

## 疏叶当归根的化学成分\*

顾新宇 张涵庆 王年鹤

(江苏省植物研究所, 南京 210014)  
中国科学院

**摘要** 从四川茂汶产的疏叶当归(*Angelica laxifoliata* Diels)根的乙醇提取物中分离得9个化合物, 鉴定了7个, 分别为当归内酯(白芷内酯)(angelicin, II)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, III)、 $\beta$ -胡萝卜甾( $\beta$ -daucosterol, IV)、二十八碳酸(*n*-octacosanoic acid, V)、蔗糖(sucrose, I)、10-庚基-10-辛基-二十烷(10-heptyl-10-octyleicosane, VI)及疏叶香豆素(laxifolin, IX), 其中疏叶香豆素为一新化合物, 对钙拮抗有一定活性; 另2个长链脂肪族化合物未鉴定。这9个化合物都是从该植物中首次分离得到。疏叶当归根的乙醚提取物, 经气-质联用分析得10个挥发性成分, 主含当归内酯(65%), 还含少量的 $\delta$ -(1-甲基乙基乙烯基)-当归内酯[ $\delta$ -(1-methylethylethenyl)-2H-furo(2, 3-h)-1-benzopyrane-2-one]、9, 12-十八碳二烯酸(9, 12-octadecadienoic acid)、十六碳酸(hexadecanoic acid)、2-甲基-2-丁烯酸(2-methyl-2-butenic acid)和乙酸乙酯(ethyl acetate)等, 其余3个成分未鉴定。

**关键词** 伞形科; 疏叶当归; 当归内酯; 疏叶香豆素; 气-质联用

**The chemical constituents of root of *Angelica laxifoliata* Diels** Gu Xinyu, Zhang Hanqing, Wang Nianhe (Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014), *J. Plant Resour. & Environ.* 1999, 8(1): 1~5

The root of *Angelica laxifoliata* Diels has been used as a folk medicine for the treatment of rheumatism and invigorating the circulation of blood in some areas in Sichuan Province. From the ethanol fraction of the root, 9 compounds have been isolated, 7 of them have elucidated as: angelicin (II),  $\beta$ -sitosterol (III),  $\beta$ -daucosterol (IV), *n*-octacosanoic acid (V), sucrose (I), 10-heptyl-10-octyleicosane (VI) and laxifolin (IX), compound IX of them is a new constituent and revealed a calcium antagonistic action; the other 2 long-chain fatty compounds were not identified. From the ethereal extracts, 10 volatile constituents have obtained by GC-MS methods and identified as angelicin (65%), small amount of  $\delta$ -(1-methylethylethenyl)-2H-furo(2, 3-h)-1-benzopyrane-2-one, 9, 12-octadecadienoic acid, hexadecanoic acid, 2-methyl-2-butenic acid and ethyl acetate etc.; 3 constituents were not identified.

**Key words** Umbelliferae; *Angelica laxifoliata* Diels; angelicin; laxifolin; GC-MS

疏叶当归(*Angelica laxifoliata* Diels)分布于陕西、湖北、四川、甘肃南部等地, 主产甘肃南部秦岭山区、四川西部和东北部大巴山区。其根味辛、苦、性温, 有祛风除湿, 散寒止痛的功能。民间用于风湿疼痛、腰膝酸痛等症<sup>[1,2]</sup>。本文报道其根的乙醇提取物及乙醚提取的挥发性成

\* 国家自然科学基金资助课题

顾新宇: 女, 1969年1月生, 硕士研究生, 主要从事药用植物资源及植物化学成分的研究。

收稿日期 1998-11-03

分的研究结果,旨在探讨疏叶当归根的药用有效成分,为资源利用及化学分类提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪测定,未校正;红外光谱用岛津(Shimadzu)IR-435 型仪测定, KBr 压片法;质谱用日立 JEOL300 型仪测定;核磁共振谱用 FX-90Q、AM-400、XL-300 和 GEM-200 型仪测定,以 TMS 为内标;旋光度用 DMS-100 型仪;气质联用仪为 JEOL-JGC-20K 与 JEOL-D300 型 GC/MS 联用仪,数据处理用 JMA-200 系统,分流柱为 SE-30 石英毛细管柱(50mm×0.25mm),入口温度为 300℃,走纸速度为 30cm/h,采用程序升温操作,分流比 1:10,柱温最初为 120℃,保持 3 min,然后以 5℃/min 升至 260℃,恒温,使用 EI 源,电子能量 70 eV,加速电压 3 kV,倍增电压 1 200 V,离子源温度 220℃,扫描速度 2 s,扫描范围(m/z)35~350。

柱层析用青岛海洋化工厂 100~160 粗硅胶,层析柱长 90 cm,直径 5 cm,薄层层析用青岛海洋化工厂 10~40 μm 硅胶 G。所用试剂均为分析纯。

疏叶当归采自四川茂汶,由袁昌齐教授鉴定。

### 1.2 提取分离

1.2.1 乙醇提取物的分离 取风干后粉碎的疏叶当归根 1 900 g,用 95% 乙醇回流提取 3 次,过滤,滤液浓缩得 150 g 棕红色浸膏,加水 250 ml,搅拌均匀,再分别以石油醚(60~90℃)及氯仿萃取 3~4 次,分别回收溶剂,得石油醚部分 30 g 及氯仿部分 40 g,分别上硅胶柱,以石油醚:乙酸乙酯进行梯度洗脱,从乙醇提取液中得到化合物 I (3 g),从石油醚部分得到化合物 II (30 mg)、III (30 mg)、IV (30 mg)、VI (5 mg) 和 VII (20 mg),从氯仿部分得到化合物 II (30 mg)、V (10 mg)、VI (5 mg)、VIII (20 mg) 和 IX (50 mg)。

1.2.2 挥发性成分的提取分离 取风干后粉碎的疏叶当归根 100 g,用乙醚冷浸 2 周,得到浸出物经无水硫酸钠脱水处理后,直接进行 GC/MS 分析。

### 1.3 鉴定

1.3.1 乙醇提取分离成分的鉴定 从乙醇提取物中分离得到的 9 个化合物的鉴定:

化合物 I (蔗糖) 白色颗粒状结晶,熔点 190~192℃, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, [α]<sub>D</sub> 20℃ + 66.60, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3400, 1740, 1060, 1040, 890。

取本品,加 0.05 mol/L 硫酸液,煮沸后,用 0.1 mol/L 氢氧化钠液中和,再加碱性酒石酸试液,加热即生成氧化亚铜红色沉淀。

TLC 与标准品果糖 R<sub>f</sub> 值一致,证实为 β-D-呋喃果糖基-α-D-吡喃葡萄糖甙(即蔗糖)。

化合物 II (当归内酯) 无色针晶,熔点 138~140℃ (EtOAc), C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3090, 1710, 1620, 1619, 1540, 1400, 1370, 1270, 1120, 1060, 1040, 1000, 840, 830, 747。

EI-MS m/z (rel. int.): 186 (M<sup>+</sup>, 97.1), 158 (100.0), 130 (20.1), 102 (39.5), 51 (25.3)。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90MHz, TMS 内标): δ 6.33 (1H, d, J=9.5 Hz), 7.20 (1H, dd, J=2.5 Hz), 7.56 (1H, d, J=9.5 Hz), 7.59 (1H, dd, J=9.5 Hz), 7.97 (1H, d, J=2.5

Hz)<sup>[3~7]</sup>。

化合物Ⅲ(β-谷甾醇) 白色鳞片状结晶(EtOH), 熔点 136~138℃, C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, Liebermann-Burchard 氏反应阳性, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 3440, 2700, 1400, 1380, 1050。

EI-MS m/z (rel. int.), 414 (M<sup>+</sup>, 29.3), 399 (11.5), 396 (30.2), 381 (14.3), 329 (12.8), 303 (16.7), 273 (13.37), 271 (9.4), 255 (34.9), 231 (11.4), 213 (24.8), 229 (7.8)。

化合物Ⅳ(β-胡萝卜甙) 白色粉末, 熔点 285~286℃(分解), C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>, Molish 反应阳性, Liebermann-Burchard 反应阳性, EI-MS m/z (rel. int.): 414 (M<sup>+</sup>-glucose 7.0), 397 (100.0), 382 (11.6), 330 (5.1), 256 (24.0), 213 (11.7)。

IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 3350, 2930, 1490, 1380, 1020。

<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz, TMS 内标): 37.7(C<sub>1</sub>), 30.45(C<sub>2</sub>), 78.72(C<sub>3</sub>), 40.19(C<sub>4</sub>), 141.19(C<sub>5</sub>), 121.94(C<sub>6</sub>), 32.31(C<sub>7</sub>), 32.31(C<sub>8</sub>), 50.62(C<sub>9</sub>), 37.14(C<sub>10</sub>), 21.48(C<sub>11</sub>), 39.57(C<sub>12</sub>), 42.71(C<sub>13</sub>), 57.07(C<sub>14</sub>), 24.67(C<sub>15</sub>), 28.63(C<sub>16</sub>), 56.54(C<sub>17</sub>), 12.32(C<sub>18</sub>), 19.43(C<sub>19</sub>), 36.52(C<sub>20</sub>), 20.07(C<sub>21</sub>), 34.49(C<sub>22</sub>), 28.65(C<sub>23</sub>), 46.35(C<sub>24</sub>), 29.82(C<sub>25</sub>), 19.43(C<sub>26</sub>), 19.43(C<sub>27</sub>), 23.66(C<sub>28</sub>), 12.32(C<sub>29</sub>), 102.77(C<sub>1'</sub>), 75.45(C<sub>2'</sub>), 78.43(C<sub>3'</sub>), 78.43(C<sub>5'</sub>), 63.15(C<sub>6'</sub>), 72.05(C<sub>4'</sub>)。

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz, TMS 内标)δ: 0.67(3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.95(3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 5.35(1H, m, H-6), 3.96~5.5(葡萄糖质子), 5.17(1H, d, J=8.0 Hz, C<sub>1</sub>-H), 4.06(1H, dd, C<sub>2</sub>-H), 4.31(1H, dd, C<sub>3</sub>-H), 4.23(1H, dd, C<sub>4</sub>-H), 3.98(1H, m, C<sub>5</sub>-H), 4.52, 4.56(2H, AB C<sub>6</sub>-H)。

化合物Ⅴ(二十八碳酸) 白色粉状结晶, 熔点 78~80℃(EtOAc), C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 3450~2500, 1720, 1460, 1380, 930, 720。

EI-MS m/z (rel. int.): 424(M<sup>+</sup>, 0.3), 332(0.3), 318(0.2), 304(0.3), 297(7.8), 283(4.4), 269(5.1), 255(4.5), 241(7.3), 227(4.7), 213(3.5), 199(3.7), 185(12.8), 171(7.3), 157(3.4), 155(2.7), 143(5.2), 141(3.4), 129(39.1), 127(4.6), 115(12.2), 113(6.8), 101(7.9), 99(9.9), 87(16.9), 85(32.6), 73(76.6), 71(51.7), 59(4.0), 57(95.6), 45(3.6), 43(100.0)。

化合物Ⅵ(10-庚基-10-辛基-二十烷) 白色蜡状物, 熔点 55℃, C<sub>35</sub>H<sub>72</sub>, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 2950, 2850, 1460, 720。

EI-MS m/z (rel. int.): 492 (M<sup>+</sup>), 478 (0.3), 408 (1.0), 394 (1.2), 380 (1.3), 352 (1.5), 338 (1.7), 324 (17.7), 310 (91.88), 296 (2.0), 282 (2.1), 268 (2.4), 225 (3.2), 197 (4.0), 183 (4.6), 169 (5.2), 155 (16.4), 141 (8.0), 127 (10.0), 113 (13.3), 99 (18.9), 85 (52.0), 71 (72.4), 57 (100.0)。

化合物Ⅶ 白色粉末状固体, 熔点 102℃, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 3400, 2900, 2850, 1680, 1520, 1460, 1050, 940, 720。

EI-MS m/z (rel. int.): 692(0.7), 664(9.0), 646(10.2), 385(10.6), 337(21.4), 280(16.8), 263(20.7), 262(28.6), 225(16.5), 120(13.0), 112(13.4), 97(26.1), 83(52.3),

81(36.3), 69(48.4), 60(46.9), 55(61.9), 43(100.0)。

化合物Ⅷ 白色粉末状固体, 熔点  $101 \sim 102^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ : 3510, 3300, 2950, 2800, 2500~3300, 1690, 1450, 1250, 1140, 975, 910, 860, 720。

EI-MS  $m/z$  (rel. int.): 382(0.1), 223(1.7), 194(100.0), 155(23.8), 96(12.4), 95(14.7), 84(21.9), 81(14.1), 70(28.5), 60(3.4), 57(22.7), 55(44.6), 41(27.4)。

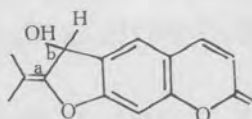
化合物Ⅸ(疏叶香豆素) 白色针状结晶, 熔点  $132 \sim 134^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ,  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ : 3400, 2900, 2850, 1700, 1610, 1590, 1460, 1380, 1270, 1109, 830, 740。UV $\lambda$  nm( $\text{CHCl}_3$ ): 225, 252, 301。

EI-MS  $m/z$  (rel. int.): 244(27.1), 229(100.0), 201(11.2), 187(20.2), 43(28.0)。

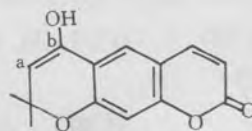
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz, TMS 内标) $\delta$ : 7.75 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-4), 6.35 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-3), 6.94 (1H, s, H-8), 7.34 (1H, s, H-5), 1.71 (6H, 偕二甲基), 2.27 (1H, m, 次甲基峰)<sup>[3-7]</sup>。

紫外灯下紫色荧光, 紫外吸收光谱有 225 nm, 252 nm, 301 nm 吸收, 红外光谱示有  $3400 \text{ cm}^{-1}$  的羟基峰,  $1700 \text{ cm}^{-1}$  的羰基峰,  $1610 \text{ cm}^{-1}$  的 VC-O 及  $740 \text{ cm}^{-1}$ ,  $830 \text{ cm}^{-1}$  峰, 均提示可能为呋喃型香豆素。

EI-MS 示分子量 244(27.1%), 基峰 229 为  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 并对照核磁有关数据, 该化合物应属于香豆素类, 根据生源, 此化合物可能有如下结构:



(1)  
疏叶香豆素  
laxifolin



(2)  
13-偕二甲基-11-羟基吡喃并香豆素  
13-gemdimethyl-11-hydroxy pyranocoumarin

因(2) 13-偕二甲基-11-羟基吡喃并香豆素中 a-H 位移显然  $> 3$ , 且其熔点为  $226 \sim 228^{\circ}\text{C}$ <sup>[4]</sup>, 所以(1)为正确结构。根据红外、质谱及核磁有关数据, 推定该化合物的结构为(1), 定名为疏叶香豆素(laxifolin)。

1.3.2 挥发性成分的鉴定 疏叶当归根的乙醚浸出物, 经气-质联用分析得 10 个挥发性成分(表 1)。

## 2 结果与讨论

(1) 从疏叶当归根的乙醇提取物中分离出 9 个化合物, 鉴定了 7 个, 分别为当归内酯(白芷内酯)(Ⅱ)、 $\beta$ -谷甾醇(Ⅲ)、 $\beta$ -胡萝卜甙(Ⅳ)、二十八碳酸(Ⅴ)、蔗糖(Ⅰ)、10-庚基-10-辛基-二十烷(Ⅵ)及疏叶香豆素(Ⅳ), 其中疏叶香豆素为一新化合物; 另有 2 个未鉴定的长链脂肪酸。这 9 个化合物都是从该植物中首次分离得到。

(2) 疏叶当归根的乙醚提取物, 经气-质联用分析得到 10 个挥发性成分。主含当归内酯

(65%), 并含少量的  $\delta$ -(1-甲基乙基乙烯基)-当归内酯、9, 12-十八碳二烯酸、十六碳酸、2-甲基-2-丁烯酸、2-甲基-2-丁烯酸的异构体和乙酸乙酯, 其余 3 种成分未鉴定。

(3) 疏叶当归所含呋喃型香豆素, 在体内和体外动物实验中可抑制多种痉挛引起的抽搐, 对平滑肌具有解痉效果<sup>[8]</sup>。该植物所含当归内酯是一个有潜力的解痉镇痛药源。

(4) 新成分疏叶香豆素对钙拮抗有一定活性, 提示对心血管疾病有一定治疗作用。

(5) 疏叶当归主要含生化合成较高阶段产物当归内酯(白芷内酯)和疏叶香豆素, 为该植物的特征性成分, 提示该种在属中处于较高位置, 为分类提供了佐证。

表 1 疏叶当归根乙醚浸出物的挥发性成分

Tab 1 Analysis of the ethereal extracts from the root of *Angelica laxifoliata* Diels

峰号 No. of peaks	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	含量 % Content %
1	乙醚 ether	$C_4H_{10}O$	74	(溶剂)
2	乙酸乙酯 ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	88	1.31
3	2-甲基-2-丁烯酸 2-methyl-2-butenic acid	$C_5H_8O_2$	100	2.63
4	3 的异构体 isomer of compound 3	$C_5H_8O_2$	100	0.08
5	未鉴定 unidentified			1.05
6	当归内酯 2H-furo-(2, 3-h)-1-benzopyrane-2-one	$C_{11}H_8O_3$	186	65.62
7	未鉴定 unidentified			
8	十六碳酸 hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	9.19
9	未鉴定 unidentified			1.31
10	9, 12-十八碳二烯酸 9, 12-octadecadienoic acid	$C_{18}H_{32}O_2$	280	1.31
11	$\delta$ -(1-甲基乙基乙烯基)-当归内酯 $\delta$ -(1-methylethyl-ethenyl)-2H-furo(2, 3-h)-1-benzopyrane-2-one	$C_{14}H_{10}O_3$	226	3.94

### 参 考 文 献

- 1 单人骅, 余孟兰. 中国植物志, 第五十五卷第三分册. 北京: 科学出版社, 1992. 52.
- 2 江苏省植物研究所, 中国医学科学院药物研究所, 中国科学院昆明植物研究所. 新华本草纲要, 第一册. 上海: 上海科技出版社, 1988. 553.
- 3 Murray R D H, Mendez J, Brown S A. The natural coumarins — occurrence, chemistry and biochemistry. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons Ltd. 1982. 1.
- 4 Steck W, Mazurek M. Identification of natural coumarins by NMR spectroscopy. *Lloydia*, 1972, 35(4): 419-439.
- 5 丛浦球. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987. 154.
- 6 张涵庆, 陈桂英, 袁昌齐, 等. 杭白芷根化学成分的研究. *药学通报*, 1980, 15(9): 2-4.
- 7 陈尚齐, 张涵庆, 袁昌齐, 等. 中药川独活和浙独活中香豆素成分的研究. *药学学报*, 1982, 17(5): 391.
- 8 Pataik G K, Banaudha K K, Khan K A, et al. Spasmodic activity of angelicin: a coumarin from *Heracleum thomsoni*. *Planta Medica*, 1987, 53(6): 517-520.

(责任编辑: 宗世贤)