

鞘山芎根化学成分的研究

薛怡琛 王年鹤 张涵庆

(江苏省。中国科学院植物研究所,南京 210014)

摘要 对新疆产鞘山芎根的精油,应用 GC/MS方法进行了分离和研究,共检出 33个成分,鉴定了其中的 20个,主要为苯丙烯类衍生物。另外,还从该植物的非挥发部分首次分离得 9个成分,鉴定了肉豆蔻酸 (myristic acid) (1), (E)-3-甲氧基-4, 5-亚甲二氧基肉桂醛 (E)-3-methoxy-4, 5-methylenedioxy-cinnamaldehyde) (2), 佛手柑内酯 (bergaptol) (3), 阿魏酸 (ferulic acid) (4), β -谷甾醇 (β -sitosterol) (5), 棕榈酸 (palmitic acid) (6), 硬脂酸 (stearic acid) (7), 芥酸 (erucic acid) (8)。

关键词 伞形科; 山芎属; 鞘山芎; 苯丙烯类衍生物

鞘山芎 *Conioselinum vaginatum* (Spreng.) Thell. 系伞形科山芎属 *Conioselinum* 多年生草本, 又名新疆藁本, 产新疆西部, 以伊犁地区最多, 欧洲中部亦有分布, 生长于山坡草地或灌丛中。其根多分叉, 根茎较粗厚, 味辛, 性温, 无毒, 有散风寒, 燥湿、止痛等功能, 用于风寒感冒、头痛、偏头痛、胃痉挛、腹痛、粉刺等症^[1, 2]。

鞘山芎精油的化学成分曾有报道^[3], 鉴定了肉豆蔻酸和 β -水芹烯二个化合物。有关该植物的其他化学成分未见报道, 本文作为中国前胡族植物化学基础研究的一部分, 为了比较一些近缘植物的化学成分, 对鞘山芎根的化学成分进行了深入系统地研究。

1 实验部分

1. 材料与仪器

鞘山芎样品采自新疆地区(1991年6月), 由袁昌齐同志鉴定。

JEOL-JGC-20K 与 JEO L-D₃₀₀ GC/MS 联用仪, 数据处理使用 JM A-2000系统。

气相色谱条件: SE-30石英毛细管柱(50 m \times 0.23 mm); 入口温度 260°C, 纸速 30 cm/h, 采用程序升温操作, 柱温最初为 60°C,

保持 3 min, 然后以 3°C /min 升至 240°C。进样量 0.4 μl, 以氦气为载气, 柱前压 1.9252 \times 10⁵ Pa; 灵敏度 $\times 10^{-10}$ 。质谱条件: EI-MS, GC/MS, 接口温度 240°C, 离子源温度 220°C, 电子能量 70 eV, 加速电压 3 kV, 倍增电压 1200 V, 扫描速度 2 s, 扫描范围 (m/z) 35-350。

Kofler 显微熔点仪, 未经校正, 岛津 435 光栅型红外分光光度计, JEO L-D₃₀₀型质谱仪, JEOL FX₉₀型和 GEM-200型核磁共振仪。岛津 GC-5A型色谱仪。薄层层析和柱层析用硅胶系青岛海洋化工厂产品。

1.2 精油的提取与分析

取部分鞘山芎鲜根切碎后, 用水蒸汽蒸馏, 所得精油为微黄带浅绿色的澄清液体。油样不经任何处理, 直接进行 GC/MS 分析。所得各分离组分的质谱信息, 根据其质谱裂解规律^[4]并参考文献和标准质谱图^[5, 6], 确定相应的化学成分。经 GC/MS方法共检出 33个成分, 鉴定了其中的 20个, 按峰面积归一法计算各组分的相对含量(表 1)。

1.3 非挥发性成分的提取分离和鉴定

样品用 95% 乙醇加热回流提取 3次, 合并、减压浓缩至浸膏, 再加水稀释并用醋酸乙

Tab. 1 The chemical constituents of essential oil from the root of *conioselinum vaginatum* (Spren.) Thell

Peak No.	Compounds	Formula	Formula weight	Content, %
1	Butanal, 3-methyl-	C ₅ H ₁₀ O	86	0.34
2	Butanal, 2-methyl-	C ₅ H ₁₀ O	86	0.14
3	Butanal	C ₄ H ₈ O	72	0.89
4	T-Hene	C ₁₀ H ₁₆	136	3.16
5	U-Pinen e	C ₁₀ H ₁₆	136	5.08
6	Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	2.74
7	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₆	136	2.81
8	Δ ³ -Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.24
9	T-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.62
10	m-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	1.44
11	U-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	29.49
12	V-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	2.33
13	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3, 7, 7-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₆	136	1.65
14	6-Butyl-Cyclohepta[1,4] diene	C ₁₁ H ₁₈	150	2.54
19	Benzene, 1, 2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	3.77
20	T-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.48
21	Myristicin	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192	31.28
24	Isomyristicin	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192	3.57
25	Benzene, 1, 2, 3-trimethoxy-5-(2-propenyl)-	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	1.44

酯萃取, 萃取液浓缩所得浸膏, 以石油醚(60~90℃)醋酸乙酯为洗脱剂, 经多次硅胶柱层析分离得化合物9个, 鉴定了8个。这些成分均系首次从本植物中得到。

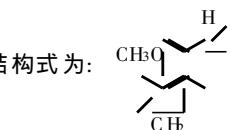
肉豆蔻醚酸(1)

C₉H₈O₅, 无色针状结晶(乙醇), mp 208~210℃, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2900, 2640~2520, 1680, 1630, 1510, 1430, 1322, 1200, 1120, 1040, 920. EIMS m/z(%): 196 (M⁺, 100), 195 (45.6), 151 (23.3), 43 (82.2) ¹H NMR (CDCl₃) δ 11.42 (1H, s, -COO H), 7.40 (1H, d, \int 1.42 Hz, 2-H), 7.28 (1H, d, \int 1.46 Hz, 6-H), 6.10 (2H, s, -OCH₂O-), 3.96 (3H, s, -OCH₂)。以上理化常数及光谱数据与肉豆蔻醚酸(myristic acid)一致^[7]。

(E)-3-甲氧基-4,5-亚甲二氧基肉桂醛(2)

C₁₁H₁₀O₄, 淡黄色针状结晶, mp 130~132℃。薄层展开在紫外灯下显紫色萤光。2,4-二硝基苯肼试液反应呈阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2920, 2800, 1680, 1650, 1630, 1610, 1585, 1500, 1430, 1360, 1320, 1130, 1090, 1040, 960, 810. EIMS m/z(%): 206 (M⁺, 100), 178 (49.9), 177 (24.7), 133 (14.5), 105 (19.6), 77 (21.2), 51 (16.5). ¹H NMR (CDCl₃) δ 9.66 (1H, d, \int 7.69 Hz, -CHO), 7.36 (1H, d, \int 15.82 Hz, 烯氢), 6.78 (2H, dd, \int 1.5 Hz, AB系统, 2个芳

氢), 6.58 (1H, dd, \int 7.70 Hz, 15.82 Hz, 烯氢)。J值大于12 Hz, 因此2个烯氢成反式构型。6.07 (2H, s, -OCH₂O-), 3.95 (3H, s, -OCH₂)。综合上述光谱信息并结合生源关系, 鉴定该化合物为(E)-3-methoxy-4,5-methylene dioxy cinnamic aldehyde^[8]。

结构式为:  为了确证, 将化

合物与氧化银氧化, 生成了已知物(E)-3-甲氧基-4,5-亚甲二氧基肉桂酸。

佛手柑内酯(3)

C₁₂H₈O₄, 无色针状结晶, mp 184~185℃。薄层展开在紫外灯下显黄绿色萤光。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1725, 1625, 1605, 1580, 1545, 1470, 1360, 1215, 1158, 1120, 1100, 1079, 897, 837, 762. EIMS m/z(%): 216 (M⁺, 100), 201 (M-CH₃, 33), 188 (M-CO, 13.6), 173 (M-C₂H-CO, 49.5), 145 (173-CO, 22.7), 117 (1.9), 89 (11.0). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.17 (1H, d, \int 9.81 Hz, 4-H), 7.61 (1H, d, \int 2.42 Hz, 2'-H), 7.15 (1H, d, \int 0.83 Hz, 8-H), 7.04 (1H, dd, \int 0.98 Hz, 3-H), 6.29 (1H, d, \int 9.81 Hz, 3-H), 4.28 (3H, s, 5-OCH₃)。以上理化常数及光谱数据与文献报道的佛手柑内酯(bergapten)一致^[9]。

阿魏酸(4)

$C_{10}H_{10}O_4$, 无色针状结晶, mp 168~170°C。薄层展开在紫外灯下显紫色萤光。IR $\nu_{max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$: 3440, 3100~2500, 1690, 1660, 1620, 1600, 1510, 1465, 1430, 850 EIM $S m/z(\%)$: 194(M^+ , 100), 179($M-C_2H_5$, 23.0), 177($M-OH$, 9.3) 1H NM R(DM SO-d₆) δ 12.2, 9.6(各 1H, br, s, D₂O 交换后消失, -O H 和 -COO H), 7.49(1H, d, $J=$ 16.04 Hz, 3-H), 7.29(1H, d, $J=$ 1.49 Hz, 5-H), 7.10(1H, dd, $J=$ 6.79 Hz, 1.50 Hz, 9-H), 6.79(1H, d, $J=$ 7.96 Hz, 8-H), 6.37(1H, d, $J=$ 16.04 Hz, 2-H), 3.81(3H, s, 6-OCH₃)。以上理化常数及光谱数据与文献报道的阿魏酸(ferulic acid)一致^[10]。

β -谷甾醇(5):

$C_{29}H_{50}O$, 无色针状结晶, mp 136~138°C。IR $\nu_{max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$: 3420, 2930, 2860, 1460, 1380, 1050, 962, 797 其红外光谱和色谱行为均与 β -谷甾醇(β -sitosterol)一致, 混合熔点不下降。

棕榈酸(6)

$C_{16}H_{32}O_2$, 白色结晶, mp 55~57°C。红外光谱符合长链羧酸的吸收特征。其 IR 和薄层色谱与棕榈酸(palmitic acid)标准品一致, 混合熔点不下降。

芥酸(7)

$C_{22}H_{42}O_2$, 白色结晶, mp 32~34°C。红外光谱符合长链羧酸的吸收特征。EIM $S m/z(\%)$: 338(M^+), 43(100) 该化合物的理化常数和光谱数据与文献报道的芥酸(erucic acid)一致^[11]。

硬脂酸(8)

$C_{18}H_{36}O_2$, 白色结晶, mp 69~71°C。红外光谱符合长链羧酸的吸收特征。EIM $S m/z(\%)$: 284(M^+), 57(100), 43(90) 该化合物的理化常数和光谱数据与文献报道的硬脂酸(stearic acid)一致^[12]。

另外作者将鞘山芎根的乙醇提取物, 采用GC法分析脂肪酸组成(%)为: 芥酸56.93, 神经酸(nervonic acid)20.3, 二十二碳二烯酸11.43, 亚麻酸5.5。

2 小结与讨论

研究结果表明, 肉豆蔻酸等苯丙烯类衍

生物是鞘山芎根精油的主要成分。 $(E)-3$ -甲氧基-4,5-亚甲氧基桂皮醛、阿魏酸等苯丙烯类衍生物是其非精油部分的主要成分。山芎属植物的特征成分是苯丙烯类衍生物, 本研究又提供了佐证。

肉豆蔻酸等苯丙烯类衍生物有较强的生理活性, 具有麻醉镇痛作用, 这正是鞘山芎在临幊上使用广泛且有效的原因。因此本研究为药用鞘山芎的植物鉴定和内在质量评价提供了依据。

致谢 日本大阪药科大学马场教授测试了部分样品的氢谱。

参考文献

- 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 北京: 科学出版社, 1992. 4
- 江苏省植物研究所等. 新华本草纲要. 上海: 上海科技出版社, 1988. 第一册
- 孙友富, 潘炯光. 新疆藁本挥发油化学成分的研究. 中药通报, 1982, 7(5): 26
- 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987.
- Heller SR, Milne GWA. EPA/NIH Mass Spectral Date Base. Washington US Government Printing Office, Vol. 1~4, 1980.
- Stenhammar E, Abrahamson S, McLafferty F W. Registry of Mass Spectral Data. Wiley-Interscience Publication. Vol. 1~2, 1974.
- 中国科学院自然科学名词编订室. 汉泽海氏有机化合物辞典. 第III册. 北京: 科学出版社, 1965. 850
- 马场 まみ江, 松山容子, 福本雅代等. 唐藁本の成分研究. 生药学杂志, 1983, 37(4): 419
- 孙汉董, 林中文, 钮芳娣. 伞形科中药的研究V. 南瓜七根的化学成分. 云南植物研究, 1982, 4(1): 65
- 饶高雄, 孙汉董, 林中文等. 中药云前胡的化学成分研究. 药学学报, 1991, 26(1): 30
- CRC Handbook of data on organic compounds. US CRC Press, 2nd Ed. Vol. III, 1989. 11465
- 薛怡琛, 张涵庆, 王年鹤. 大齿山芥根的化学成分研究. 中国中药杂志, 1992, 17(16): 354

Studies on the Chemical Constituents of the Root of *Conioselinum vaginatum* (Spreng.) Thell.

Xue Yichen, Wang Nianhe, Zhang Hanqing

Institute of Botany, Jiangsu province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014

Abstract The essential oil of the root of *Conioselinum vaginatum* (Spreng.) Thell. from Uygur Autonomous Region of Xinjiang has been analysed qualitatively and quantitatively by means of quartz capillary column GC/MS on the SE-30, and 20 constituents have been identified. Methyleneoxybenzoic derivates were the principal components of the essential oil. In addition, 8 known compounds that are myristic acid (1), (E)-3-methoxy-4,5-methyleneoxy-cinnamaldehyde (2), bergapten (3), ferulic acid (4), β -sitosterol (5), palmitic acid (6), stearic acid (7), erucic acid (8) have been isolated first from the non-volatile part of the same sample.

Key words Umbelliferae; *Conioselinum*; Methylenedioxylbenzoic derivates; *Conioselinum vaginatum* (Spreng.) Thell.

本校 1-4月国际学术交流活动

1月 10日 根据我校与比利时杨森制药有限公司的协议,药学院生理学教研室张陆勇副教授及药理学教研室于锋博士应邀赴比利时杨森公司进行合作研究,为期半年。

1月 11日 瑞士巴塞尔大学药学院院长 Hans Leuenberger 教授来校访问,并作了题为“渗透理论在片剂中的应用”的学术报告,报告介绍了利用固态物理晶格模型处理片剂中药物及辅料的空间位置和几何学结构,对药物的溶出性质进行预测,辅助处方设计。Leuenberger教授系瑞士科学工程院副院长兼任科学委员会主席,在固体药物制剂的工艺技术研究及成型理论等方面具有深厚造诣。

3月 15日 日本岐阜药科大学日中学术交流委员长田中俊弘先生来校作短期访问,介绍了我校留学生在日本岐阜药科大学学习的情况。

3月 27日 韩国永信交易公司韩基成部长和金钟锡部长来校访问,了解我校外国留学生教育情况及外国留学生来校学习的有关条件和程序。

4月 4日 我校校友、旅美华人叶其壮博士来校访

问,并作了题为“分子生物学在药物研究中的应用”的学术报告。

4月 4日 药学院廖清江教授、陈钟华教授以及徐芳主任应邀赴香港参加“第四届世界华人有机化学研讨会”,廖教授和徐芳主任分别在会上发表了题为“一些 *N* 取代甾体 A 环内酰胺与 1 β -酰胺的合成研究”和“鹅去氧胆酸肽的合成”的报告。他们一行在港停留 5天。

4月 11日 英国牛津大学药学院讲师王永峰、英国诺丁汉大学药学院讲师姜燕应邀来校作为期 10 天的访问,王永峰作了题为“中草药在欧洲、英国的应用与展望”、“21世纪新药开发战略与先导化合物的发现”的学术报告,姜燕作了题为“分子生物学在医药研究中的应用”的学术报告。

4月 16日 应美国狄他大学邀请,药学院药剂学教研室平其能教授偕夫人赵次英副主任药师赴该校药剂和药化系作为期 6 个月的合作研究。

(高冬梅)