

短茎古当归根的化学成分*

张涵庆 袁昌齐 王年鹤

(江苏省植物研究所, 南京 210014)
中国科学院

摘要 从短茎古当归 [*Archangelica brevicaulis* (Rupr.) Rchb.] 根中分得 6 个结晶, 采用 IR、MS、NMR 等方法, 鉴定了 4 个化合物, 即甲氧基欧芹素 (蛇床子内酯, osthol, I)、欧前胡素 (imperatorin, II)、古当归素 (archangelicin, IV)、二十八烷酸 (octacosanoic acid, V)。结晶 IV 和 V 为首次从该植物中分出。古当归素为生物合成中最高阶段产物, 是本种的特征性成分。

关键词 短茎古当归; 香豆素; 化学成分

The chemical constituents of the root of *Archangelica brevicaulis* (Rupr.) Rchb.
Zhang Hanqing, Yuan Changqi, Wang Nianhe (Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014), *J. Plant Resour. & Environ.* 1999, 8(2): 22~25

Four coumarins, one fatty acid and triterpenoid were isolated from the root of *Archangelica brevicaulis* (Rupr.) Rchb. The four compounds were identified as osthol (I), imperatorin (II), archangelicin (IV), octacosanoic acid (V) by means of IR, MS, NMR, spectral evidences. The chemical data procured would afford basis information and use for the study of *A. brevicaulis* (Rupr.) Rchb.

Key words *Archangelica brevicaulis* (Rupr.) Rchb.; coumarins; chemical constituent

短茎古当归 [*Archangelica brevicaulis* (Rupr.) Rchb.] 为伞形科多年生草本。又名短茎独活, 新疆天山称水防风。生长于海拔 150 m 以上的森林河谷和潮湿的阴坡亚高山草甸, 分布于天山山区。新疆有些地区用本品的根作“独活”入药。根味辛、性温。有祛风、除湿、止痛的功能, 用于风湿性关节炎, 风寒湿痹, 腰脚冷痛, 风火牙痛等症^[1]。

近 10 多年来, 日本和我国学者在开展具有钙拮抗、抗血小板聚集等生物活性筛选中^[2-4], 注意力放在中草药中含有线型及角型香豆素的活性试验, 发现伞形科植物中吡喃香豆素有好的生理活性, 尤其对扩冠、解痉、降压等有明显作用。系统研究伞形科植物中当归属和近缘的一些伞形科种类的化学成分, 可为开发利用该科植物资源提供科学依据。

本文报道从短茎古当归根中分离提取得到的单体及化学结构的鉴定。

* 国家自然科学基金资助项目

陈桂英同志参加工作。

张涵庆: 男, 1932 年 3 月生, 研究员, 主要从事经济植物化学成分研究及开发利用。

收稿日期: 1999-03-13

1 材料与方 法

1.1 植物来源

短茎古当归根采自新疆天山地区。植物学名由袁昌齐教授鉴定。

1.2 仪器

用 Kofler 显微熔点仪测定熔点,未校正。岛津 IR-435 红外光谱仪测定红外光谱;JEOLD-300 型质谱仪测定质谱;JEOLF×90 核磁共振仪测定核磁共振谱。柱层析硅胶(100~180 目,青岛海洋化工厂生产),薄层用硅胶 G-CMC 层析板。展开系统,石油醚:乙酸乙酯(7:3),乙酸乙酯,丙酮,乙醇。

1.3 提取分离

取短茎古当归根的粗粉 2 500 g,用 95%乙醇回流提取 2 次,每次 3 h,合并提取液,减压浓缩得浓缩液,用石油醚(5×500 ml)萃取,得石油醚萃取物 184 g,装上硅胶柱(Φ5.5cm×100cm),以石油醚、乙酸乙酯、丙酮、乙醇不同比例梯度洗脱,收集各洗脱液。

石油醚得油状物(含粗结晶);石油醚:乙酸乙酯(98:2)4.82 g;石油醚:乙酸乙酯(95:5)10.55 g;石油醚:乙酸乙酯(9:1)0.5 g;石油醚:乙酸乙酯(8:2)15.57 g;石油醚:乙酸乙酯(7:3)0.4 g。乙酸乙酯:丙酮(1:1)少量,乙醇 0.05 g。

2 鉴 定

化合物 I (甲氧基欧芹素,即蛇床子内酯 osthol) 石油醚:乙酸乙酯(95:5)洗脱部分白色结晶 2.17 g,用石油醚重结晶,得白色针状结晶,mp 88℃,紫外光灯下呈兰色荧光,薄层为一斑点。此结晶溶于石油醚、乙酸乙酯、丙酮、氯仿、乙醇及甲醇等溶剂。

$IR_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 2980, 2800, 1720(>CO), 1600, 1560, 1520, 1430, 1400, 1380, 1280, 1250, 1200, 1160, 1120, 1045, 1022, 1000, 930, 880, 840, 820。

MS m/z (%): 244(100.0, M^+), 229(87.58, $M-\text{CH}_3$), 213(33.01, $M-\text{CH}_3\text{O}$), 211(10.91), 201(56.63), 189(68.37, $M-\text{C}_4\text{H}_7$), 187(31.3, $M-\text{C}_4\text{H}_9$), 186(18.94), 185(12.46), 175(16.99, 213-CO), 159(16.20, 189- CH_2O), 131(34.27, 159-CO), 115(16.24), 77(16.93), 63(11.80), 41(16.27)。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS 内标})\delta$: 1.67, 1.84(各 3H, s, $2\times\text{CH}_3$), 3.54(d, $J=7.0$ Hz, CH_2), 5.22(t, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{C}$, $J=7.0$ Hz), 6.22(d, $J=9.5$ Hz, C_3-H), 6.82(d, $J=9.5$ Hz, C_6-H), 7.28(d, $J=9.5$ Hz, C_5-H), 7.60(d, $J=9.5$ Hz, C_4-H), 3.90(s, C_7-OCH_3)。

上述数据与甲氧基欧芹素对照品的薄层一致,红外光谱、质谱、核磁共振数据等与文献报道完全一致^[6-8],故确定该结晶为甲氧基欧芹素。

化合物 V (二十八烷酸 octacosanoic acid) 石油醚:乙酸乙酯(98:2)洗脱部分,白色粒状结晶,经重结晶后, mp 85~87°C (Kofler)。

$IR_{\max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$: 2980, 2970, 1720 (>CO), 1500, 1480, 1430, 1388, 1300, 1210, 1100, 860, 765, 760。

MS m/z (%): 424(0.22, M^+), 396, 368, 354, 340, 325, 311, 297, 241, 185, 129, 111, 98, 97, 83, 73, 71, 69, 60, 57, 55, 43(100.0)。

上述数据与标准品二十八烷酸红外光谱、质谱一致^[5],故鉴定为二十八烷酸。

化合物 IV (古当归素 archangelicin) 石油醚:乙酸乙酯(8:2)洗脱部分 1.71 g,白色结晶。用石油醚:乙酸乙酯重结晶,得白色针状结晶 0.82 g, mp 100~103°C,此结晶能溶于石油醚、乙酸乙酯、丙酮、氯仿、乙醇及甲醇。紫外光下呈紫色荧光,薄层为一斑点。

$IR_{\max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$: 3100, 2888, 1710, (>CO), 1620, 1580, 1510(芳环 $\text{C}=\text{C}$), 1450, 1370, 1260, 1220, 1130, 1110, 1080, 1050, 1020, 970, 920, 760。

MS m/z (%): 426(M^+)未显现。386.0(5.72), 327(0.2), 326(0.87), 311.1, 303, 286, 261, 244, 243, 229, 228, 227, 226, 201, 191, 183, 83(100.0), 55, 43。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS 内标})\delta$: 1.67, 1.75(各 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 5.25($-\text{CH}=\text{C}$, Hb), 7.0($J=4.0$ Hz, H—a), 6.25(d, $J=9.5$ Hz, H—3), 7.62(d, $J=9.5$ Hz, H—4), 7.39(d, $J=9.5$ Hz, H—5), 6.82(d, $J=9.5$ Hz, H—6)。

$^{13}\text{C-NMR}$: 168.0, 163.7, 160.0, 154.0, 143.2, 137.0, 131.3, 116.7, 113.3, 112.7, 107.5, 88.8, 80.7, 78.4, 77.0, 75.6, 68.6, 27.2, 24.9, 22.5, 22.3, 20.8, 14.2, 11.8。

上述数据与文献报道的古当归素一致^[7],故确定 IV 为古当归素。

化合物 III (洛马亭衍生物 lomatin derivate) 石油醚:乙酸乙酯(9:1)洗脱部分,用石油醚重结晶,得白色针状结晶 100 mg, mp 110°C,此结晶溶于石油醚、乙酸乙酯、氯仿、丙酮、乙醇等有机溶剂,薄层为一斑点,紫外光下呈紫色斑点。

MS m/z (%): 328(5.87, M^+), 228(37.53), 213(100.0), 187(59.5), 185(7.28), 159(2.91), 146(0.65), 119(0.64), 83(23.19), 77(4.02), 56(27.94), 55(34.68)。质谱数据与洛马亭衍生物相似^[11],故暂命名为洛马亭衍生物。

化合物 II (欧前胡素 imperatorin) 石油醚:乙酸乙酯(8:2)洗脱部分 0.5 g。白色结晶, mp 100~101°C。紫外光下呈淡黄色。能溶于石油醚、乙醚、丙酮、氯仿、乙醇等溶剂。与标准品欧前胡素对照薄层为一斑点。

$IR_{\max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$: 3200~2988, 1720 (>CO), 1620, 1580, 1492(芳环 $\text{C}=\text{C}$), 1492, 1480, 1400, 1360, 1341, 1320, 1080, 1022, 1100, 930, 905, 890(呋喃), 840, 782, 762。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS 内标})\delta$: 4.92($-\text{OCH}_2$, d, $J=8$ Hz), 1.72($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 5.60(t, $-\text{CH}=\text{C}$, $J=7$ Hz), 6.34(d, $J=9.5$ Hz, H—3), 7.70(d, $J=9.5$ Hz, H—4), 7.30

(s, H-8), 7.67(d, J=2 Hz (b)), 6.80(d, J=2 Hz, (a))。红外光谱、氢谱与文献[9]完全一致,故确定为欧前胡素。

化合物 VI (三萜或甾醇) 丙酮:乙酸乙酯(1:1)洗脱部分 0.12 g,白色结晶,用丙酮重结晶,mp 290℃。此结晶溶于丙酮、乙醇、甲醇等溶剂,L.B.反应阳性。

$IR_{\max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$: 3400(OH), 2900(CH), 1640(>CH=CH<), 1480(CH₂), 1380(CH₃), 1160, 1040, 1010(OH)。

因量少,未进一步鉴定。

3 小 结

从短茎古当归根中分离得 6 个结晶,鉴定了 4 个化合物,即甲氧基欧芹素(蛇床子内酯,osthol, I)、欧前胡素(imperatorin, II)、古当归素(archangelicin, IV)、二十八烷酸(V)。结晶 IV 和 V 为首次分离。

短茎古当归含有 3 种类型的香豆素,其中有简单香豆素甲氧基欧芹素(I)、呋喃香豆素欧前胡素(II)及古当归素(IV),它们的生物合成途径系含 7-OH 基的伞形花内酯经过生化反应获得 3 种不同类型香豆素,其中 I 和 IV 的含量较高,IV 为本种的特征性成分。

参 考 文 献

- 1 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:上海科学技术出版社,1988.
- 2 三桥 博,田中治,野副重南,等. 天然物化学. 东京:南江堂,1989. 244.
- 3 Okuyama T, Kawasaki C, Shibata S, *et al.* Effect of oriental plant drugs on platelet aggregation II. Effect of Qian-Hu coumarins on human platelet aggregation. *Planta Medica*, 1986, 52(2): 132~134.
- 4 Takata M, Okuyama T, Shibata S. Studies on coumarins of a Chinese drug "Qian-Hu" VIII. Structures of new coumarin-glycosides of "Bai-Hua Qian-Hu". *Planta Medica*, 1988, 54(4): 323~327.
- 5 Sadtler Research Laboratories. The Sadtler Standard Spectra. Standard infrared grating spectra 20951 K. Philadelphia, USA. 1971.
- 6 张涵庆,袁昌齐,陈桂英. 中药浙独活化学成分的研究. *中草药*, 1992, 23(10): 515~544.
- 7 Steck W, Mazure K M. Identification of natural coumarins by NMR spectroscopy. *Lloydia*, 1972, 35(4): 418~439.
- 8 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. 571.
- 9 张涵庆,袁昌齐,陈桂英,等. 杭白芷根化学成分的研究. *药学通报*, 1980, 15(9): 2~4.
- 10 薛怡琛,张涵庆,王年鹤,等. 大齿山芹的化学成分研究. *中国中药杂志*, 1992, 17(6): 354~356.
- 11 Shipchandler M, Soine T O. Mass spectra of lomatin and some of its derivatives. *J Pharm Sci*, 1968, 57(2): 2062~2068.

(责任编辑:许定发)