

铜山阿魏和草甸阿魏根的化学成分 及其系统分类学意义*

王年鹤 袁昌齐 马场きみ江 谷口雅彦 土井光畅

江苏省植物研究所, 南京 210014
中国科学院

(大阪药科大学, 日本国 大阪)

摘要 从铜山阿魏(*Ferula licentiana* Hand.-Mazz. var. *tunshanica* Shan et Q. X. Liu)和草甸阿魏(*F. kingdon-wardii* Wolff)的根的乙醚提取物中共提取分离得 10 种化合物, 其中化合物 9 为一新化合物: 1-(7,8-二甲氧基-5,6-甲二氧基苯)丙基(Z)-2-甲基-1-丁烯酸酯。阿魏属的这两种植物分布于该属现代分布区的边缘, 但都未检出本属植物的特征成分之一 7-氧-倍半萜类香豆素, 且两种植物所含成分较相似且较简单。作者推测存在着这样的可能性, 即: 和伞形科其他某些属植物一样, 阿魏属也起源于中国的西南地区。

关键词 铜山阿魏; 草甸阿魏; 化学成分; 系统分类

Chemical constituents of roots of *Ferula licentiana* var. *tunshanica* and *F. kingdon-wardii* and their systematical significance Wang Nian-He, Yuan Chang-Qi (Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014), Kimie Baba, Masahiko Taniguchi and Mitsunobu Doi (Osaka University of Pharmaceutical Sciences, Osaka, Japan), *J. Plant Resour. & Environ.* 1997, 6(4): 15~18

From the ether extracts of the roots of *Ferula licentiana* Hand.-Mazz. var. *tunshanica* Shan et Q. X. Liu and *F. kingdon-wardii* Wolff, latifolone (1), p-anisic acid (2), veratric acid (3), fercomin (4), ferutidin (5), ferutinin (6), jaeschkeanadiol veratrate (7), terferin (8), 1-(7,8-dimethoxy-5,6-methylenedioxy phenyl) propyl (Z)-2-methyl-1-butenolate (9), and 4,11,11,10-tetramethyl-1,10-oxirane-4-ene-6-germacrane veratrate (10) were obtained. Among them, compound 9 is a new compound. These two Ferulious plants are distributed on the border of the distribution of this genus, but 7-O-sesquiterpene-coumarin, one of the characteristic components of this genus, is not detectable in these two species, and the components of these two plants are similar and comparatively simple. All these, to the authors' conjecture, suggested that perhaps *Ferula* L., like some other Umbelliferous plants such as *Angelica* L., also originated from the south-west China.

Key words *Ferula licentiana* Hand.-Mazz. var. *tunshanica* Shan et Q. X. Liu; *F. kingdon-wardii* Wolff; chemical constituent; systematic taxonomy

铜山阿魏(*Ferula licentiana* Hand.-Mazz. var. *tunshanica* Shan et Q. X. Liu)和草甸阿

魏(*F. kingdon-wardii* Wolff)是中国伞形科前胡族阿魏属的两个特有种。在进行前胡族化学分类研究中,作者对这两种植物根的非挥发性脂溶性成分进行了提取分离和鉴定。

1. 材料与方 法

1.1 材 料

铜山阿魏根 70 g, 1991 年 6 月采自山东济南, 标本号 91001; 草甸阿魏根 50 g, 1992 年 9 月采自云南丽江玉龙雪山, 标本号 92022。两种材料的凭证标本均存于江苏省·中国科学院植物研究所标本馆。

1.2 方 法

干燥根切碎后各自以乙醚提取, 乙醚提取物以硅胶柱层析(Hexane-EtOAc 梯度洗脱)分离, 所得共 10 个化合物进行核磁共振(氢谱、碳谱等)和质谱分析, 分析结果与标准品或文献资料对照。对化合物 4 进行了 X-线衍射以确定其立体结构; 对化合物 9(新化合物)进行了较详细的核磁共振分析, 确定其结构。

1.3 仪 器

核磁共振: Varian XL-300; Varian Gemini-200。X-线衍射: Rigaku AFC-5。

2. 结 果

从草甸阿魏根中分离得 5 种化合物(化合物 1, 2, 3, 6, 8); 从铜山阿魏根中分离得 7 种化合物(1, 4, 5, 6, 7, 9, 10)。这些化合物的含量见表 1。

表 1 铜山阿魏和草甸阿魏根中 10 种化合物的含量

Tab 1 Contents of 10 compounds in roots of *Ferula licentiana* var. *tunshanica* and *F. kingdon-wardii*

种名 Species	化合物含量 Compound content (%) [*]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
铜山阿魏 <i>F. licentiana</i> var. <i>tunshanica</i>	0.55			0.19	0.12	0.30	0.61		0.55	0.18
草甸阿魏 <i>F. kingdon-wardii</i>	0.98	0.35	1.85			1.82		0.89		

* 1: latifolone; 2: p-anisic acid; 3: veratric acid; 4: fercomin; 5: ferutidin; 6: ferutinin; 7: jaeschkeadiol veratrate; 8: terferin; 9: 1-(7,8-dimethoxy-5,6-methylenedioxy phenyl) propyl (Z)-2-methyl-1-butenoate; 10: 4,11,11,10-tetramethyl-1,10-oxirane-4-ene-6-germacrane veratrate

化合物 1: latifolone, 白色结晶, m. p. 86~87℃。MS: 208(M⁺), 179(M-C₂H₅)。碳谱、氢谱与标准品对照, 一致。

化合物 2: p-anisic acid(对甲氧基苯甲酸), 白色结晶, m. p. 176~177℃。MS: 152(M⁺), 135(M-OH)。碳谱、氢谱与标准品对照, 一致。

化合物 3: veratric acid(藜芦酸), 白色结晶, m. p. 179~180℃。MS: 182(M⁺), 165(M-OH)。碳谱、氢谱与标准品对照, 一致。

化合物 4: fercomin, 白色棱柱状结晶, m. p. 131~132℃。MS: 386(M⁺), 251(M-135), 135(M-251)。碳谱、氢谱与文献对照^[1], 一致; 另作了 X-线衍射, 证明其空间结构如图 1, 与原文献推断吻合。

化合物 5, 6, 7, 8 均为白色玻璃状物, 未得到结晶; MS 谱中找不到分子离子峰(M⁺)。碳

谱、氢谱与文献资料对照,分别为: ferutidin (5)^[2,3]、ferutinin (6)^[2]、jaeschkeanadiol veratrate (7)^[4-6]、terferin (8)^[2]。

化合物 10: 4, 11, 11, 10-tetramethyl-1, 10-oxirane-4-ene-6-germacrane veratrate, 白色结晶, m. p. 146 ~ 147°C。MS: 402 (M⁺), 237, 220, 182, 165。碳谱、氢谱等与文献资料对照^[5], 一致。

化合物 9 为一新化合物, 玻璃状, 未得结晶。MS: 322, 1409 (M⁺, 揭示分子式为 C₁₇H₂₂O₆), 292 (M-2CH₃), 239 (M-83), 223 (239-0), 193 (223-C₂H₅-1), 83 (C₅H₇O), 55 (C₄H₇)。

经核磁共振氢谱、碳谱、碳氢偶合、远程偶合等方法测定, 推断为: 1-(7, 8-dimethoxy-5, 6-methylenedioxy

phenyl) propyl (Z)-2-methyl-1-butenolate [1-(7, 8-二甲氧基-5, 6-甲二氧基苯) 丙基 (Z)-2-甲基-1-丁烯酸酯], 结构式及 ¹H、¹³C 资料见图 2。

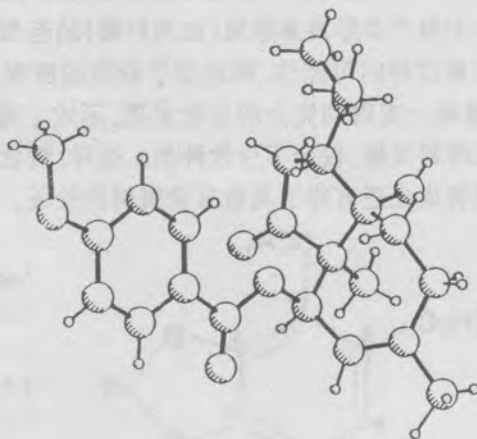


图 1 化合物 4 的立体结构

Fig 1 Stereo-structure of compound 4

3. 讨 论

从分析结果可以看出: 草甸阿魏和铜山阿魏两种植物根的化学成分有较多的相似之处, 即: (1) 均含有苯甲酸的衍生物以及此类衍生物与倍半萜结合的产物 (有报道铜山阿魏根中亦含藜芦酸^[6]); (2) 化合物 1、6 为二者共同含有; (3) 均不含香豆素类成分。在上柱层析前, 曾对这两种植物根的乙醚提取物作了核磁共振氢谱检测, 未发现有香豆素类成分的特征信号^[7]。并且, 草甸阿魏所含成分的类型要比铜山阿魏更简单一些。

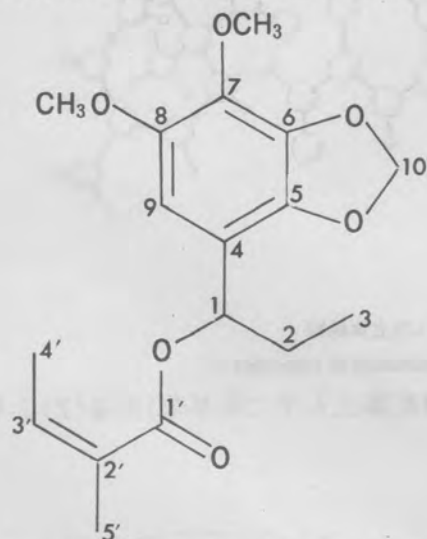
阿魏属植物的现代分布中心为地中海-中亚地区, 在中国则以新疆分布为主。本实验供试材料的两种阿魏属植物, 均分布于现代分布区的边缘 (草甸阿魏: 云南, 为其东南缘; 铜山阿魏: 山东, 为其东缘)。

从目前的资料看, 阿魏属植物的特征性化学成分为倍半萜类和 7-氧-倍半萜类香豆素。尤其后者, 乃是阿魏属植物的特有成分; 此类成分在中国西北 (新疆) 产的阿魏属植物中的分布也屡见报道。但在铜山阿魏和草甸阿魏根中, 仅见有倍半萜类及苯丙烷类成分, 而未见有相应的香豆素类成分; 特别是在草甸阿魏的根中, 所见较多且含量也较高的乃是一些结构简单的芳香酸类衍生物, 特别是苯甲酸类衍生物。由此从成分的角度来看, 这两种阿魏属植物在本属中应属于较原始的类型。

如果认定地中海-中亚地区既是阿魏属植物的现代分布中心, 又是其起源中心, 而铜山阿

魏、草甸阿魏都是从该中心迁移演化而来,那么,就较难解释这两种植物所含化学成分中香豆素类成分的缺乏和成分类型相对比较简单这一问题。

从成分(主要是香豆素类成分)和形态的角度来看,阿魏属植物极可能由“前美味芹族”植物演化而来^[8];而我国的西南地区恰恰是美味芹族植物的分布中心之一,仅特有属就有9个。结合有关中国产伞形科某些属(如当归属)的起源、演化的讨论^[9],可以大胆地推测:阿魏属植物也存在着这样的可能性,即起源于我国的西南地区,后向北迁移,逐渐分化,其中向西至中亚-地中海的一支得到充分的分化发展,形成了现代分布中心;而存留于云南以及向东北迁移的种类未得到发展,仅余下少数种类。这样,就比较易于解释上述化学成分的问题。自然,这一推测能否成立还有待于其他有关资料的验证。



1-(7,8-dimethoxy-5,6-methylenedioxyphenyl)propyl
(Z)-2-methyl-1-buten-1-yl ester

图2 化合物9的结构式和核磁共振数据

Fig 2 Structural formula and NMR data of compound 9

¹ H-NMR (δppm, CDCl ₃)	¹³ C-NMR (δppm, CDCl ₃)
6.46(1H, s)9	167.24(s)1'
6.06(1H, qq, J = 7.2, 1.5 Hz)3'	139.29(s)8
6.03(1H, t, J = 6.0 Hz)1	138.53(s)6
5.97(1H, d, J = 1.6 Hz)10	137.52(d)3'
5.95(1H, d, J = 1.6 Hz)10	136.09(s)5
3.95(3H, s)7-OCH ₃	135.74(s)7
3.84(3H, s)8-OCH ₃	128.13(s)2'
1.99(3H, dq, J = 7.2, 1.5 Hz)4'	127.01(s)4
1.93(3H, m)5'	105.34(d)9
1.83(2H, m)2	101.69(t)10
0.91(3H, t, J = 7.4 Hz)3	71.60(d)1
	60.14(q)7-OCH ₃
	56.87(q)8-OCH ₃
	29.17(t)2
	20.73(q)5'
	15.76(q)4'
	9.92(q)3

参 考 文 献

- Miski M, Mabry T J. Fercolide, a type of sesquiterpene lactone from *Ferula communis* subsp. *communis* and the correct structure of vaginatin. *Phytochemistry*, 1986, 25(7): 1673~1675.
- Miski M, Ulubelen A, Mabry T J. Six sesquiterpene alcohol esters from *F. elaeoagyris*. *Phytochemistry*. 1983, 22(10): 2231~2233.
- Miski M, Mabry T J. Daucane esters from *Ferula communis* subsp. *communis*. *Phytochemistry*, 1985, 24(8): 1735~1741.

(下接第49页 Continued on page 49)