

红葱的化学成分和生物活性研究

吴佳妮¹, 陈德力², 刘洋洋², 郑传莉¹, 贾飞龙¹, 马国需^{2*}, 孙维红^{1*}

1. 宁夏医科大学总医院 药剂科, 宁夏 银川 750004

2. 中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所海南分所, 海南 万宁 571533

摘要: 目的 研究红葱 *Eleutherine americana* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、薄层色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、半制备高效液相色谱等方法进行分离纯化, 通过理化性质及波谱数据鉴定化合物结构。结果 从红葱中分离出 15 个化合物, 分别鉴定为大根香叶烯 B (1)、phaffiaol (2)、4,8-dihydroxy-3-methoxy-*l*-methylontra-9,10-quinone-2-carboxylic acid methyl ester (3)、3-heptadecyl-5-methoxyphenol (4)、亚油酸乙酯 (5)、3,5-dimethoxybiphenyl-4'-ol (6)、karwinaphthol A (7)、5-hydroxylkarwinaphthol A (8)、3,4-dimethoxy-8-hydroxy-1-methyl-anthra-9,10-quinone-2-carboxylic acid methyl ester (9)、异红葱乙素 (10)、红葱乙素 (11)、异红葱甲素 (12)、naphtho- γ -lactone (+)-9-hydroxyeleutherol (13)、洋川芎醌 (14)、棕榈油酸 (15)。结论 化合物 2、4~7、13~15 均为首次红葱属植物中分离得到, 化合物 3、8、13 的舒张血管作用较强, 舒张率分别达到了 85.3%、81.8%、89.5%, 基本与阳性药丹参酮 II_A (86.3%) 相当。

关键词: 鸢尾科; 红葱; 血管舒张活性; 红葱乙素; 洋川芎醌; 棕榈油酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)13-2967-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.13.003

Chemical constituents and bioactive activities of *Eleutherine americana*

WU Jia-ni¹, CHEN De-li², LIU Yang-yang², ZHENG Chuan-li¹, JIA Fei-long¹, MA Guo-xu², SUN Wei-hong¹

1. Department of Pharmacy, General Hospital of Ningxia Medical University, Yinchuan 750004, China

2. Hainan Branch of Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Wanning 571533, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Eleutherine americana*. **Methods** The compounds were isolated by various chromatographic techniques, including silica gel, TLC, sephadex LH-20, and semi-preparative HPLC, and their structures were identified by their physicochemical properties and ¹H-NMR and ¹³C-NMR data. **Results** Fifteen compounds were isolated from *E. americana*, which were germacrene B (1), phaffiaol (2), 4,8-dihydroxy-3-methoxy-*l*-methylontra-9,10-quinone-2-carboxylic acid methyl ester (3), 3-heptadecyl-5-methoxyphenol (4), ethyl linoleate (5), 3,5-dimethoxybiphenyl-4'-ol (6), karwinaphthol A (7), 5-hydroxylkarwinaphthol A (8), 3,4-dimethoxy-8-hydroxy-1-methyl-anthra-9,10-quinone-2-carboxylic acid methyl ester (9), isoeleutherin (10), eleutherin (11), isoeleutherol (12), naphtho- γ -lactone (+)-9-hydroxyeleutherol (13), senkyunone (14), and palmitoleic acid (15). **Conclusion** Compounds 2, 4—7, and 13—15 were isolated from the genus for the first time. The compounds 3, 8, and 13 had strong vasodilator effects with diastolic rate of 85.3%, 81.8%, and 89.5%, respectively, which were basically equivalent to the positive drug of tanshinone II_A (86.3%).

Key words: Iridaceae; *Eleutherine americana* Merr. et Heyne; vasodilatation activity; eleutherin; senkyunone; palmitoleic acid

红葱 *Eleutherine americana* Merr. et Heyne, 又名小红蒜、红葱头、楼子葱等, 为鸢尾科 (Iridaceae) 红葱属 *Eleutherine* Herb. 植物, 以全草、鳞茎入药, 国内主要分布于辽宁、广西、云南等省。红葱中化学成分主要有萘酚类、萘醌类、葱醌类等, 此外还

包括酚酸类、甾体等^[1-3], 现代药理研究表明, 红葱提取物具有多种药理活性, 主要包括舒张血管、抑菌、抗炎、抗氧化、抗肿瘤等^[4-6]。为了进一步明确红葱的药效物质基础, 本实验对其化学成分进行研究, 共分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为大根香叶

收稿日期: 2018-01-23

基金项目: 海南省重点研发计划 (ZDYF2017127); 宁夏医科大学校级项目 (XM2016093)

作者简介: 吴佳妮 (1991—), 女, 药师, 主要从事临床药学及天然产物研究。

*通信作者 马国需, 副研究员。Tel: (010)57833296 E-mail: mgxf18785@163.com

孙维红, 主任药师。Tel: 13995199982 E-mail: Tungbuo@163.com

烯 B (germacrenin B, **1**)、phaffiaol (**2**)、4,8-dihydroxy-3-methoxy-*l*-methylontra-9,10-quinone-2-carboxylic acid methyl ester (**3**)、3-heptadecyl-5-methoxyphenol (**4**)、亚油酸乙酯 (ethyl linoleate, **5**)、3,5-dimethoxybiphenyl-4'-ol (**6**)、karwinaphthol A (**7**)、5-hydroxylkarwinaphthol A (**8**)、3,4-dimethoxy-8-hydroxy-1-methyl-anthra-9,10-quinone-2-carboxylic acid methyl ester (**9**)、异红葱乙素 (isoeleutherin, **10**)、红葱乙素 (eleutherin, **11**)、异红葱甲素 (isoeleutherol, **12**)、naphtho- γ -lactone (+)-9-hydroxyeleutherol (**13**)、洋川芎醌 (senkyunone, **14**)、棕榈油酸 (palmitoleic acid, **15**)。化合物 **2**、**4**~**7**、**13**~**15** 均为首次从红葱属植物中发现; 化合物 **3**、**8**、**13** 的舒张血管作用较强, 舒张率分别达到了 85.3%、81.8%、89.5%, 基本与阳性对照药丹参酮 II_A (86.3%) 相当。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司), Lumtech 高效液相色谱仪 (K501 四元低压半制备, YMC-Pack ODS-A, 250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m, 体积流量 2 mL/min, 北京绿绵科技有限公司); RE-2000B 型旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); 柱色谱硅胶、薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司); C18MB100-40/75 填料 (日本 FUJI SILYSIA 公司); 常规试剂均为分析纯。BIO-PAC 生物信号采集处理系统 (美国 BIO-PAC 公司生产, MP150), 张力换能器 (澳大利亚 AD 公司)。

红葱于 2016 年 11 月采于广西河池市, 经中国医学科学院药用植物研究所海南分所李榕涛副研究员鉴定为红葱 *Eleutherine americana* Merr. et Heyne。

SPF 级 SD 大鼠, 体质量 180~200 g, 购自斯贝福 (北京) 生物技术有限公司, 许可证号 SCXK2016-0002

2 提取与分离

干燥红葱粉末 5.0 kg, 甲醇冷浸 3 次, 每次 24 h, 合并冷浸液, 残渣用甲醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并冷浸和回流提取液, 减压回收溶剂, 浓缩后得总浸膏 812 g。总浸膏用水分散后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、和正丁醇洗脱, 洗脱液减压浓缩。最终得到石油醚部位浸膏 60.8 g、氯仿部位 325.1 g、醋酸乙酯部位 84.4 g、正丁醇部位 138.3 g。

取石油醚层浸膏 60.8 g 经硅胶柱色谱分离, 用

石油醚-二氯甲烷溶剂系统进行梯度洗脱 (1:0、100:1、80:1、60:1、40:1、30:1、20:1、10:1、5:1、2:1、1:1、0:1)。其中, 石油醚-二氯甲烷 20:1 洗脱部分经硅胶柱色谱, 石油醚-二氯甲烷 (80:1、50:1、30:1、20:1、10:1) 梯度洗脱, 薄层色谱 (TLC) 检识合并相同组分得到化合物 **3** (4.5 mg); 石油醚-二氯甲烷 5:1 部分经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (40:1、20:1、10:1、8:1、5:1、2:1) 梯度洗脱, 薄层色谱检识合并得到 6 个组分 Fr. 1~6。Fr. 1 经硅胶柱色谱, 石油醚-二氯甲烷 (80:1、60:1、40:1、20:1) 梯度洗脱得到化合物 **7** (3.2 mg)、**8** (5.4 mg); Fr. 2 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-二氯甲烷 (50:1、30:1、20:1、10:1) 梯度洗脱, 高效液相色谱分离纯化得到化合物 **9** (2.7 mg, t_R =27.8 min, 甲醇-水 75:25), **10** (3.0 mg, t_R =21.4 min, 甲醇-水 85:15), **11** (8.4 mg, t_R =25.9 min, 甲醇-水 85:15); Fr. 3 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (60:1、30:1、20:1、10:1) 得到化合物 **6** (6.3 mg)、**13** (3.8 mg); Fr. 4 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (40:1、30:1、20:1、10:1) 梯度洗脱得到化合物 **2** (1.9 mg)、**4** (4.4 mg)、**5** (2.9 mg)、**12** (6.2 mg); 石油醚-二氯甲烷 2:1 洗脱部分经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (10:1、5:1、2:1、1:1) 梯度洗脱, 高效液相色谱分离纯化得到化合物 **1** (1.6 mg, t_R =17.6 min, 甲醇-水 70:30)、**14** (5.3 mg, t_R =20.7 min, 甲醇-水 78:22)、**15** (7.7 mg, t_R =26.8 min, 甲醇-水 78:22)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色油状物 (氯仿)。ESI-MS m/z : 227 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.04 (1H, t, J =7.8 Hz, H-1), 5.02 (1H, t, J =7.2 Hz, H-5), 1.60 (3H, s, H-15), 1.52 (9H, s, H-12, 13, 14)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 134.0 (C-10), 133.8 (C-4), 130.1 (C-7), 123.3 (C-11), 123.2 (C-1), 123.1 (C-5), 38.6 (C-6), 28.6 (C-2), 27.2 (C-3), 25.7 (C-8), 25.5 (C-9), 24.6 (C-15), 16.6 (C-14), 14.9 (C-13), 14.8 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为大根香叶烯 B。

化合物 **2**: 淡黄色油状物 (氯仿)。ESI-MS m/z : 219 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.35 (1H, d, J =1.8 Hz, H-3), 6.28 (1H, d, J =1.8 Hz, H-5), 3.85 (3H, s, 2-OCH₃), 3.76 (3H, s, 4-OCH₃), 2.60 (2H,

t, $J = 7.8$ Hz, H-7), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-23); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 152.9 (C-4), 146.8 (C-2), 137.6 (C-1), 128.9 (C-6), 105.8 (C-5), 96.7 (C-3), 56.1 (2-OCH₃), 55.9 (4-OCH₃), 32.1 (C-7), 30.2 (C-21), 30.1 (C-8), 29.9 (C-10~19), 29.8 (C-20), 29.6 (C-9), 22.9 (C-22), 14.3 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 phaffiaol。

化合物 **3**: 淡黄色油状物 (氯仿)。ESI-MS m/z : 365 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.61 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-6), 7.28 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 4.07 (3H, s, 12-OCH₃), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃), 2.57 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 189.1 (C-10), 188.9 (C-9), 167.0 (C-12), 162.7 (C-3), 155.3 (C-4), 150.3 (C-8), 137.5 (C-1a), 136.2 (C-6), 132.5 (C-1), 132.4 (C-5a), 125.6 (C-2), 125.4 (C-5), 119.0 (C-7), 118.1 (C-4a), 117.0 (C-8a), 61.8 (3-OCH₃), 53.0 (12-OCH₃), 19.8 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 4,8-dihydroxy-3-methoxy-*l*-methylonthra-9,10-quinone-2-carboxylic acid metby ester。

化合物 **4**: 无色油状液体 (氯仿)。ESI-MS m/z : 385 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.32 (1H, s, H-6), 6.26 (1H, s, H-4), 6.23 (1H, t, $J = 2.4$ Hz, H-2), 3.76 (3H, s, 1-OCH₃), 2.50 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7), 0.87 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-23); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 160.9 (C-3), 156.7 (C-1), 146.0 (C-5), 108.0 (C-6), 106.9 (C-4), 98.8 (C-2), 55.4 (CH₃O-1), 36.6 (C-7), 30.9 (C-8), 29.9 (C-9~21), 22.9 (C-22), 14.3 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 3-heptadecyl-5-methoxyphenol。

化合物 **5**: 无色油状液体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 331 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.33 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 4.11 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 2.78 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-11), 2.30 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 2.07 (4H, m, H-8, 14), 1.24 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 0.91 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.8 (C-1), 131.1 (C-9, 13), 129.3 (C-10, 12), 61.6 (C-1'), 35.3 (C-2), 32.9 (C-16), 30.9 (C-4), 30.4 (C-5, 6, 7, 15), 28.3 (C-8, 14), 26.7 (C-11), 26.3 (C-3), 23.9 (C-17), 14.8 (C-2'), 14.7 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为亚油酸乙酯。

化合物 **6**: 无色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 253 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.69 (2H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2, 6), 6.43 (1H, t, $J = 2.4$ Hz, H-4), 3.82 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 162.8 (C-3, 5), 161.1 (C-4'), 144.5 (C-1), 135.1 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 106.0 (C-2, 6), 99.7 (C-4), 56.0 (3, 5-CH₃O)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 3,5-dimethoxybiphenyl-4'-ol。

化合物 **7**: 淡黄色油状物 (甲醇)。ESI-MS m/z : 281 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.26 (2H, m, H-6, 7), 7.02 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-8), 5.16 (1H, q, $J = 6.0$ Hz, H-1), 4.05 (3H, s, 9-OCH₃), 3.70 (1H, m, H-3), 2.73 (2H, m, H-4), 1.60 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-11), 1.32 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 157.7 (C-9), 151.6 (C-10), 136.7 (C-4a, 5a), 126.8 (C-7), 122.2 (C-6), 122.1 (C-10a), 118.5 (C-5), 115.0 (C-9a), 104.7 (C-8), 72.7 (C-1), 71.3 (C-3), 56.8 (9-OCH₃), 38.9 (C-4), 22.3 (C-11), 22.1 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 karwinaphthol A。

化合物 **8**: 淡黄色油状物 (甲醇)。ESI-MS m/z : 297 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7), 6.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 5.30 (1H, q, $J = 6.0$ Hz, H-1), 4.11 (3H, s, 9-OCH₃), 3.60 (1H, m, H-3), 2.28 (1H, m, H-4a), 2.09 (1H, m, H-4b), 1.68 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-11), 1.12 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.1 (C-9), 151.5 (C-5), 136.5 (C-10), 135.7 (C-5a), 127.0 (C-7), 126.0 (C-4a), 122.5 (C-10a), 120.3 (C-6), 115.2 (C-9a), 105.2 (C-8), 72.8 (C-1), 71.2 (C-3), 57.1 (CH₃O-9), 37.1 (C-4), 22.5 (C-11), 22.1 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 5-hydroxyl-karwinaphthol A。

化合物 **9**: 淡黄色油状物 (氯仿)。ESI-MS m/z : 379 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.70 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-5), 7.63 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-6), 7.27 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7), 4.03 (3H, s, 4-OCH₃), 4.00 (3H, s, 3-OCH₃), 3.97 (3H, s, 15-OCH₃), 2.69 (3H, s, H-16); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 188.6 (C-9), 188.2 (C-10), 167.2 (C-15), 162.1 (C-8), 155.3

(C-4), 152.0 (C-3), 137.2 (C-1), 136.5 (C-6), 136.4 (C-2), 134.4 (C-11), 129.3 (C-14), 128.4 (C-13), 124.0 (C-7), 118.8 (C-5), 116.8 (C-12), 62.2 (4-OCH₃), 61.8 (3-OCH₃), 53.0 (15-OCH₃), 20.5 (C-16)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为 3,4-dimethoxy-8-hydroxy-1-methyl-anthra-9,10-quinone-2-carboxylic acid methyl ester。

化合物 **10**: 黄色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 295 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.75 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 7.73 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7), 7.49 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 4.04 (1H, m, H-1), 3.97 (3H, s, 9-OCH₃), 3.43 (1H, m, H-3), 2.67 (1H, m, H-4a), 2.17 (1H, m, H-4b), 1.50 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-11), 1.31 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 184.6 (C-10), 183.2 (C-5), 159.8 (C-9), 148.9 (C-10a), 141.2 (C-4a), 136.5 (C-7), 135.5 (C-5a), 120.1 (C-6), 119.7 (C-8), 119.3 (C-9a), 68.7 (C-1), 64.1 (C-3), 57.0 (9-OCH₃), 30.7 (C-4), 21.9 (C-12), 20.1 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为异红葱乙素。

化合物 **11**: 黄色针晶 (氯仿)。ESI-MS m/z : 295 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.72 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-6), 7.63 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7), 7.26 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-8), 4.85 (1H, q, $J = 6.6$ Hz, H-1), 3.98 (3H, s, 9-OCH₃), 3.57 (1H, m, H-3), 2.73 (1H, m, H-4a), 2.20 (1H, m, H-4b), 1.52 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-11), 1.35 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 184.2 (C-10), 183.9 (C-5), 159.5 (C-9), 148.8 (C-10a), 140.1 (C-4a), 134.7 (C-7), 134.1 (C-5a), 120.4 (C-9a), 119.2 (C-6), 117.9 (C-8), 68.9 (C-1), 65.2 (C-3), 56.6 (9-OCH₃), 30.1 (C-4), 21.4 (C-12), 20.9 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为红葱乙素。

化合物 **12**: 棕色针晶 (氯仿)。ESI-MS m/z : 267 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.90 (1H, s, H-4), 7.59 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.41 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.94 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 5.73 (1H, q, $J = 6.6$ Hz, H-1), 4.11 (3H, s, 8-OCH₃), 1.75 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 170.9 (C-3), 156.7 (C-8), 149.3 (C-9), 137.4 (C-4a), 128.1 (C-9a), 126.8 (C-4), 126.1 (C-3a), 123.8 (C-5), 117.7 (C-8a), 116.7 (C-6), 106.4 (C-7), 77.6 (C-1), 56.6 (8-OCH₃), 19.3 (C-10)。以上数据与文献报道基

本一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为异红葱甲素。

化合物 **13**: 黄色针晶 (氯仿)。ESI-MS m/z : 283 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.16 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-8), 6.90 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-7), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 5.73 (1H, q, $J = 6.6$ Hz, H-3), 4.14 (3H, s, 5-OCH₃), 1.80 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 166.9 (C-1), 157.1 (C-9), 149.7 (C-5), 137.1 (C-4), 128.5 (C-8a), 126.7 (C-7), 124.1 (C-3a), 121.4 (C-6), 121.3 (C-4a), 117.8 (C-9a), 106.3 (C-8), 76.4 (C-3), 56.7 (5-OCH₃), 19.5 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为 naphtho- γ -lactone (+)-9-hydroxyeleutherol。

化合物 **14**: 淡黄色油状液体 (氯仿)。ESI-MS m/z : 335 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.54 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, s, H-5), 5.12 (3H, m, H-8, 12, 16), 1.98 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-22), 1.68 (3H, s, H-20), 1.63 (3H, s, H-19), 1.60 (6H, s, H-18, 21); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 188.2 (C-4), 188.1 (C-1), 148.6 (C-2), 146.1 (C-6), 140.2 (C-9), 135.1 (C-13), 133.3 (C-5), 132.4 (C-3), 131.4 (C-17), 124.4 (C-16), 123.9 (C-12), 118.1 (C-8), 39.9 (C-10, 14), 27.7 (C-7), 26.9 (C-15), 26.8 (C-11), 25.9 (C-18), 17.9 (C-21), 16.3 (C-19), 16.2 (C-20), 16.1 (C-22)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为洋川芎醌。

化合物 **15**: 无色油状液体 (石油醚-醋酸乙酯)。ESI-MS m/z : 277 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (2H, m, H-9, 10), 2.34 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2), 0.89 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-16)。与棕榈油酸对照品对照, 在 TLC 中的 R_f 值及显色行为一致。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为棕榈油酸。

4 体外血管舒活性考察

根据黎药红葱的民间应用和临床现状, 本实验以丹参酮 II_A 为阳性药, 构建了大鼠 KCl 主动脉收缩模型, 并考察所分离单体成分在 10 μ mol/L 浓度下对该模型的舒张作用, 每个样品用 5 个血管环重复实验。

颈椎脱臼法处死大鼠, 迅速取出主动脉, 置于通有混合气体的台氏液中, 剪成每段 3~4 mm 的血管环; 取一段血管条, 穿过固定的小棒, 再用小钩将血管挂起, 小钩用棉线连至传感器, 最后将血管浸泡于装有台氏液、通有混合气体并保持 37 $^{\circ}$ C 恒

温的反应池中。通过软件,监控血管条的拉力状态,确保血管环的拉力平衡稳定。用KCl 60 mmol/L重复刺激3次,以诱发血管的最大收缩幅度,待血管收缩到最强并稳定时,将KCl洗净,依次加入待测成分和阳性药(丹参酮II_A),记录平衡、收缩、舒张各个环节的血管张力。再根据公式计算舒张率。

舒张率=(血管环预收缩最大张力-药物作用血管环张力)/(血管环预收缩最大张力-基础平衡张力)

结果显示在10 μmol/L浓度下,化合物3、8、13的舒张血管作用较强,舒张率分别达到了85.3%、81.8%、89.5%,与阳性药丹参酮II_A(86.3%)基本一致;化合物7、9~12具有一定的血管舒张作用,舒张率分别为63.9%、58.1%、71.7%、66.2%、72.4%;其他化合物的血管舒张作用较弱。

结果表明,相比其他类成分而言,红葱当中所含的醌类及其衍生物可能为其发挥血管舒张作用的主要活性成分,可作为后续深入开发的重点。本研究丰富了红葱的化学成分信息,为质量控制和药理活性及相关产品的开发奠定了物质基础。

参考文献

- [1] Mahabusarakam W, Hemtasin C, Chakthong S, et al. Naphthoquinones, anthraquinones and naphthalene derivatives from the bulbs of *Eleutherine americana* [J]. *Planta Med*, 2010, 76(4): 345-349.
- [2] 刘西京. 红葱的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 223-225.
- [3] Xu J, Qiu F, Duan W, et al. New bioactive constituents from *Eleutherine americana* [J]. *Front Chem China*, 2006, 1(3): 320-323.
- [4] 徐巧林, 何春梅, 曾雷, 等. 红葱化学成分与药理活性研究进展 [J]. 广东林业科技, 2014, 30(2): 82-89.
- [5] Phoem A N, Voravuthikunchai S P. *Eleutherine americana* as a growth promotor for infant intestinal microbiota [J]. *Anaerobe*, 2013, 20(2): 14-19.
- [6] Insanu M, Kusmardiyani S, Hartati R. Recent studies on phytochemicals and pharmacological effects of *Eleutherine americana* Merr. [J]. *Procedia Chem*, 2014, 13: 221-228.
- [7] 乐佳美, 吴志军, 熊筱娟. 大狼把草的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(20): 1802-1806.
- [8] Jinno S, Shimidzu N, Okita T, et al. Phaffiaol, a new antioxidant isolated from a yeast *Phaffia rhodozyma* [J]. *J Antibiot*, 1998, 51(5): 508-511.
- [9] Mammo W, Dagne E, Steglich W. Quinone pigments from *Araliorhamnus vaginata* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3577-3581.
- [10] Scognamiglio M, Fiumano V, D'Abrosca B, et al. Allelopathic potential of alkylphenols from *Dactylis glomerata* subsp. *hispanica* (Roth) Nyman [J]. *Phytochem Lett*, 2012, 5(1): 206-210.
- [11] 程纯儒, 杨义, 丁杰, 等. 赤芝子实体化学成分研究和细胞毒活性测试 [J]. 沈阳药科大学学报, 2014, 31(2): 102-106.
- [12] Dall S, Innocenti G, Viola G, et al. Cytotoxic compounds from *Polygala vulgaris* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(11): 1499-1501.
- [13] Mitscher L A, Gollapudi S R, Oburn D S, et al. Antimicrobial agents from higher plants: Two dimethyl benzoisochromans from *Karwinskia humboldtiana* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(8): 1681-1683.
- [14] Schmid H, Ebnother A. Substances from *Eleutherine bulbosa*. V. The configuration of eleutherin quinines [J]. *Helv Chim Acta*, 1951, 34: 1041-1049.
- [15] Komura H, Mizukawa K, Minakata H, et al. New anthraquinones from *Eleutherine americana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(11): 4206-4208.
- [16] 刘西京, 阎玺庆, 王乃利. 红葱化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(1): 55-58.
- [17] Hara H, Maruyama N, Yamashita S, et al. Elecanacin, a novel new naphthoquinone from the bulb of *Eleutherine americana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(10): 1714-1716.
- [18] Braukmueller S, Brueckner R. Enantioselective butenolide preparation for straightforward asymmetric syntheses of gamma-lactones-paraconic acids, avenaciolide, and hydroxylated eleutherol [J]. *Eur J Org Chem*, 2006, 2006(9): 2110-2118.
- [19] Naito T, Niitsu K, Ikeya Y, et al. A phthalide and 2-farnesyl-6-methyl benzoquinone from *Ligusticum chuangxiang* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(5): 1987-1789.
- [20] 郭盛, 段金彪, 赵金龙, 等. 酸枣果肉资源化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(10): 1905-1909.