

表 1 海头红挥发性成分 GC-MS 分析结果

Table 1 Analysis of volatile constituents
in *P. telfairiae* by GC-MS

序号	化 学 成 分	质量分数/%
1	十六烷	7.05
2	十四烷酸甲酯	3.63
3	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	1.09
4	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.73
5	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	0.98
6	二十碳-3-烯	0.78
7	十六碳烯酸甲酯	0.91
8	邻苯二甲酸二异丁酯	1.22
9	十六烷酸甲酯	12.43
10	邻苯二甲酸二丁酯	41.98
11	7-十八碳烯酸甲酯	1.39
12	13-十八碳烯酸甲酯	1.43
13	十八烷酸甲酯	2.68
14	3,6,9,12,15-二十碳五烯酸	1.30
15	5,8,11,14,17-二十碳五烯酸甲酯	1.60
16	邻苯二甲酸二甲酯	7.22

正来源有待于进一步探讨。在所鉴定的其他天然成分中,质量分数较大的有十六烷酸甲酯(12.43%)、十六烷(7.05%)、十四烷酸甲酯(3.63%)、十八烷酸甲酯(2.68%)、二十碳烯酸(1.60%)、13-十八碳烯

酸甲酯(1.43%)等。从结果中可以看出,样品中含有多种脂肪酸的甲酯,由于在提取、分析过程中并未进行甲酯化处理,也不存在脂肪酸甲酯化反应所需的相对较苛刻的反应条件,故这些脂肪酸甲酯应该是海头红中的天然成分。

References:

- [1] Tseng C K. *Common Seaweeds of China* (中国常见海藻) [M]. Beijing: Science Press, 1983.
- [2] Jose D, Juana R, Aurelio S M, et al. Fruoplocamioids A-C, novel polyhalogenated furanoid monoterpenes from *Plocamium cartilagineum* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(4): 1383-1387.
- [3] Gabriele M K, Anthony D W, Rocky N. Halogenated monoterpenes from *Plocamium costatum* and their biological activity [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(2): 383-385.
- [4] Phillip C, Ernest K M, Peter M. Halogenated alicyclic monoterpenes from the red algae *Plocamium* [J]. *J Org Chem*, 1978, 43(1): 116-120.
- [5] Yuan H Q, Shi Y P, Qu X J, et al. Studies on the pharmacology and constituents of *Plocamium telfairiae* Harv [J]. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物), 2000, 19(5): 7-11.
- [6] Yuan H Q, Yan M T, Wei X G, et al. Studies on the chemical constituents of *Plocamium telfairiae* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2001, 36(12): 806-808.

新疆多伞阿魏化学成分研究

宋东伟^{1,2}, 赵文军^{1*}, 吴雪萍¹, 宋永波¹, 高 林¹

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011; 2. 天津市医药职工大学, 天津 300400)

阿魏属伞形科(Umbelliferae)植物, 又称大茴香, 因其具有难闻的臭味, 有“魔鬼的粪便”之称。世界上约有 150 种, 现主要分布于地中海、中亚及其邻近地区; 我国有 26 种变种, 主要分布于新疆。该属有许多药用种类, 有着悠久的使用历史。具有止痢、消积、解毒等功能, 民间常用于治疗消化系统疾病。《中国药典》记载的是新疆阿魏 *Ferula sinkiangensis* K. M. Shen 和阜康阿魏 *F. fukangensis* K. M. Shen 的树脂。对阿魏的研究国内外有大量的报道, 近年来由于发现其中一些种具有植物雌激素活性成分^[1]和抗癌物质^[2]及抗 HIV 活性和阻止细胞浆的释放^[3]功能物质存在而倍受人们关注。目前新疆市场上见到的阿魏多数是不具有蒜臭的多伞阿魏 *F. ferlaeoidis* (Sted.) Korov. 替代臭阿魏, 用来治疗积滞、胃肠炎

等疾病, 与《中国药典》所收录的品种相比较其缺少含硫化物, 其具体成分分析和功效研究较少, 本实验对新疆多伞阿魏进行了深入的研究。

1 材料和仪器

熔点仪为 XT_{1A}显微熔点测定仪; 红外光谱仪为 BIO-RADFTS 160 型; 核磁共振仪为 INOVA-400; Sephadex LH-20 为上海化学试剂厂产品; 柱色谱及薄层色谱所用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品, 薄层制备板所用硅胶 GF₂₅₄ 为 Merk 公司产品; 乙醇、石油醚、醋酸乙酯、二氯甲烷、乙醚、三乙胺等, 所用试剂均为分析纯。

多伞阿魏采样于新疆乌鲁木齐二道桥市场, 经鉴定样品标本存于本实验室。

2 提取与分离

收稿日期: 2006-05-24

作者简介: 宋东伟(1979—), 男, 辽宁葫芦岛人, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。 E-mail: songdongwei@etang.com

* 通讯作者 赵文军 Tel: (0991)3838958 E-mail: zhaowj@ms. xjb. ac. cn

块状干燥多伞阿魏根 3 kg, 粉碎, 95% 乙醇浸泡提取 3 次, 合并提取液并减压浓缩, 得膏状黏稠物。将提取物上硅胶柱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (9:1~1:1), 得到 A~K 11 个组分。组分 B 上小硅胶柱, 再次石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 洗液浓缩静置, 析出晶体, 乙醚中重结晶, 得化合物 I 和 II; 组分 C、D、F、G、H 上小硅胶柱石油醚-醋酸乙酯洗脱, 得到的主要点再经制备板色谱分离, 二氯甲烷-乙醚 (30:1) 为展开剂, 紫外灯荧光显色, 经 Sephadex LH-20 纯化, 依次得化合物 III~VII。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶 (574 mg), mp 91~93 °C。IR、¹H-NMR 数据与文献报道^[4]相符, 鉴定为愈创木醇 (guaiol)。

化合物 II: 无色针状结晶 (丙酮) (79 mg), mp 138~140 °C。1% 的香草醛显红色, 与 β-谷甾醇的对照品 TLC 的 R_f 值一致, 且混合物熔点不下降, 故鉴定为 β-谷甾醇 (β-sitosterol)。

化合物 III: 无色油 (63 mg), 硅胶薄层色谱二氯甲烷-乙醚 (10:1) 展开 R_f 值为 0.59, 喷洒 1% 的香草醛试剂, 110 °C 烘烤 3 min 显白色, 后逐渐变为蓝色。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 975 (s), 1 708 (w), 1 646, 1 455, 1 416, 1 277, 1 155, 1 027, 835。¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.29 (1H, q, *J*=7 Hz), 6.84 (1H, d, *J*=2 Hz), 6.83 (1H, dd, *J*=2, 8 Hz), 7.53 (1H, d, *J*=8 Hz), 1.80 (2H, m), 2.12 (2H, m), 5.09 (1H, t, *J*=7 Hz), 1.95 (2H, m), 2.03 (2H, m), 5.07 (1H, t, *J*=7 Hz), 1.67 (3H, s), 1.45 (3H, s), 1.31 (3H, d, *J*=7 Hz), 1.58 (3H, s), 1.8 (3H, s), 3.87 (3H, s)。¹³C-NMR: 165.1, 163.1, 161.3, 156.9, 136.0, 131.5, 124.2, 123.8, 123.1, 112.2, 106.2, 103.6, 100.6, 96.8, 55.7, 42.0, 41.7, 39.6, 29.7, 26.6, 25.7, 22.1, 20.5, 17.7, 16.0, 14.1。与文献报道^[5]一致。分子式: C₂₅H₃₂O₄, 鉴定为: 2,3-二氢-7-甲氧基-2*S*,3*R*-二甲基-2-[4,8-甲基-3(*E*),7-壬二烯基]-呋喃[3,2-*C*]香豆素 (2,3-dihydro-7-methoxy-2*S*,3*R*-dimethyl-2-[4,8-dimethyl-3(*E*),7-nonadienyl]-furo[3,2-*C*]coumarin)。

化合物 IV: 白色胶状物 (36 mg), 硅胶薄层色谱二氯甲烷-乙醚 (10:1) 展开 R_f 值为 0.65, 喷洒 1% 的香草醛试剂, 110 °C 烘烤 3 min 显灰紫色。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 927, 1 725, 1 644, 1 516, 1 455, 1 414, 1 264, 1 029, 808。¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.54 (1H, d, *J*=9 Hz), 6.85 (1H, brs), 6.84 (1H, dd, *J*=2, 9

Hz) 此处宽峰有些掩盖, 5.17 (1H, t, *J*=7 Hz), 5.09 (1H, t, *J*=7 Hz), 3.87 (3H, s), 3.19 (1H, q, *J*=7 Hz), 1.89 (2H, m), 1.68 (3H, s), 1.64 (3H, s), 1.60 (3H, s), 1.48 (3H, s), 1.29 (3H, d, *J*=7 Hz)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 165.0, 163.1, 161.4, 156.9, 135.9, 131.5, 124.2, 123.8, 123.5, 112.3, 106.4, 104.0, 100.6, 96.3, 55.8, 44.3, 39.7, 35.2, 26.6, 25.7, 25.4, 22.8, 17.7, 16.0, 13.5。与文献报道^[5]一致。分子式: C₂₅H₃₂O₄, 鉴定为 2,3-二羟基-7-甲氧基-2*R*,3*R*-二甲基-2-[4,8-二甲基-3(*E*),7-壬二烯基]-呋喃[3,2-*C*]香豆素 (2,3-dihydro-7-methoxy-2*R*,3*R*-dimethyl-2-[4,8-dimethyl-3(*E*),7-nonadienyl]-furo[3,2-*C*]coumarin)。

化合物 V: 粉红色油 (357 mg), 硅胶薄层色谱二氯甲烷-乙醚 (10:1) 展开 R_f 值为 0.59, 喷洒 1% 的香草醛试剂, 110 °C 烘烤 3 min 显土白色。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 911, 1 645, 1 515, 1 455, 1 368, 989, 847。¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.65 (1H, d, *J*=9 Hz), 6.38, 6.39, 5.17 (1H, t, *J*=7 Hz), 5.09, 5.09, 2.92 (2H, q, *J*=8 Hz), 2.42 (2H, q, *J*=7 Hz), 2.06, 2.06, 1.98, 1.98, 1.68 (3H, s), 1.63 (3H, s), 1.59 (3H, s), 1.60 (3H, s)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 205.2, 165.0, 163.0, 137.0, 135.2, 132.6, 131.4, 131.4, 124.4, 124.2, 122.2, 113.7, 107.8, 103.5, 39.7, 38.1, 26.7, 26.8, 25.7, 23.4, 17.7, 16.1, 16.0。与文献报道^[3]一致, 鉴定为 dshamirone。

化合物 VI: 浅红色油状, 紫外有荧光, 1% 的香草醛显色。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 931, 1 741, 1 694, 1 627, 1 510, 1 454, 1 367, 1 224, 1 136, 809。¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.65 (1H, d, *J*=9 Hz), 5.87 (1H, dd, *J*=11, 17.5 Hz), 6.37, 6.36, 5.09, 5.08, 5.01 (1H, brd, *J*=11 Hz), 4.95 (1H, brd, *J*=17.5 Hz), 2.89 (2H, d, *J*=3 Hz), 2.04 (2H, m), 1.17 (3H, s), 1.53 (2H, m), 1.58 (3H, s), 1.60 (3H, s), 1.68 (3H, s), 1.95, 1.95。¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 204.0, 165.6, 162.4, 145.7, 135.0, 133.20, 131.3, 124.4, 124.0, 115.2, 112.3, 107.6, 103.6, 47.0, 40.8, 40.3, 39.7, 26.8, 25.7, 23.2, 23.0, 17.7, 16.0。与文献报道^[6]之化合物基本一致。鉴定为 1-(2,4-二羟基基)-3,7,11-三甲基-3-乙基-6(*E*),10-二烯十二碳-1-酮 [1-(2,4-dihydroxyphenyl)-3,7,11-trimethyl-3-vinyl-6(*E*),10-dodecadiene-1-one]。

化合物 VII: 初置为油状 (120 mg), 放置一段时间后凝固为黏胶状。喷洒 1% 香草醛试剂, 110 °C 烘

烤3 min 显浅紫色,后逐渐变为蓝色硅胶薄层色谱二氯甲烷-乙醚(10:1)展开 Rf 值为 0.48。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 371, 2 976, 1 742, 1 642, 1 513, 1 452, 1 340, 1 289, 966, 777。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.63 (1H, d, $J=9$ Hz), 6.41 (1H, dd, $J=2, 9$ Hz), 6.37 (1H, brs), 5.13, 5.10, 4.26 (1H, d, $J=12$ Hz), 3.11 (1H, m), 2.18 (2H, m), 2.09 (2H, m), 2.01 (2H, m), 1.79 (2H, m), 1.68 (3H, brs), 1.63 (3H, s), 1.61 (3H, s), 1.35 (3H, s), 1.07 (3H, d, $J=7$ Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 195.7, 171.8, 166.1, 164.4, 136.3, 133.5, 131.5, 124.2, 122.9, 113.9, 108.7, 103.5, 55.3 (βC 影响), 54.5, 41.3 (βC 影响), 39.7, 39.7, 26.6, 25.7, 22.2, 20.3, 17.7, 16.1, 13.4。该化合物 5 位为 β 型甲基,与文献报道^[7]中化合物的 α 型甲基报道相对应。由于 β 型甲基改变,附近碳氢受其影响谱图数据与文献^[7]中有些差异,但所得数据与文献报道^[7]中化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据综合比较对照,容易确定其为 β 型甲基,其他数据与文献一致。分子式: $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$ 鉴定为: 3S-(2,4-二酚

羟基)-4R,5S-二甲基-5-[4,8-二甲基 3(E),7(E)壬二烯基-1]-四氢-2-呋喃酮(3S-(2,4-dihydroxybenzoyl)-4R,5S-dimethyl-5-[4,8-dimethyl-3(E),7(E)-nonadien-1-yl]-tetrahydro-2-turanone)。

References:

- [1] Naguib Y M. Pharmaceutically active composition extracted from *Ferula Hermonis* and process of its extraction [P]. US: 6623768 B1, 2003-09-23.
- [2] Yong R S. Anticancer composition comprising sesquiterpenes isolated from *Resina Ferula* [P]. WO 02/30438 A1, 2002-04-18.
- [3] Ping Z, Yo S S, Ta K S, et al. Coumarins and bicoumarin from *Ferula sunbul*; anti-HIV activity and inhibition of cytokine release [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53: 689-697.
- [4] Li Z L, Xue D Y, Chen Y Z, et al. *Rhododendron tubulosum* Ching ex. Wang Wei-yei [J]. *Chem J Chin Univ* (中国高等学校化学学报), 1990, 10: 1150-1152.
- [5] Konjima K, Isaka K, Purev O, et al. Derivatives from *Ferula feruloides* V [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49 (9): 1072-1076.
- [6] Konjima K, Isaka K, Purev O, et al. Sesquiterpenoid derivatives from *Ferula feruloides* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(11): 1781-1784.
- [7] Konjima K, Isaka K, Purev O, et al. Derivatives from *Ferula feruloides* II [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47 (8): 1145-1147.

红车轴草异黄酮的分离、纯化及结构鉴定

陈寒青^{1,2}, 金征宇^{1*}

(1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214036; 2. 安徽农业大学动物科技学院, 安徽 合肥, 230036)

红车轴草 *Trifolium pratense* L. 为豆科车轴草属多年生草本植物, 又名红三叶、红花苜蓿、红苜蓿、红荷兰翘翘、金雀菜、三叶草。红车轴草原产于小亚西亚和西南欧, 在欧洲各国及俄罗斯、澳大利亚、新西兰、美国等国海洋性气候地区广泛栽培。红车轴草在我国新疆、吉林、云贵高原、湖北鄂西山地都有野生, 另外我国江淮流域、华南、西南等地均有栽培, 是我国长江流域以南地区优良的豆科牧草。

红车轴草主要含有异黄酮类、蛋白质、氨基酸、糖类和维生素等多种成分。其中红车轴草异黄酮因具有改善妇女更年期综合症特别是降低潮热的发病率, 抑制前列腺癌、乳腺癌、子宫内腺癌、胃癌、胰腺癌和骨髓白血病细胞的生长, 改善动脉血管的柔顺性, 抑制酪氨酸蛋白激酶、拓扑异构酶 I 和 II、芳香化酶、 3β -羟基甾醇脱氢酶和 17β -羟基甾醇脱氢活性

等多种生理功能而格外受人关注^[1]。

到目前为止, 国外学者先后报道红车轴草中存在数十种异黄酮类化合物^[2~6]。红车轴草是一种重要的豆科牧草, 我国南北各省区均有种植, 资源十分丰富, 但我国红车轴草异黄酮的主要组成鲜见报道。为此, 本实验对我国湖北恩施产的红车轴草异黄酮的组成进行了系统研究, 从中分离得到 8 种异黄酮类化合物, 他们分别鉴定为: 鸢尾素(irilone, I)、芒柄花素(formononetin, II)、红车轴草素(pratensein, III)、大豆黄素(daidzein, IV)、毛蕊异黄酮(calycosin, V)、染料木素(genistein, VI)、鸡豆黄素 A (biochanin A, VII) 和芒柄花苷(ononin, VIII)。以上 8 个化合物均为首次从我国产的红车轴草中分得。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器: 红车轴草: 2002 年 6 月采集

收稿日期: 2005-12-18

作者简介: 陈寒青(1970—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为天然活性物质的研究与开发。 E-mail: syuhqchen@163.com

* 通讯作者 金征宇 Tel: (0510)85913299 E-mail: zjin@sytu.edu.cn