

## 石菖蒲中一新倍半萜\*

刘 驰 朱亮锋 何志诚

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

俞黔生 马益林

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

**摘要** 石菖蒲(*Acorus gramineus* Soland)的精油经 GC/MS/DS 检测, 硅胶加压柱层分离, 得到一新的倍半萜, 其在精油中的含量达 60.30%, 通过波谱方法确定了结构, 并命名为石菖蒲酮(gramenone)。

**关键词** 石菖蒲; 精油; 石菖蒲酮; 结构测定

**A new sesquiterpenoid from *Acorus gramineus* Soland** Liu Chi, Zhu Liang-Feng, He Zhi-Cheng (South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou 510650), Yu Qian-Sheng and Ma Yi-Liang (Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai 200032), *J. Plant Resour. & Environ.* 1993, 2(3): 22~25

A new sesquiterpenoid was isolated from the essential oil of *Acorus gramineus* Soland by GC/MS/DS, flash column chromatography (silica gel) and identified as gramenone by IR, MS, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR and DEPT. Its content is 60.30% in the essential oil.

**Key words** *Acorus gramineus* Soland; essential oil; gramenone; structure identification

石菖蒲(*Acorus gramineus* Soland)系天南星科(Araceae)多年生草本, 横走根茎, 具芳香。根茎入药, 性辛温, 能开窍化痰, 祛风除湿, 主治风湿性关节炎、胃炎、耳鸣、耳聋、热病神昏, 配合其它药物可治精神病等<sup>[1]</sup>。

1926年, 日本学者木村首次报道了石菖蒲的主要成分为细辛醚(asarone)和一种未鉴定的酚以及一种未鉴定的倍半萜<sup>[2]</sup>。其后, 有关石菖蒲精油的化学成分较详细的研究工作陆续有报道。据报道, 石菖蒲精油化学成分主要成分都是细辛醚<sup>[2~6]</sup>。

我们对产于广东鼎湖山自然保护区的石菖蒲精油成分进行了研究。发现其精油的化学成分与前人研究报道有很大的差异。在我们所分析的精油样品中, 并没有发现细辛醚等成分。通过气相色谱/质谱/数据系统联用法(GC/MS/DS), 及波谱方法, 鉴定出10个主成分, 占其精油量约76%, 见表1。其中, 化合物(X)为含量60.30%的一个新的含氧倍半萜, 命名为石菖蒲酮(gramenone)。

收稿日期 1993-04-09

\* 参加工作的尚有刘琳、罗友娇、李宝灵、陆碧瑶同志, 在此一并致谢。

表1 石菖蒲精油的化学成分

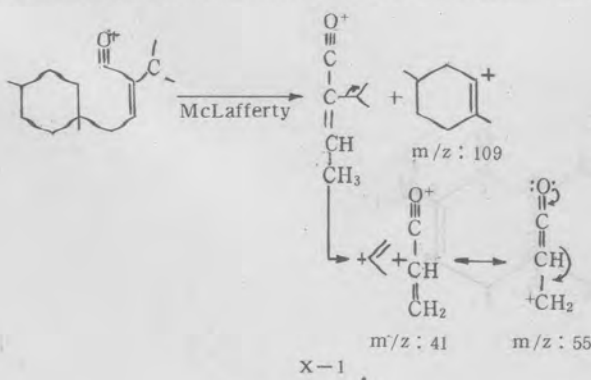
Tab 1 Chemical constituents of the essential oil from *Acorus gramineus* Soland

号 No.	化合物 Compounds	含量 Content (%)	鉴定方法 Identifying method
I	$\beta$ -毕澄茄油烯 ( $\beta$ -cubebene)	0.9	GC/MS/DS, IR, MS, $^1\text{HNMR}$
II	石竹烯 ( $\beta$ -caryophyllene)	1.62	GC/MS/DS, IR, MS, $^1\text{HNMR}$
III	古芸烯 ( $\beta$ -gurjuncne)	0.41	GC/MS/DS
IV	异甲基丁香酚 (methy-isoegenol)	9.45	GC/MS/DS, IR, MS, $^1\text{HNMR}$
V	$\alpha$ -毕澄茄油烯 ( $\alpha$ -cubebene)	0.43	GC/MS/DS
VI	甲基丁香酚 (methyl-eugenol)	0.98	GC/MS/DS, IR, MS, $^1\text{HNMR}$
VII	艾里莫芬烯 (eremophilene)	0.58	GC/MS/DS
VIII	橙花叔醇 (nerolidol)	0.44	GC/MS/DS
IX	愈创木醇 (guaiol)	1.53	GC/MS/DS, IR, MS, $^1\text{HNMR}$
X	石菖蒲酮 (gramenone)	60.30	GC/MS/DS, $^{13}\text{CNMR}$ 及 DEPT, IR, UV, MS, $^1\text{HNMR}$

## 实 验

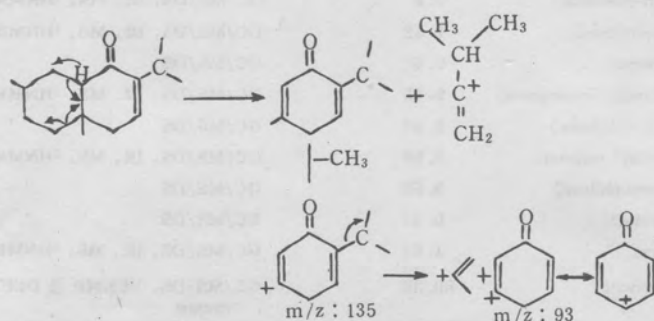
仪器为配有 Varian 3400 毛细管气相色谱仪的 Finnigan INCOS 50 型 GC/MS/DS 联用仪, 色谱柱为 SE-54 交联石英毛细管柱, 质谱分析用的离子源为电子轰击源 (EI), 鉴定已知化合物的方法是将所获得的各组份 (峰) 的质谱数据通过计算机进行标准谱库检索, 以及查阅有关文献<sup>(9)</sup>。红外光谱用日本 Shimadzu IR 440 型仪测定, 液膜涂片。核磁共振用 Varian XL-300 型仪测定。TIC 用青岛海洋化工厂生产的高效层析薄板, 显色剂为磷钼酸 (5% 乙醇溶液), 柱层析硅胶 H (化学纯), 粒度为 10~40  $\mu$ 。

石菖蒲 (*Acorus gramineus* Soland) 为广东鼎湖山所产\*, 取 1 kg 鲜根茎, 阴干后, 进行水蒸汽蒸馏, 乙醚提取, 获得 3 g 精油, 取 3 mg 用于 GC/MS/DS 检测, 鉴定出 4 个已知化合物; 再取 1 g 精油进行加压柱层析, 层析柱 30×45 mm, 用石油醚 (30~60℃)-乙醚洗脱, 比例从 100:1 逐步加大到 100:15, 最后用乙醚冲洗, 氮气加压, 压力为 0.03 kg/cm<sup>2</sup>, 获得 6 个化合物单体, 经 GC/MS/DS 检测, 波谱 (IR, MS,  $^1\text{HNMR}$ ) 鉴定, 其中 5 个单体为表 1 中的 I, II, IV, VI, IX。



化合物 X, 石菖蒲酮 (gramenone), 淡黄色液体, 具芳香, 溶于无水乙醇,  $[\alpha]_D = -19.32^\circ$  [正己烷], IR 谱中, 2954.9, 1451.0, 1465.9, 1100.7, 923.9  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰, 分别显示  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{H}$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $=\text{C}-\text{H}$  的存在, 而 1674.2  $\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰显示羰基与双键共轭, 使

\* 华南植物研究所资源室李自祐工程师鉴定标本。



X-2

羰基信号向低波数位移,用HREIMS法得X的质量数为220.1831,推断其元素组成为 $C_{15}H_{24}O$ ,从而推断不饱和度为4。在MS中,主要碎片41(94)为异丙基断裂后重排的碎片(+ $\leq$ ),而基峰为109(100)及55(48),69(47)是发生了McLafferty重排的碎片。见式X-1, X-2。<sup>1</sup>HNMR谱中,烯烃质子信号在 $\delta_H$ 为6.6 ppm,  $J_{vic}$ 为2.5 Hz处;另外,共有3个相邻碳上有一个质子的甲基信号,呈双重峰, $\delta_H$ 分别为0.70,0.81,0.90 ppm,  $J_{vic}$ 为6.6,6.7,6.7 Hz;而在 $\delta_H$ 为1.70 ppm处有一个相邻碳上无质子的甲基信号,呈单峰; $\delta_H$ 为2.02, 2.20 ppm处的2个亚甲基分别呈现两重峰及三重峰,可知它们的另一端与季碳相连接,而 $\delta_H$ 为2.02 ppm处的亚甲基的2个质子相互偶合,呈现微弱四重峰。<sup>13</sup>CNMR及DEPT谱中,得知此化合物结构中含有3个季碳,其中 $\delta_C$ 为200.50 ppm,是 $>C^*=O$ , 135.37 ppm为 $_H>C=C^*<$ ; 4个次甲基(CH), 4个亚甲基( $CH_2$ ), 4个甲基( $CH_3$ ),由此,知X含有1个 $>C=O$ , 1个双键, 双环。推定化合物X的结构如下图。波谱数据见表2。

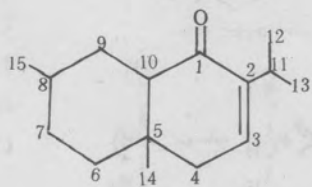
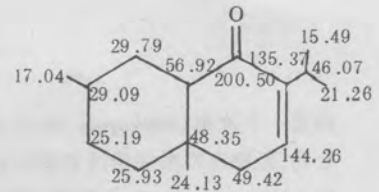


表2 石菖蒲酮的 IR, UV, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR 及 DEPT 波谱数据  
 Tab 2 IR, UV, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR and DEPT data for gramenone

IR $\nu_{\max}$ $\text{cm}^{-1}$	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{OCH}_3/\text{nm}}$	<sup>1</sup> HNMR $\delta_{\text{H}}$ ppm (CDCl <sub>3</sub> )	MS m/Z	<sup>13</sup> CNMR and DEPT (CDCl <sub>3</sub> ) $\delta_{\text{C}}$ ppm
2954.9 (<—CH <sub>3</sub> )	234.0	0.70 (3H, d, J=6.6Hz, C <sub>12</sub> —H <sub>3</sub> )	M <sup>+</sup> —220(28)	C: 48.35, 135.37, 200.50
1674.2	324.5	0.81 (3H, d, J=6.7Hz, C <sub>13</sub> —H <sub>3</sub> )	41(94)	CH: 29.09, 46.07, 56.92, 144.26
1100.7 (> C=O)		0.90 (3H, d, J=6.7Hz, C <sub>15</sub> —H <sub>3</sub> )	82(74)	CH <sub>2</sub> : 25.19, 25.93, 29.79, 49.42
1465.9		1.1~1.2 (1H, m, C <sub>8</sub> —H)	109(100)	CH <sub>3</sub> : 15.49, 17.04, 21.26, 24.13
923.9 (—C=C)		1.2~1.4 (2H, m, C <sub>7</sub> —H <sub>2</sub> )	55(48)	
		1.55~1.65 (3H, m, C <sub>9</sub> —H <sub>2</sub> , C <sub>11</sub> —H)	135(86)	
		1.70 (3H, s, C <sub>14</sub> —H <sub>3</sub> )		
		1.95~2.10 (2H, d, C <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> )		
		2.15~2.25 (2H, t, C <sub>6</sub> —H <sub>2</sub> )		
		2.6~2.7 (1H, t, C <sub>10</sub> —H)		
		6.54~6.70 (1H, t, C <sub>3</sub> —H)		



## 参 考 文 献

- 林启寿. 1977; 中草药成分化学. 科学出版社, 北京. 575.
- 刘寿山. 1963; 中草药研究文献摘要. 科学出版社, 北京. 693.
- 南京药学院中麻教研室. 1978; 中草药通讯 6: 1~5.
- 杨岐山, 何芝义, 陈玉武等. 1979; 中草药通讯 4: 4~7.
- 朱亮锋, 陆碧瑶, 李毓敬等. 1988; 芳香植物及化学成分. 海南人民出版社, 海口. 161.
- 全国中草药编写组. 1975; 全国中草药汇编, 上册. 人民卫生出版社, 北京. 250~251.
- 木村雄四郎. 1926; 药学杂志 46: 380.
- 藤田真一, 末光力作, 藤田安二. 1970; 药学杂志 90(11): 1367.
- Hell S R, G W A Milline. 1980; EPA/NIH MASS Spectral Data Base, U. S. Government Printing Office, Washinton.

(责任编辑: 罗 董)

## “Flora of China”编写动态

“Flora of China”是一套用英文编写的中国植物志, 全套25卷, 包括维管束植物301科, 约3万种植物。该书的编写是在中美联合编委会主持下进行的。中美联合编委会成立于1988年, 每年召开一次会议, 讨论编写规格、分工、进度及计划执行等事项。今年9月4~6日的第五次编委会将在日本京都召开, 除按惯例讨论一些问题外, 还有作为首先与读者见面的第17卷出

版的庆祝活动。紧接17卷之后15卷及16卷也将出版, 接下去是第18、24、4、5、6、8、9、14等卷的出版, 估计每年将出版约两卷。“Flora of China”的问世不仅是中国植物学界的一件大事, 也必将受到世界植物学界的关注。

(陈守良)