

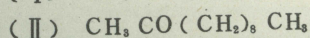
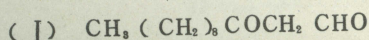
蕺菜化學成分研究

李 誠 林淑貞

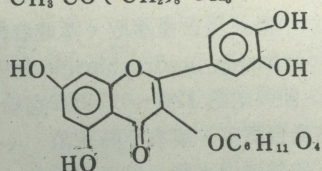
臺北醫學院 生化學科

蕺菜 (*Houttuynia Cordata* THUNB.) 自生於東南亞一帶，為群落多年生草本，在台灣野生於畦畔及低濕地，分佈於全省各地^①，有特殊臭味。本草綱目卷廿七，記有全草為利尿劑及解毒劑。民間當草藥以治療各種皮膚病、潰瘍、梅毒、淋病、水腫、胃癌。在日本為最有名之民間藥。

Isogai^② 發現蕺菜有抗菌作用，Yang^③ 也發現蕺菜有抑制病菌生長作用。Shinosaki^④ 從蕺菜抽取得 *n*-caproic acid, lauraldehyde, methyl nonyl ketone，但這些化合物並沒有抗菌作用。Kosuge^⑤ 從蕺菜抽取得一種抗菌化合物，經證明為 decanoyl acetaldehyde，此化合物不穩定，極易起聚合作用成聚合物而失去抗菌作用。本研究以台灣野生之蕺菜為材料，採集自木柵指南宮附近。本研究自蕺菜共取得 methyl nonyl Ketone (II)', decanoyl acetaldehyde (I) 及 Quercitrin (III)。



(III)



實 驗

Decanoyl acetaldehyde 之萃取

蕺菜全草曬乾切碎，以 0.15 N 之鹽酸浸泡，在減壓下行蒸汽蒸餾，溫度在 50~60°C，蒸餾物以冰水冷卻，即得揮發性油狀物。油狀物以乙醚萃取，再以 5% 氫氧化鈉溶液從乙醚溶液中將酸性化合物抽出，萃取之鹼性溶液以稀醋酸中和並稍加過量，再以乙醚萃取。將乙醚蒸發，得黏狀物，加入飽和亞硫酸氫鈉溶液使它成亞硫酸加成物，此亞硫酸加成物分離出後，加酸回復原來游離之醛基化合物 (I) 為黃色油狀物，在 6~8°C 固化，可溶於甲醇、乙醇、乙醚、及 5% 氫氧化鈉溶液，不溶於水。(I) 之乙醇溶液與 0.5% 氯化鐵呈紅色反應。經下列反應證明 (I) 為 decanoyl acetaldehyde。

(I) 之 Benzoate 衍生物之合成

取 (I) 5 毫升加入 0.5% 氫氧化鈉溶液 1 毫升及 2 克之 benzoyl chloride，劇烈振盪至沒有 benzoyl chloride 之味道，即有固體析出，過濾並以水充分洗之，再以酒精再結晶，即得針狀結晶，熔點 54~55°C。

(I) 之 Semicarbazone 衍生物之合成

取 0.5 毫升 (I) 溶於 2 毫升之酒精，於此混合液加入 0.5 克 Semicarbazide Hydrochloride 及 0.2 克醋酸鉀，經振搖後，以水稀釋，即有油狀物及固體析出，此固體經過濾，以乙醚少許洗之，再

以酒精再結晶，得針狀結晶，熔點 $172 \sim 173^{\circ}\text{C}$ 。

Decanoyl acetaldehyde 鈉鹽之合成

依 Kosuge⁽⁵⁾方法，將 0.5 克金屬鈉放入 20 毫升乙醚中，然後在冷卻狀態下慢慢加入 3 克 methyl nonyl ketone 及 1.5 克之 ethyl formate 之混合液，全部加入後靜置過夜，即得 decanoyl acetaldehyde 鈉鹽 2.5 克。

Decanoyl acetaldehyde 鈉鹽之 benzoate 衍生物之合成

依 Kosuge 法製得之鈉鹽溶於 10% 氫氧化鈉溶液，加入 benzoyl chloride，劇烈攪動至沒有 benzoyl chloride 之味道，冷卻即有固體析出，過濾、水洗，再經酒精再結晶即得熔點 $54 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 之結晶。此化合物與由蕈菜萃取而製成之 decanoyl acetaldehyde benzoate 做混合熔點測定，沒有熔點下降現象。

Decanoyl acetaldehyde 鈉鹽之 Semicarbazone 衍生物之合成

取依 Kosuge 法製得 decanoyl acetaldehyde 鈉鹽 1 克溶於 10 毫升水中，加入 1 克 Semicarbazide hydrochloride 及 1.5 克醋酸鉀，置於沸水中劇烈攪拌，冷卻後即有固體析出，經酒精再結晶得熔點 $172 \sim 173^{\circ}\text{C}$ 之結晶。與由蕈菜萃取而製成之 Semicarbazone 衍生物做混合熔點測定，沒有熔點下降現象。

Methyl nonyl Ketone 之萃取

經蒸汽蒸餾後，殘留的蕈菜，以水洗去酸，曬乾，以甲醇反覆振盪萃取，萃取液經過濾，減壓濃縮之。濃縮液以乙醚萃取，萃取之乙醚溶液，加入 Semicarbazide hydrochloride 及醋酸鉀在熱水浴中迴餾，冷卻後即有固體析出，過濾，以水再結晶兩次，即得熔點 $120 \sim 122^{\circ}\text{C}$ 之結晶 (II)。(II) 與標品 methyl nonyl ketone semicarbazone 做熔點混合測定，沒有下降現象。(II) 加入濃鹽酸搖盪 20 分，然後以乙醚萃取此混合液，經水洗，以無水硫酸鎂脫水後，將乙醚蒸掉，即得 methyl nonyl ketone (II)，沸點 $225 \sim 227^{\circ}\text{C}$ ，凝固點 $15 \sim 16^{\circ}\text{C}$ 。與標品比較 IR 光譜完全一致。

Quercetin 之萃取

Methyl nonyl ketone 萃取後之殘留物，以乙酸乙脂充分萃取，萃取液經減壓濃縮後，即得粗結晶，以 50% 酒精再結晶三次，得黃色針狀結晶 (III)，熔點 $178 \sim 179^{\circ}\text{C}$ ，酒精溶液之紫外線吸收光譜 $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) 350 \text{ m}\mu (4.18)$ ， $258 \text{ m}\mu (4.30)$ ，(III) 之酒精溶液與氯化鐵呈墨綠色，與鎂及鹽酸呈紫色，(III) 難溶於冷水、冷酒精，可溶於熱酒精。取 (III) 2 克加 5% 硫酸 10 毫升迴餾兩小時，冷卻後過濾、水洗、酒精再結晶，即得熔點 $310 \sim 312^{\circ}\text{C}$ 之黃色結晶 (IV)。(IV) 之酒精溶液之紫外線吸收光譜 $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) 258 \text{ m}\mu (2.75)$ ， $375 \text{ m}\mu (2.75)$ 。

(IV) 100 毫克與醋酸酐 10 毫升，pyridine 1.5 毫升共同迴餾兩小時，冷卻後倒入冰水，即有固體析出，過濾並以少許冰水洗之，以酒精再結晶即得熔點 $194 \sim 195^{\circ}\text{C}$ 之結晶 (V)，(V) 為 (IV) 之 acetate 衍生物，對氯化鐵呈陰性反應。

(IV) 100 毫克與 5 毫升之 dimethyl sulfate 及 20 毫升無水丙酮放在一起，並加入粉狀氫氧化鉀，迴餾 48 小時至溶液對氯化鐵溶液呈陰性反應，冷卻後過濾，濾得固體以甲醇再結晶，得熔點 $152 \sim 153^{\circ}\text{C}$ 之結晶 (VI)。

醣之鑑定

取 (III) 水解後之濾液 10 毫升，加入 5 克 phenylhydrazine 及 8 毫升之冰醋酸，在熱水浴中加

熱一小時，即有黃色固體析出，經過濾、水洗、酒精再結晶，即得熔點 181 ~ 182°C 之結晶 (VII)，(VII) 與 rhamnose phenylhydrazone 做混合溶點測定，沒有下降現象，故可證明醣為鼠李醣 (rhamnose)。

結果與討論

從莖葉揮發性油中萃取得化合物 (I)，(I) 之 benzoate 與 Semicarbazone 衍生物，經與依 Kosuge 法合成之 decanoyl acetaldehyde 所做成之 benzoate 及 semicarbazone 衍生物做混合溶點測定，沒有下降現象，故證明 (I) 為 decanoyl acetaldehyde，此化合物據 Isogai 稱，具有抗菌作用。

莖葉以甲醇萃取者，單離得兩種化合物，一為中性化合物，其 Semicarbazone 衍生物與標品 methyl nonyl ketone Semicarbazone 做混合溶點測定沒有下降現象，故證明為 methyl nonyl ketone。另一化合物 (III) 為一種配醣體，經水解後，醣部份只有鼠李醣，而醣苷配基 (IV)，它可與氯化鐵呈陽性反應，也可和鎂與鹽酸試劑呈陽性反應，故可知為 flavone，經 acetylation 做成 acetate 衍生物及 methylation 做成 methoxyl 衍生物等之溶點，與測定紫外線吸收光譜等資料，比較文獻之報告資料 (如下表) 可確認 (IV) 為 Quercetin。(III) 之溶點紫外線吸收光譜與文獻之⁽⁹⁾ Quercitrin 相符，故雖未測定 (III) 水解後有幾個克分子之鼠李醣之定量實驗，但因非醣部分為 Quercetin，故推論 (III) 為 Quercitrin。

抽取之 Quercetin 與文獻之 Quercetin 各種資料比較表

	抽取之 Quercetin	文獻之 Quercetin
熔 點	310 ~ 312°C	310°C (8)
紫外線光譜	258 m μ 及 375 m μ	258, 375 m μ (6)
Quercetin Pentaacetate	194 ~ 195°C	192 ~ 194°C (6) 194°C (8)
Quercetin Pentamethoxy	152 ~ 153°C	152°C (7)

誌 謝

本研究承蒙行政院科學委員會之資助，著者謹致謝忱。

參 考 文 獻

1. 甘偉松：台灣藥用植物誌第一卷六十二頁。
2. Yo. Isogai：Sci. papers coll. gen. educ. Univ. Tokyo 2, No. 1, 67~71 (1952)
3. H. C. Yang, H. H. Chang, & T. C. Weng：J. Formosan Med. Assoc. 52, 109~12 (1953)
4. Shinosaki：J. Chem. Ind. (Japan) 24, 557 (1921)
5. T. Kosuge：J. Pharm. Soc. Japan 72, 1227~31 (1952)
6. Paul G. Stecher et al.：The Merck index 8th ed. 899.
7. A. S. Gomm & M. Nierenstein：J. Amer. Chem. Soc. 53, 4408 (1931)
8. H. Nakamura, T. Ota & G. Fukuchi：J. pharm. Soc. Japan 56, 68 (1936)
9. The Merck index. Merck & Co., Inc. p899, 8th ed. (1968)

Studies on The Constituents of *Houttuynia Cordata* THUNB

Cheng Lee and Shu-Jen Lin

Department of Biochemistry, Taipei Medical College

Summary

Houttuynia cordata THUNB. has been used as folk medicine considered to be antimicrobial, diuretic, and antitumors. In order to search for the active constituents of antitumor. Formosan *Houttuynia cordata* THUNB. was studied. Decanoyl acetaldehyde (I), Methyl nonyl ketone(II), and Quercitrin (III) were isolated and identified.