

文章编号: 1001-6880(2011)02-0273-02

# 小茴香根的化学成分研究

张嫩玲<sup>1,3</sup>, 马青云<sup>2</sup>, 胡江苗<sup>1</sup>, 周俊<sup>1</sup>, 赵友兴<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204<sup>2</sup>中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 海口 571101; <sup>3</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:** 从小茴香 (*Foeniculum vulgare* Mill.) 根的乙醇提取物中分离得到了 5 个化合物, 通过 MS 和 NMR 等方法鉴定为: 苓萝脑 (1), 亚油酸蔗糖苷 (2), 镰叶芹二醇 (3),  $\beta$ -谷甾醇 (4), 豆甾醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (5), 其中化合物 2 和 3 首次从该种植物中分离得到。

**关键词:** 小茴香; 化学成分

中图分类号: Q946.91 R284.2

文献标识码: A

## Chemical Constituents of *Foeniculum vulgare* Mill

ZHANG Nen-ling<sup>1,3</sup>, MA Q ing-yun<sup>2</sup>, HU Jiang-miao<sup>1</sup>, ZHOU Jun<sup>1</sup>, ZHAO You-xing<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; <sup>2</sup>Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China; <sup>3</sup>Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** Five known compounds were isolated from the roots of *Foeniculum vulgare* Mill. On the basis of MS and NMR analysis, these compounds were determined as dillapiol (1), sucrose linoleate (2), 3R, 8S, 9Z-falcarindiol (3),  $\beta$ -sitosterol (4), and stigmasteryl- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), among which two compounds (2 and 3) were obtained from this plant for the first time.

**Key words** *Foeniculum vulgare* Mill; chemical constituents**小茴香** (*Foeniculum vulgare* Mill.) 为伞形科茴

香属植物, 一年生或多年生草本, 有强烈气味。原产地地中海地区, 我国各省区都有栽培<sup>[1]</sup>。嫩叶可做蔬菜食用, 果实入药可以散寒止痛, 理气和胃, 用于寒疝腹痛, 睾丸偏坠, 痛经, 少腹冷痛, 腹胀痛, 食少吐泻, 睾丸鞘膜积液<sup>[2]</sup>。前人对小茴香化学成分的研究多集中在果实部分, 对其他部位的研究甚为少见, 我们对小茴香根做了化学成分研究, 分离鉴定了 5 个化合物: 苓萝脑 (1)、亚油酸蔗糖苷 (2)、镰叶芹二醇 (3)、 $\beta$ -谷甾醇 (4)、豆甾醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (5), 其中化合物 2 与 3 为首次从该植物中分离。

## 1 仪器与材料

VG Autospec-3000型质谱仪测定。Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振光谱仪, 以 TMS 为内标。柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub> 均为青岛美高集团有限公司生产。Sephadex LH-20 为

Pharmacia 公司产品。

小茴香嫩株 2007 年 8 月购于昆明北郊茨坝菜市场; 由中科院昆明植物研究所周静博士鉴定为伞形科茴香属植物小茴香 (*Foeniculum vulgare* Mill.), 标本存放于昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 编号为 ZF07112Q。

## 2 提取分离

取小茴香嫩株的根晾干 (20 kg), 粉碎后加 95% 乙醇 10 L, 回流提取 3 h, 过滤, 残粉加 95% 乙醇 8 L, 回流 2 h, 过滤, 残粉加工业乙醇 8 L, 回流 2 h, 3 次提取液合并浓缩得油状物浸膏, 加水 1.5 L 溶解。依次用石油醚、正丁醇萃取 3 次, 萃取液合并浓缩得石油醚部位 35 g, 正丁醇部位 38.2 g, 正丁醇部位 (30 g) 进行硅胶柱层析, 90 g 硅胶拌样 700 g 硅胶装柱, 氯仿 / 甲醇 (13:1~1:1) 梯度洗脱, 洗脱液 300 mL 收集 1 份, 配合 TLC 检识, 合并为 9 份 (F<sub>1</sub>~F<sub>9</sub>)。F<sub>1</sub> 经硅胶柱层析, 石油醚 / 乙酸乙酯 9:8:2, F<sub>1</sub> 放置析出针状结晶, 洗涤结晶得到化合物 4 (30 mg)。F<sub>1</sub> 经 Sephadex LH-20 (CHCl<sub>3</sub>: 9:2:1) 层析, 收集洗脱液, 用 TLC 检识, 合并为 2 份 (F<sub>2</sub>~F<sub>3</sub>)。F<sub>2</sub> 经硅胶柱层析, 石油醚 / 乙酸乙酯 9:8:2, F<sub>2</sub> 放置析出针状结晶, 洗涤结晶得到化合物 5 (20 mg)。F<sub>3</sub> 经硅胶柱层析, 石油醚 / 乙酸乙酯 9:8:2, F<sub>3</sub> 放置析出针状结晶, 洗涤结晶得到化合物 2 (10 mg)。

收稿日期: 2009-07-10 接受日期: 2009-09-04

\* 通讯作者 Tel 86-898-66989095; E-mail zhaoyx1011@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

$\text{MeOH} = 1:1$ )柱层析得到化合物 1(110 mg)。 $\text{F}_{\text{B}} (3.2 \text{ g})$ 经 Sephadex LH-20( $\text{MeOH}$ )柱层析得到  $\text{F}_{\text{B}-2}$ ,  $\text{F}_{\text{B}-2}$  硅胶柱层析, 石油醚/丙酮(10:2~7.5:3.5)梯度洗脱,  $\text{F}_{\text{B}-2}$  再经硅胶柱层析, 石油醚/丙酮(10:1~10:2)洗脱, 继续硅胶柱层析, 石油醚/乙酸乙酯(8:2)洗脱, 得到化合物 3(30 mg)。 $\text{F}_{\text{B}} (2.7 \text{ g})$  进行硅胶柱层析, 氯仿/甲醇(20:1)洗脱, 洗下流分有白色粉末析出, 将粉末用甲醇洗涤, 得到化合物 5(64 mg)。 $\text{F}_{\text{B}} (2.1 \text{ g})$  经 Sephadex LH-20( $\text{MeOH}$ )柱层析, 得到的  $\text{F}_{\text{B}-9-1}$ (540 mg)再经 RP-8 柱层析(10%~90% 甲醇)梯度洗脱,  $\text{F}_{\text{B}-9-1}$  再经 Sephadex LH-20( $\text{EtOH}$ )柱层析, 然后用硅胶柱层析, 氯仿/甲醇/水(17:3:0.2)洗脱, 之后再用 Sephadex LH-20( $\text{EtOH}$ )纯化得到化合物 2(4 mg)。

### 3 结构鉴定

**莳萝脑(1)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , EIMS  $m/z$  (%): 222 [ $\text{M}]^+$  (100), 207(26), 177(35), 149(55), 77(25), 69(42).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  6.33(1H, s, H-6), 5.88(1H, m, H-8), 5.85(2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 5.00(2H, m, H-3'), 3.99(3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.74(3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.28(2H, d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$  H-1');  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  126.0(C-1), 135.9(C-2), 137.6(C-3), 144.6(C-4), 144.2(C-5), 102.7(C-6), 33.9(C-1'), 137.4(C-2'), 115.5(C-3'), 101.1(-OCH<sub>2</sub>O-), 61.2(-OCH<sub>3</sub>), 59.9(-OCH<sub>3</sub>)。以上数据结合文献对照<sup>[3]</sup>鉴定该化合物为莳萝脑。

**亚油酸蔗糖苷(2)**  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$ , FAB-MS (neg.)  $m/z$  (%): 603[ $\text{M}-\text{H}]^-$  (48), 579(28), 341(55), 279(100), 119(89).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$  5.32~5.36(4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.77(2H, m, H-11), 2.32(2H, t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$  H-2), 2.05(4H, m, H-7, 14), 1.60(2H, m, H-3), 1.28~1.36 [nH, H-n( $\text{CH}_2$ )], 0.89(3H, t,  $J = 7.3 \text{ Hz}$  H-18); sucrose 5.36(m, H-1), 3.41(1H, dd,  $J = 9.8, 3.7 \text{ Hz}$  H-2), 3.70(1H, m, H-3), 3.30(1H, m, H-4), 3.60~4.37(其他糖质子);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$  175.5(C-1), 149.9(C-2), 130.8(C-9), 129.1(C-10), 129.2(C-12), 130.9(C-13), 25.9~32.7 [C-(n CH<sub>2</sub>)], 14.4(C-18); sucrose 93.4(C-1), 73.3(C-2), 74.7(C-3), 71.5(C-4), 74.2(C-5), 66.8(C-6), 62.5(C-1'), 105.5(C-2'), 78.9(C-3'), 76.8(C-4'), 80.7(C-5'), 63.7(C-6')。以上数据结合文献

对照<sup>[4,5]</sup>鉴定该化合物为亚油酸蔗糖苷。

**镰叶芹二醇(3)**  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , 淡黄色油状。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.93(1H, m, H-2), 5.52(1H, br d,  $J = 8.2 \text{ Hz}$  H-9), 5.60(1H, m, H-10), 2.08(2H, q,  $J = 7.1 \text{ Hz}$  H-11), 0.90(3H, t,  $J = 6.3 \text{ Hz}$  H-17);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  117.3(C-1), 135.7(C-2), 63.4(C-3), 79.7(C-4), 70.2(C-5), 68.6(C-6), 78.1(C-7), 58.5(C-8), 127.5(C-9), 134.6(C-10), 27.6(C-11), 29.2(C-12), 29.1(C-13), 29.0(C-14), 31.7(C-15), 22.6(C-16), 14.0(C-17)。以上数据结合文献对照<sup>[6]</sup>鉴定该化合物为镰叶芹二醇。

**$\beta$ -谷甾醇(4)** 白色结晶, 经 TLC 与  $\beta$ -sitosterol 标准品对照,  $R_f$  值相同, 混合熔点不下降, 故确定为  $\beta$ -谷甾醇。

**豆甾醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(5)** 白色粉末, 经 TLC 与豆甾醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷标准品对照,  $R_f$  值相同, 混合熔点不下降, 故确定为豆甾醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

致谢: 文中化合物的波谱数据由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室仪器组测定。

### 参考文献

- Delectis Flora Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edita Flora Reipublicae Popularis Sinicae (中国植物志). Science Press Beijing Science, 1985, 55: 213-214.
- The Chinese People's Pharmacopoeia Committee (国家药典委员会). The Chinese People's Pharmacopoeia (中华人民共和国药典) Vol II. Beijing Chemical and Industrial Press 2000.
- Benevides Paul B JC, Sartorelli J et al. Phenylpropanoids and neolignans from *Piper regnellii*. Phytochemistry, 1999, 52: 339-343.
- Special Database for Organic Compounds SDBS. [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)
- Egerton-Warburton LM, Ghislberti EL. Isolation and structural identification of a germination inhibitor in fire-recruiters from the California chaparral. *J Chem Ecol*, 2001, 27: 371-382.
- Chang XL(常新亮), Ma YB(马云保), Zhang XM(张雪梅), et al. Studies on chemical constituents of rhizomes of *Litogusticum diuanxiang*. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2007, 32: 1533-1536.