

骨缘当归的化学成分*

叶锦生 王年鹤 张涵庆 袁昌齐

(江苏省植物研究所, 南京 210014)

The chemical components of the root of *Angelica cartilaginomarginata* var. *foliata* Yuan et Shen Ye Jing-Shen, Wang Nian-He, Zhang Han-Qing and Yuan Chang-Qi (Jiangsu Institute of Botany, Nanjing 210014), *J. Plant Resour. & Environ.* 1993, 2(3): 61~62

Two fatty acids, four coumarins and one phytosterol were first isolated from the root of *Angelica cartilaginomarginata* var. *foliata* Yuan et Shen. Two fatty acids were identified as n-capric acid and lauric acid by means of GC, four coumarins were identified as bergapten, praeruptorin F, cartilaginomarginadin, pteryxin by means of PMR and one phytosterol was identified as β -sitosterol.

关键词 伞形科; 骨缘当归; 脂肪酸; 香豆素; 植物甾醇

Key words Umbelliferae; *Angelica cartilaginomarginata* var. *foliata* Yuan et Shan; fatty acid; coumarin; phytosterol

骨缘当归 *Angelica cartilaginomarginata* var. *foliata* Yuan et Shen, 别名: 山藁本、野芹菜(江苏), 仅分布于江苏和浙江。在江苏镇江等地用干燥全草作山藁本入药⁽¹⁾, 其化学成分未见报道。

样品采自江苏省句容县。将干根磨粉, 提取物经中性氧化铝层析, 根据色谱及光谱鉴定为两种脂肪酸、四种已知香豆素和一种植物甾醇即: 正葵酸(n-capric acid)、月桂酸(lauric acid)、骨缘当归素(cartilaginomarginadin)**、蝉翼素(ptyeryxin)、白花前胡素 F(praeruptorin F)、佛手柑内酯(bergapten)及 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

实 验 部 分

Kofler 显微熔点测定仪; 未校正, 岛津 IR-27G 型红外光谱仪, JEOLD 300型质谱仪, Varian XL-300核磁共振仪, GC-5A 型气相色谱仪。

1. 提取分离 取生药干根粉4 400 g, 以石油醚(60~90°C)热提, 得浸膏145 g, 以中性氧化铝(1:2)柱层析, 用石油醚及石油醚-醋酸乙酯(分别为9:1与8:2)依次洗脱。

2. 鉴定

(1) 石油醚洗脱得油状物, 薄层层析在紫外灯下呈兰色荧光点, 碘蒸气显棕色, 进行气相层析, 仪器条件: FID 鉴定器, 3 m \times 3 mm 不锈钢柱, 固定液15% DEGS, 担体 Chromosorb W, ANCMDS (60~80), 载气为氮气, 流速40 ml/min, 氢气流速50 ml/min, 空气流速600 ml/min, 汽化室温度250°C, 柱温180°C, 灵敏度10³ \times 8, C-R 6A 数据处理机计算结果。由气相色谱结果可知该油状物为正葵酸(n-capric acid)与月桂酸(Lauric acid)的混合物, 其保留时间分别为2.62 min 和3.37 min, 含量分别为59.81%和40.18%。

(2) 石油醚:醋酸乙酯(9:1)洗脱得佛手柑内酯 bergapten 和 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

收稿日期 1992-12-25

* 国家自然科学基金资助课题

** 与日本大阪药科大学小泽贡先生等从 *Angelica shikiotiana* 分到的 YN-1 为同一化合物

a 佛手柑内酯: 薄层层析(1% CMC 硅胶 G 板), 在紫外灯下呈黄绿色荧光, 与标准品 R_f 值相同。展开为石油醚: 醋酸乙酯(1:1), 显色剂为碘蒸气, 显淡黄色。 $^1\text{H NMR}$ δ ppm: 8.15(1H, d, $J=10\text{Hz}$, $C_4\text{-H}$), 7.59(1H, d, $J=2\text{Hz}$, $C_2\text{-H}$), 7.14(1H, d, $C_8\text{-H}$), 7.00(1H, d, $J=2\text{Hz}$, $C_3\text{-H}$), 6.26(1H, d, $J=10\text{Hz}$, $C_5\text{-H}$), 4.26(3H, s, $C_5\text{-OCH}_3$) 与文献值一致^[2]。

b β -谷甾醇: 薄层层析与标准品 R_f 值相同, 1% CMC 硅胶 G 板, 展开剂为氯仿: 丙酮(8:2), 显色剂为 3% 磷钼酸乙醇液, 显色后呈兰绿色斑点。

(3) 石油醚: 醋酸乙酯(8:2)洗脱:

a 白花前胡素 F: 白色针晶, 熔点 $130^\circ\sim 131^\circ\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400($-\text{OH}$), 2950($\text{C}-\text{H}$), 1710(α -吡喃和内酯), 1650, 1610, 1490(芳环 $\text{C}=\text{C}$), 1410, 1360, 1300, 1230(芳醚), 1150, 1120, 1060, 1020, 1000, 940, 880, 840(四取代苯)。MS m/z : (M^+ 344), 244, 229(基峰), 213, 201, 191, 162, 84。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 6.25(d, $J=9.6\text{Hz}$, 3H), 7.64(d, $J=9.6\text{Hz}$, 4-H), 7.33(d, $J=8.0\text{Hz}$, 5H), 6.80(d, $J=8.0\text{Hz}$, 6-H), 1.41, 1.51($2'$ -双甲基), 5.06(d, $J=3.6\text{Hz}$, 3'-H), 5.27(d, $J=3.6\text{Hz}$, 4'-H), 3.62($-\text{OH}$), 重水交换羟基峰消失。1.84(3H, s, 当归酰基中的甲基), 1.94(3H, s, 当归酰基中的甲基), 6.05~6.12(m, 当归酰基中的烯 H), 与文献值一致^[3]。故其结构为 3'-当归酰基-4'-羟基-3', 4'-反式-凯尔酮(3'-angeloyl-4'-hydroxyl-trans-khellactone)。

b 骨缘当归素: 薄层层析(1% CMC 硅胶 G 板紫外灯下呈兰紫色荧光, 碘蒸气显深棕色。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 1.38[3H, d, $J=5.4\text{Hz}$, $-\text{CH}(\text{O}-)\text{-CH}_3$], 1.44, 1.48[3H \times 2, s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$], 1.58[3H, s, $-\text{C}(\text{O}-)\text{-CH}_3$], 2.14[3H, s, $-\text{OCOCH}_3$], 3.08[1H, q, $J=5.4\text{Hz}$, $>\text{CH}(\text{O}-)\text{-CH}_3$], 5.41, 6.58[1H \times 2, d, $J=5.0\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}$], 6.27, 7.64, [1H \times 2, d, $J=9.5\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$], 6.84, 7.35[1H \times 2, d, $J=8.5\text{Hz}$, 芳氢]与文献值一致^[4], 据文献^[5], 在凯尔酮内酯化合物(Khellactone ester)中, 一般说来, $J_{3',4'}=2.2\sim 3\text{Hz}$ 为反式, 4.1~5 Hz 为顺式, 据骨缘当归素的 $^1\text{H NMR}$ $J_{3',4'}=5\text{Hz}$, 故为顺式体。其结构应为 3'-环氧当归酰氧-4'-乙酰氧-3', 4'-顺式-二氢邪菴素(3'-epoxyangeloyloxy-4'-acetoxy-3', 4'-cis-dihydrosesclin)。

c 蝉翼素: 薄层层析(1% CMC 硅胶 G 板), 紫外灯下呈深兰紫荧光, 碘蒸气显深棕色。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 1.44, 1.46(s, 2'-2 \times CH₃), 1.86, 1.98(d, $J=4.9\text{Hz}$, 当归酰基中 2 \times CH₃), 6.02(qq, $J=1.5\text{Hz}$, 当归酰基中的 1H), 2.09(s, 乙酰基中的 CH₃), 5.34(d, $J=5\text{Hz}$, 3'-H), 6.63(d, $J=4.8\text{Hz}$, 4'-H), 6.20(d, $J=5.5\text{Hz}$, 3H), 7.58(d, $J=9.6\text{Hz}$, 4-H), 7.36(d, $J=6.9\text{Hz}$, 5-H), 6.79(d, $J=8.7\text{Hz}$, 6-H), 与文献值一致^[6]。故其结构应为 3'-乙酰氧-4'-当归酰氧-3', 4'-顺式-二氢邪菴素(3'-acetox-4'-angeloyloxy-3', 4'-cis-dihydrosesclin)。

本工作曾得到日本大阪药科大学 Mitsugi Kozawa 教授的指导和帮助并代为测定核磁共振图谱, 红外光谱为本所技术室王翔燕同志测定。质谱由江苏省理化测试中心纪江同志测定。在此表示感谢!

参 考 文 献

- 1 南京药学院等, 1965: 江苏药材志, 江苏人民出版社, 南京, 375页。
- 2 孙汉董, 林中文, 钮芳娣, 1980: 云南植物研究 2(2): 224~227。
- 3 叶锦生, 张涵庆, 袁昌齐, 1982: 南京中山植物园研究论文集, 江苏科学技术出版社, 南京, 102~105页。
- 4 Kimura Y, H Okuda, K Baba *et al.* 1987: *Planta Medica* 53(6): 521~525。
- 5 Gonzalez A G, 1979: *Phytochem.* 18: 1021。
- 6 Setek W, M Mazurek, 1972: *LLOYDIA* 35(4): 419~439。

(责任编辑: 管晓春)