_{15}H_{24}Br_6$ ：C, 26.33; H, 3.54.

(二) 細辛醛， $C_{10}H_{12}O_4$ ：苯浸出物，用蒸汽蒸溜取去揮發油後，殘餘瓶內的不揮發部份，分為兩層，一為水溶液，另一為油狀物，將前者分開，用乙醚振搖，其醚抽提液經乾燥，濃縮後，即有白色結晶分出，用水重結晶後，得針狀晶體，熔點 112—113°C。分析結果，求得其分子式為 $C_{10}H_{12}O_4$ ：

實驗數值：C, 61.40, 61.31; H, 6.22, 6.27

計算數值， $C_{10}H_{12}O_4$ ：C, 61.24; H, 6.17

細辛醛縮氨脲 (asaraldehyde semicarbazone), $C_{10}H_{12}O_3 \cdot NNHCONH_2$ ：取細辛醛和氨脲氫化合物各 50 毫克和無水醋酸鈉 75 毫克混合，溶於少量的稀酒精中，將溶液在水鍋上回流加熱約半小時，冷卻後即有針狀結晶體析出，濾過，用甲醇重結晶後為黃色針狀體，熔點 205—207°C。其分析結果如下：

實驗數值：C, 52.42, 52.39; H, 6.02, 5.99

計算數值， $C_{10}H_{12}O_3 \cdot NNHCONH_2$ ：C, 52.16; H, 5.97

(三) 固醇， $C_{27}H_{52}O$ ：將蒸汽蒸溜後的殘剩不揮發油狀物質，用 10% 苛性鉀醇液鹼化後，以乙醚抽提其中的不鹼化物質，所得醚抽提液，經乾燥，濃縮後，即有白色粉末分出，熔點約 84—6°C，用醚重結晶製成純品後，其熔點為 87°C。這種結晶粉能溶於酒精丙酮及乙醚中。按照下列分析結果，其實驗分子式為 $C_{27}H_{52}O$ ：

實驗數值：C, 82.48, 82.50; H, 13.56, 13.60

計算數值， $C_{27}H_{52}O$ ：C, 82.56; H, 13.36

摘 要

國產胡蘿蔔子經化學分析後，除證實其揮發油中含有細辛醛及畢沙倍半萜萜外，並發現其中亦含有順芷酸，細辛醛及一種未知固醇， $C_{27}H_{52}O$ ，熔點 87°C。本實驗所有微量分析工作，由劉亮先生操作，謹此致謝。

參 考 文 獻

- [1] Stuart, G. A.: *Chinese Materia Medica*, American Presbyterian Mission Press, Shanghai, 1911, p. 147.
- [2] Richter, E.: Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Öles der Früchte von *Daucus carota* L., *Arch. Pharm.*, 1909, **247**, 591.
- [3] Reeb, E.: Daucusin, a Bitter Glucoside of the Seeds of *Daucus carota*, L., *J. Pharm. Alsace-Lorraine*, 1925, **50**, 15. through *C. A.*, 1925, **17**, 2546.
- [4] 朝比奈泰彦與塚本起夫: 胡蘿蔔之揮發油成分, 第一報, 日本藥學雜誌, 1925, No. 525, 961; 第二報, 1926, No. 558, 1005.
- [5] Hermann Thoms und Beckstroem, R.: Über die Bestandtheile des Calmusöles, *Ber.* 1901, **34**, 1021.

THE CONSTITUENTS OF CHINESE DRUG, HU-LO-PO-TZE

THE SEEDS OF *DAUCUS CAROTA* L.

J. H. CHU AND T. C. LEE

(Institute of Materia Medica, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

The essential oil of the chinese drug, Hu-lo-po-tze, the seeds of *Daucus carota* L., was found to contain the following constituents: (1) a small amount of tiglic acid, (2) asarone, and (3) bisabolene which forms a trihydrochloride, melting point 77-78°C and a hexabromide, melting point 155-157°C. From the non-volatile residue obtained by extracting the drug with benzene there have been isolated, an asaraldehyde, its semicarbazone melts at 205-207°C and an unknown sterol having a molecule formula $C_{27}H_{52}O$ and a melting point 87°C.