

$\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3 420 (br. 缔合 OH), 2 934 (S CH₂, CH₂), 1 030-1 055 (br. 多 OH), 980. 920 < 900. 870 (25R 螺甾烷)。FAB-MS m/z 739 (MH⁺, 25%), 577 (MH⁺ - glc, 15%), 413 (MH⁺ - 2glc, 12%), 397 (MH⁺ - 2glc - OH, 17%), 145 (glc - H₂O, 6%)。

次生苷II的酸水解: 苷II 40 mg, 用 1 mol/L HCl乙醇溶液如前法酸水解, 得苷元 17.6 mg。如前法以薄层及 IR光谱与薯蓣皂苷元对照品比较, 完全一致。水解去醇后如前法处理, 硅胶 H板 (展开剂⑥, 显色剂④) 只检出葡萄糖 (与 D-葡萄糖对照品平行比较)。

次生苷II的部分水解: 苷II 30 mg, 用 0.5 mol/L HCl 50% 乙醇溶液 30 mL 热回流水解 10 min, 用 2倍量冰水稀释, 析出白色沉淀, 滤取沉淀, 用硅胶 H TLC检查 (展开剂②, 显色剂①) 检出 1个次生苷, 其 R_f值和次生苷I 完全一致, 表明苷II的次生苷为次生苷I。

皂苷 A: 白色粉末状结晶 (甲醇-丙酮), mp 208 °C ~ 211 °C, $[\alpha]_D^{20}$ - 67.42° (c, 0.5636, MeOH)。元素分析 C₄₅H₇₂O₁₇ · H₂O, 计算值 (%): C 59.86, H 8.20; 实验值 (%): C 59.94, H 8.32 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3 400 (br. 缔合 OH), 2 933, 2 904, 2 848 (S CH₂, CH₂), 1 635 (苷元双键) 1 452, 1 379, 1 305, 1 259, 1 049 (S. 多 OH), 893 (25R 螺甾烷)。FAB-MS m/z 885 (MH⁺ 80%), 738 (MH⁺ - 147, 5%), 723 (M-

末端 rha, 10%), 577 (MH⁺ - rha - glc, 15%), 559 (MH⁺ - rha - glc - H₂O, 17%), 413 (diosgenin- 1, 7%), 397 (diosgenin- OH, 18%), 147 (rha- OH, 末端糖, 6%)。

皂苷 A的酸水解: 皂苷 A 50 mg, 用 1 mol/L HCl 50% 乙醇溶液 40 mL 回流水解 1 h, 用 2倍量冰水稀释, 滤取沉淀, 干燥后用无水乙醇结晶, 得苷元 19 mg, mp 202 °C, 硅胶 H板检查 (展开剂④, 显色剂②) 为单一斑点, 与薯蓣皂苷元对照品 R_f值一致, 且 IR谱完全重叠。水解液如前法处理后, 用硅胶 H板 (展开剂⑥) 检查, 苯胺-邻苯二甲酸喷雾显色检出葡萄糖与鼠李糖 (与 D-葡萄糖和 L-鼠李糖对照品比较)。

皂苷 A的乙酰化, 取皂苷 A 60 mg, 如前法乙酰化。产物经硅胶 H干柱 (50 cm × 2 cm) 层析, 展开剂⑤ 洗脱。展开完全后切下主要成分色带, 甲醇洗脱, 乙醚结晶。得白色粉末结晶 41.4 mg。硅胶 H薄层层析 (展开剂⑤, 显色剂③) 呈单一斑点, 红外光谱显示羟基吸收消失, 电子轰击质谱 (EI): m/z 273 (末端鼠李糖三乙酸酯)。

致谢: ¹³C NMR, DEPT及 FAB-MS谱由军事医学科学院仪器中心代测, IR谱由本所仪器室代做。

References

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol I.
- [2] Xu R S. *Chemistry of Natural Product* (天然产物化学) [M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [3] Breitmaier E. *Atlas of Carbon-13 NMR Data* [M]. USA: Heyolen and Son Ltd, 1979.

福参的苷类成分

孙 视^{1,2}, 石赞蓉¹, 孔令义^{1*}, 张涵庆², 贺善安^{2*}

(1. 江苏省·中国科学院植物研究所, 江苏 南京 210014; 2. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

摘要: 目的 从福参 *Angelica morii* 提取分离活性成分。方法 采用乙醇提取, 溶剂萃取, 大孔树脂、聚酰胺、硅胶柱层析, LH-20 重结晶等纯化, 对福参饮片进行系统提取分离; 运用波谱学方法及理化常数对照进行结构鉴定。结果 从正丁醇和水部分分离到 6个苷类化合物, 分别为升麻素苷 (*prim-O-glucosylcimifugin*, I)、紫花前胡苷 (*marmesinin*, II)、芹菜素 7-O-β-D-葡萄糖苷 (*apigenin 7-O-β-D-glucoside*, III)、木犀草素 7-O-β-D-葡萄糖苷 (*luteolin 7-O-β-D-glucoside*, IV)、umbeliferone 7-apiosylglucoside (V) 和胡萝卜苷 (*daucosterol*, VI)。结论 6个化合物均为首次从该植物中分得; 化合物 III 首次从当归属中分得。

关键词: 福参; 苷类; 当归属

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)08-0682-03

* 收稿日期: 2002-10-29

作者简介: 孙 视 (1967-) 男, 山西灵丘人, 江苏省中国科学院植物研究所副研究员, 中国药科大学博士生, 主要从事天然产物化学及药用植物生理学研究。Tel (025) 4347081 Fax: (025) 4347050 E-mail: sunshih31@sohu.com

* 通讯作者 Tel (025) 5391289

Glycosides from root of *Angelica morii*SUN Shi^{1,2}, SHI Yun-rong¹, KONG Ling-yi¹, ZHANG Han-qing², HE Shan-an²

(1. Institute of Botany, Jiangsu Province & C.A.S, Nanjing 210014, China; 2. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

Abstract Object To isolate the bioactive constituents from the root of *Angelica morii* Hayata. **Methods** The constituents were extracted with 95% alcohol, isolated via column macroporous resin, polyamide, silica gel, and purified by LH-20 and recrystallization. The structures were elucidated by means of physico-chemical data and UV, IR, ¹HNM R, and ¹³CNM R. **Results** Six glycosides were isolated as *prim-O*-glucosylcimifugin (I), marmesinin (II), apigenin 7-*O*-β-D-glucoside (III), luteolin 7-*O*-β-D-glucoside (IV), umbeliferone 7-*O*-β-D-glucoside (V), and daucosterol (VI). **Conclusion** All the above compounds are found in the species and compound III is found in the plants of *Angelica* L. for the first time.

Key words the root of *Angelica morii* Hayata; glycosides; *Angelica* L.

福参为伞形科当归属植物福参 *Angelica morii* Hayata 的根,为福建地方用药^[1]。台湾民间用叶入药称之为“山独活”^[2]。本品味辛、微甘,性温,《药性考》载:福参出闽浙,颇似人参,而性味辛热,虚寒病宜之。具有补中益气的功能,用于脾虚泄泻,虚寒咳嗽等症。福州地区曾以本品作“党参”配方使用。1974年日本学者曾对福参的化学成分进行了初步研究^[3],在根的乙醚浸提液里分离得到补骨脂素 (psoralen)、佛手柑内酯 (pergaptene)、伞形花内酯 (umbelliferone)、对香豆酸 (*p*-coumaric acid) 以及 2 个凯林内酯类香豆素 pteryxin 等。为了正确评价福参这一地方习用中药资源,为其合理利用提供必要的理论依据,以及寻找新的活性成分,作者对福参药用部位之一的根进行了系统的提取分离,在对石油醚部分分离的基础上^[4],对大极性部位进行了分离纯化,对得到的苷类化合物进行了结构鉴定。

1 材料、仪器及试剂

X4型双目镜显微熔点仪 (温度计未校正); Nicolt Impact-410型红外分光光度计 (KBr压片); Shimadzu UV-2501 PC型分光光度计; Bruker ACF-300, 400型核磁共振波谱仪 (TMS内标); Perkin-Elmer 241 Me旋光测定仪。

所用试剂均为分析纯,由南京化学试剂厂和上海化学试剂总厂提供;柱层析硅胶 (100~200目和 200~300目)和薄层用硅胶 GF₂₅₄为青岛海洋化工厂产品;柱层析聚酰胺 (100~200目)和聚酰胺膜分别为浙江台州四青化材料厂和浙江黄岩化学试验厂产品;大孔树脂 D101为天津农药厂产品; LH-20为 Pharmacia公司产品。

福参饮片购于福州药材公司,由福建药物研究

所李良官药师鉴定为福参 *A. morii* Hayata

2 提取和分离

福参饮片 19 kg, 95% 工业乙醇回流提取 3 次, 提取液合并减压浓缩, 浸膏加适量水, 分别用石油醚-乙酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇部分大孔树脂柱冲洗, 30% 乙醇部分与水相合并, 聚酰胺柱、硅胶柱反复洗脱, LH-20纯化, 得苷类化合物 I ~ VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 浅黄色块状晶体, mp 132 °C ~ 133 °C (CHCl₃-CH₃OH), [α]_D²⁰ + 6.3° (c, 1.0, CH₃OH), 紫外灯下显暗紫色荧光, UV 和 IR 显示色原酮的特征吸收。该化合物的理化数据和波谱数据与文献报道的升麻素苷数据一致^[5], 故确定化合物 I 为升麻素苷 (*prim-O*-glucosylcimifugin)。

化合物 II: 白色粉末, mp 255 °C ~ 257 °C (CHCl₃-CH₃OH), [α]_D²⁰ + 6.3° (c, 1.0, CH₃OH), 紫外灯下显兰色荧光, Molish 反应阳性, UV 和 IR 显示香豆素苷类化合物的特征吸收。该化合物的理化数据和波谱数据与文献紫花前胡苷数据一致^[6,7], 所以确定化合物 II 为紫花前胡苷 (marmesinin)。

化合物 III: 黄色结晶性粉末, mp 227 °C ~ 229 °C (CH₃OH), UV 在 268 和 332 nm 处有两个强度相当的吸收峰。IR 出现 3 419 cm⁻¹ 的羟基吸收峰, 1 659 cm⁻¹ 的羰基吸收峰, 1 608, 1 589 cm⁻¹ 的苯环吸收峰, 1 075 cm⁻¹ 苷键吸收峰, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性, AlCl₃ 反应显黄色, Molish 反应呈阳性, 提示该化合物为黄酮类化合物。¹HNM R 中 δ 6.42 (1H, d, J = 2.1 Hz), 6.81 (1H, d, J = 2.1 Hz) 为 A 环质子信号, 其偶合常数表明为间位偶合; δ 6.86 (1H, s) 为 3-H 信号; δ 6.92 (2H, d,

$J = 8.8 \text{ Hz}$), $7.94(2\text{H, d, } J = 8.8 \text{ Hz})$ 为 B 环质子信号, 其偶合常数表明 B 环为 1, 4-二取代形式; $\delta 10.38(1\text{H, s}), 12.95(1\text{H, s})$ 为酚羟基信号, 其中 $\delta 12.96$ 为 5 羟基氢信号。 $\delta 5.05(1\text{H, d, } J = 7.1 \text{ Hz})$ 为糖上端基质子信号。 $^{13}\text{C NMR}$ 谱中 $\delta 100.4, 77.6, 76.9, 73.7, 70.0, 61.1$ 的糖碳信号与文献中 $\beta\text{-D}$ 葡萄糖甲苷中葡萄糖的信号一致。 根据上述推断, 化合物 III 可能为一个芹菜素葡萄糖苷类化合物, 与文献报道的芹菜素 $7\text{-O}\beta\text{-D}$ 葡萄糖苷光谱数据一致^[8,9]。 因此确定化合物 III 为芹菜素 $7\text{-O}\beta\text{-D}$ 葡萄糖苷。

化合物 IV: 黄色结晶性粉末, mp $256^\circ\text{C} \sim 258^\circ\text{C}$ (CH_3OH)。 UV 在 255 和 349 nm 处有两个强度相当的吸收峰。 IR 出现 $3484, 3449 \text{ cm}^{-1}$ 的羟基吸收峰, 1659 cm^{-1} 的羰基吸收峰, $1608, 1589 \text{ cm}^{-1}$ 的苯环吸收峰, 1078 cm^{-1} 的苷键吸收峰。 盐酸-镁粉反应呈阳性, FeCl_3 反应呈阳性, AlCl_3 反应显黄色, Molish 反应呈阳性, 提示该化合物为黄酮苷类化合物。 $^1\text{H NMR}$ 中 $\delta 6.42(1\text{H, d, } J = 2.1 \text{ Hz}), 6.77(1\text{H, d, } J = 2.2 \text{ Hz})$ 为 A 环质子信号, 其偶合常数表明为间位偶合; $\delta 6.73(1\text{H, s})$ 为 3-H 信号; $\delta 6.88(2\text{H, d, } J = 8.3 \text{ Hz}), 7.42(1\text{H, dd, } J = 8.3, 2.2 \text{ Hz}), 7.40(1\text{H, d, } J = 2.2 \text{ Hz})$ 为 B 环质子信号, 其偶合常数表明 B 环为 1, 2, 4-三取代形式。 $\delta 5.06(1\text{H, d, } J = 7.2 \text{ Hz})$ 为糖上端基质子信号。 $^{13}\text{C NMR}$ 谱中 $\delta 100.0, 77.6, 76.8, 73.6, 70.0, 61.1$ 的糖碳信号与文献中 $\beta\text{-D}$ 葡萄糖甲苷中葡萄糖的信号一致。 根据上述推断, 化合物 IV 可能为一个木犀草素葡萄糖苷类化合物, 与文献报道的木犀草素 $7\text{-O}\beta\text{-D}$ 葡萄糖苷比较, 光谱数据一致^[8,9], 因此确定化合物 IV 为木犀草素 $7\text{-O}\beta\text{-D}$ 葡萄糖苷。

化合物 I ~ IV 的 $^{13}\text{C NMR}$ 数据见表 1

化合物 V: 白色无定型粉末, mp $140^\circ\text{C} \sim 141^\circ\text{C}$ (CH_3OH), 紫外灯下蓝色荧光。 UV 和 IR 均显示香豆素类化合物的特征吸收峰。 化合物的理化常数和光谱数据与文献中的 umbeliferone 7- α -piosylglucoside 的数据一致^[10], 故鉴定化合物 V 为 umbeliferone 7- α -piosylglucoside

化合物 VI: 白色结晶 ($\text{MeOH} \rightarrow \text{EtO}$), mp $> 300^\circ\text{C}$; 与胡萝卜苷标准品对照, 进行 TLC 鉴定, Rf 值相同; 混合熔点不下降, 鉴定此化合物为胡萝卜苷。

表 1 化合物 I ~ IV 的 $^{13}\text{C NMR}$ 数据

(DMSO- d_6 , 75/100 MHz)

Table 1 $^{13}\text{C NMR}$ data of compounds I - IV

(DMSO- d_6 , 75/100 MHz)

序号	I	II	序号	III	IV
2	164.4	160.5	2	163.4	163.4
3	111.3	111.3	3	103.6	103.6
4	179.9	144.7	4	182.4	182.3
5	165.3	123.9	5	157.4	157.4
6	118.8	125.6	6	100.0	95.2
7	161.5	163.1	7	164.7	164.9
8	94.9	96.8	8	95.3	95.2
9	157.3	155.0	9	161.8	161.6
10	112.7	112.2	10	105.8	105.8
			1'	121.5	119.6
	92.9	90.1	2'	129.1	114.0
	29.0	28.8	3'	116.5	146.2
	72.5	76.8	4'	161.6	150.4
Gem-(CH ₃) ₂	25.7	23.1	5'	116.5	116.4
	25.6	21.8	6'	129.1	121.9
-OCH ₃	61.4				
2-CH ₂ -	67.8				
1''	104.4	97.3	1''	100.4	100.4
2''	75.3	73.4	2''	73.6	73.6
3''	78.5	76.5	3''	76.9	76.9
4''	71.9	70.1	4''	70.0	70.0
5''	78.3	76.9	5''	77.6	77.6
6''	62.9	60.8	6''	61.1	61.1

References

- [1] Institute of Botany, Jiangsu Province. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [M]. Voll. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1988.
- [2] Kan W S. *Manual of Medicinal Plants in Taiwan* (台湾药用植物志) [M]. Vol 3. Taipei: National Research Institute of Chinese Medicine, 1985.
- [3] Hata K, Kozawa M, Baba K, et al. Coumarins from the roots of *Angelica morii* Hayata [J]. *Chem Pharm Bull*, 1974, 22(4): 957-961.
- [4] Sun S, Liu B, Kong L Y, et al. Chemical study on *Angelica morii* Hayata [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(3): 181-183.
- [5] Sasaki H, Taguchi H, Endo T, et al. The constituents of *Ledebouriella seseloides* Wolff. I. Structures of three new chromones [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(10): 3555-3562.
- [6] Ouyama T, Takata M, Shibata S. Structures of linear furo- and simple-coumarin glycosides of *Baihua Qianhu* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(1): 64-67.
- [7] Starkowsky N A, Badran N. Ammajin, a new constituent of *Ammi majus* (L.) [J]. *J Org Chem*, 1958, 23: 1818-1820.
- [8] Beckmann S, Geiger H. Inhaltsstoffe von *metasequoia glyptostroboides* II. flavon- und flavonolglykoside [J]. *Phytochemistry*, 1968, 7: 1667-1671.
- [9] Markham K R, Ternai B, Syanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389-1397.
- [10] Satyanarayana P, Subrahmanyam P, Kasai R, et al. An apiose-containing coumarin glycoside from *Gnелиna arborea* root [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(8): 1862-1863.