

新疆阿魏树脂的化学成分研究

邢亚超¹, 汤迎湛¹, 潘 英¹, 李 宁^{1*}, 倪 慧², 贾晓光², 薛 洁^{3*}

1. 沈阳药科大学 中药学院 基于靶点的药物设计与研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

2. 新疆维吾尔自治区中药民族药研究所, 新疆 乌鲁木齐 830002

3. 新疆医科大学附属中医医院, 新疆 乌鲁木齐 830002

摘要: 目的 研究新疆阿魏树脂的化学成分。方法 利用硅胶、ODS 柱色谱、HPLC 色谱及反复重结晶等方法进行分离纯化, 根据理化性质及波谱分析对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为 7-羟基香豆素 (1)、香草醛 (2)、松柏醛 (3)、3-(3,4-二甲氧基苯基)-2-丙烯醛 (4)、阿魏酸 (5) 和 β -谷甾醇 (6)。结论 化合物 3、4 均为首次从该属植物中分离得到, 化合物 2 为首次从新疆阿魏中分离得到。

关键词: 新疆阿魏; 树脂; 化学成分

中图分类号: R284.21

文献标志码: A

文章编号: 1674-5515(2013)01-0011-03

DOI:10.7501/j.issn.1674-5515.2013.01.003

Chemical constituents from resin of *Ferula sinkiangensis*

XING Ya-chao¹, TANG Ying-zhan¹, PAN Ying¹, LI Ning¹, NI Hui², JIA Xiao-guang², XUE Jie³

1. Key Laboratory of Structure-Based Drug Design & Discovery, Ministry of Education, School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

2. Xinjiang Institute of Chinese Materia Medica and Ethical Materia Medica, Urumqi 830002, China

3. Affiliated Hospital of Traditional Chinese Medicine of Xinjiang Medical University, Urumqi 830002, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in resin of *Ferula sinkiangensis*. **Methods** The compounds were isolated by chromatography on silica gel and ODS column, HPLC, recrystallization and the structures were identified on the basis of physicochemical constants and spectral analyses. **Results** Six compounds were obtained and their structures were identified as 7-hydroxycoumain (1), vanillin (2), coniferyl aldehyde (3), 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propenal (4), ferulic acid (5), and β -sitosterol (6). **Conclusion** Compounds 3 and 4 are isolated from the plants of *Ferula* L. for the first time and compound 2 is isolated from *F. sinkiangensis* for the first time.

Key words: *Ferula sinkiangensis* K. M. Shen; resin; chemical constituents

阿魏是伞形科 (Umbelliferae) 阿魏属 *Ferula* L. 植物的总称, 因其具有难闻的臭味, 有“魔鬼的粪便”之称。我国有 26 种 1 变种, 主要分布于新疆^[1]。药用阿魏是从阿魏属植物的根或茎中得到的一种油脂树脂的风干块状物, 具有截疟、消积、解毒、杀虫、祛痰、疏风、活血和通经等功效, 民间常用于治疗消化系统疾病。现代研究表明阿魏具有抗生育、免疫抑制、解热、镇痛、抗炎等广泛的药理活性^[2]。

阿魏是新疆特有的珍稀的药材资源之一, 并且在维吾尔医药中具有悠久的应用历史^[3]。阿魏属植物来源丰富, 价格昂贵, 市场上伪品、混淆品种种类繁多。为了进一步促进其合理的开发和利用, 更好地保护原植物资源, 本实验对新疆阿魏树脂中化学成分进行了研究, 利用多种色谱手段和波谱分析技术分离鉴定了 6 个化合物, 分别为 7-羟基香豆素 (1)、香草醛 (2)、松柏醛 (3)、3-(3,4-二甲氧基苯基)-2-

收稿日期: 2012-12-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81060332)

作者简介: 邢亚超 (1990—), 女, 山东聊城人, 硕士研究生, 主要从事天然药物化学研究。Tel: (024)23986475 E-mail: xing.yachao@163.com

*通信作者 李 宁 (1979—), 女, 河北保定人, 副教授, 博士, 从事天然药物化学研究。Tel: (024)23986475 E-mail: liningsypharm@163.com
薛 洁 (1962—), 女, 新疆乌鲁木齐人, 教授, 博士, 从事新疆民族药物的研究与开发。Tel: (0991)5801584 E-mail: kjsxuejie@163.com

丙烯醛(4)、阿魏酸(5)和 β -谷甾醇(6),其中化合物 3、4 均为首次从阿魏属植物中分离得到,化合物 2 为首次从新疆阿魏中分离得到。

1 仪器与材料

ARX2300 和 AV 2600 核磁共振光谱仪(TMS 内标,瑞士 Bruker 公司)。薄层色谱用硅胶 GF254 (10~40 μm , 青岛海洋化工厂),柱色谱用硅胶 (51~71 μm , 青岛海洋化工厂), ODS (10~30 μm , 天津化学试剂二厂色谱技术开发公司),其他试剂均为市售分析纯。

新疆阿魏为伞形科 Umbelliferae 阿魏属(*Ferula* L.)新疆阿魏 *Ferula sinkiangensis* K. M. Shen 的根茎中得到的树脂,由新疆维吾尔自治区中药民族药研究所提供,经新疆医科大学附属中医医院薛洁教授鉴定。

2 提取分离

新疆阿魏树脂 900 g 用 95%乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,浓缩得到总浸膏 558 g。取 300 g 浸膏经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮系统梯度洗脱。石油醚-丙酮(100:4~100:5)洗脱馏分经硅胶柱色谱石油醚-醋酸乙酯(100:10~100:14)洗脱、重结晶、ODS 柱色谱、HPLC 色谱分离,得化合物 4(11.5 mg)、6(20.5 mg)。石油醚-丙酮(100:6~100:7)洗脱馏分经硅胶柱色谱石油醚-醋酸乙酯(100:20)洗脱、ODS 柱色谱、HPLC 色谱分离,得化合物 1(7.9 mg)、2(10.3 mg)。石油醚-丙酮(100:9~100:10)洗脱馏分经硅胶柱色谱石油醚-醋酸乙酯(100:10~90:10)洗脱、ODS 柱色谱、HPLC 色谱分离,得化合物 3(3.3 mg)。石油醚-丙酮(8:1)洗脱馏分经硅胶柱色谱石油醚-醋酸乙酯(7:1~6:1)洗脱、ODS 柱色谱、重结晶分离,得化合物 5(25.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1:浅黄色针晶(二氯甲烷-甲醇),UV 254 nm 下呈蓝色暗斑,UV 365 nm 下呈蓝色荧光;10% H_2SO_4 乙醇溶液不显色,碘熏显色;三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,示有酚羟基的存在。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 谱中:低场区共给出了 5 个芳香质子信号: δ 7.92 (1H, d, $J=9.5$ Hz), 6.18 (1H, d, $J=9.5$ Hz) 为香豆素类化合物 3、4 位特征质子信号; δ 7.51 (1H, d, $J=8.5$ Hz), 6.77 (1H, dd, $J=8.5、2.1$ Hz), 6.70 (1H, d, $J=2.1$ Hz) 为 ABX 自旋偶合系统信号。该化合物波谱数据与

文献报道^[4]基本一致,鉴定为 7-羟基香豆素。

化合物 2:白色粉末,UV 254 nm 下呈暗斑;10% H_2SO_4 乙醇溶液显色呈蓝色;三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,示有酚羟基的存在;Emerson 反应呈阴性,示酚羟基对位有取代。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) 谱中: δ 9.74 (1H, s) 提示有 1 个醛基存在; δ 7.44 (2H, d, $J=7.7$ Hz), 6.94 (1H, d, $J=7.7$ Hz) 为 ABX 自旋偶合系统信号; δ 3.93 (3H, s) 提示有甲氧基存在。经与文献报道^[5]对照,鉴定为香草醛。

化合物 3:浅黄色粉末,UV 254 nm 下呈蓝色暗斑;10% H_2SO_4 乙醇溶液显色呈蓝色;三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,示有酚羟基的存在;Emerson 反应阴性,示酚羟基对位有取代。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) 给出一组 ABX 偶合系统: δ 7.24 (1H, d, $J=1.7$ Hz), 7.16 (1H, dd, $J=8.2、1.7$ Hz), 6.84 (1H, d, $J=8.2$ Hz) 和 1 个甲氧基质子信号: δ 3.90 (3H, s);同时还存在一对反式双键质子信号: δ 7.58 (1H, d, $J=15.7$ Hz), 6.64 (1H, dd, $J=15.7、7.9$ Hz);另外 δ 9.56 (1H, d, $J=7.9$ Hz) 为 1 个醛基质子信号,说明反式双键与醛基相连。经与文献报道^[6]对照,鉴定为松柏醛。

化合物 4:浅黄色粉末,UV 254 nm 下呈蓝色暗斑;10% H_2SO_4 乙醇溶液显色呈蓝色。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 给出一组 ABX 偶合系统: δ 7.37 (1H, d, $J=1.9$ Hz), 7.29 (1H, dd, $J=8.3、1.9$ Hz), 7.04 (1H, d, $J=8.3$ Hz) 和 2 个甲氧基质子信号: δ 3.82 (6H, s);同时还存在一对反式双键质子信号: δ 7.65 (1H, d, $J=15.8$ Hz), 6.82 (1H, dd, $J=15.8、7.8$ Hz);另外 δ 9.61 (1H, d, $J=7.8$ Hz) 为 1 个醛基质子信号,说明反式双键与醛基相连。经与文献报道^[7]对照,鉴定为 3-(3,4-二甲氧基苯基)-2-丙烯醛。

化合物 5:浅黄色粉末,UV 254 nm 下呈暗斑;10% H_2SO_4 乙醇溶液显色呈紫色;三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,示有酚羟基的存在;Emerson 反应呈阴性,示酚羟基对位有取代;溴甲酚绿反应呈阳性,示有羧基存在。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) 给出一组 ABX 偶合系统: δ 7.16 (1H, br. s), 7.05 (1H, dd, $J=8.2、1.7$ Hz), 6.81 (1H, d, $J=8.2$ Hz) 和 1 个甲氧基质子信号 δ 3.88 (3H, s);同时还存在一对反式双键质子信号 δ 7.59 (1H, d, $J=15.9$ Hz), 6.30 (1H, d, $J=15.9$ Hz)。经与文献报道^[8]对照,

鉴定为阿魏酸。

化合物 **6**: 白色针状结晶 (甲醇), UV 254 nm 下无暗斑; 10% H₂SO₄ 乙醇溶液显色呈紫色。与 β -谷甾醇对照品比较, R_f 值在 3 种溶剂系统石油醚 - 丙酮 (5:1)、石油醚 - 丙酮 - 醋酸乙酯 (4:1:1)、二氯甲烷 - 丙酮 (15:1) 中与对照品一致, 故鉴定为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第 55 卷. 第 3 分册. 北京: 科学出版社, 1992: 85-117.
- [2] 宋东伟, 赵文军, 吴雪萍, 等. 阿魏属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中成药, 2005, 27(3): 329-332.
- [3] 阿依吐尔汗, 王文婕, 谭敦炎. 新疆阿魏属植物的药用价值及应用前景 [J]. 新疆农业大学学报, 2000, 23(增刊): 58-60.
- [4] 王金兰, 李灵娜, 贺礼东, 等. 牵牛全草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(3): 427-429.
- [5] 王知斌, 夏永刚, 梁 军, 等. 八仙花中酚酸类化学成分的结构鉴定 [J]. 中医药学报, 2012, 40(4): 73-74.
- [6] 杨序娟, 黄文秀, 王乃利, 等. 接骨木中的酚酸类化合物及其对大鼠类成骨细胞 UMR106 增殖及分化的影响 [J]. 中草药, 2005, 36(11): 1604-1607.
- [7] 梁文娟, 马青云, 蒋合众, 等. 红毛丹果壳的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1271-1275.
- [8] 王月娥, 斯建勇, 李晓谨, 等. 新疆阿魏种子化学成分的研究(I) [J]. 中国现代中药, 2011, 13(1): 26-28.