

茶芎地上部位化学成分研究

魏 倩, 杨建波, 王爱国, 吉腾飞, 苏亚伦*

北京协和医学院 中国医学科学院药物研究所 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

摘要: 目的 研究藁本属植物茶芎 *Ligusticum sinense* cv. *chaxiong* 地上部位的化学成分。方法 综合采用硅胶柱色谱、反相柱色谱及制备 HPLC 色谱等方法进行分离, 利用紫外、质谱及核磁共振谱等方法鉴定化合物的结构。结果 从茶芎地上部位的 95%乙醇提取物的石油醚和二氯甲烷萃取部位分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 5-羟基正丁基苯酐 (1)、3-hydroxy-octa-1, 5-dien-7-one (2)、伞形花内酯 (3)、pumbinernoid A (4)、crocinervolide (5)、(3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastignadien-9-one (6)、洋川芎内酯 G (7)、莨菪亭 (8)、(2*Z*)-3-(3, 4-二羟基苯基)-2-丙烯醛 (9)、(3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*, 9*R*)-5, 6-epoxy-3, 9-dihydroxy-7-megastigmen (10)、吐叶醇 (11)、二氢猕猴桃内酯 (12)、7-羟基正丁基苯酐 (13)、洋川芎内酯 A (14)。结论 化合物 1~13 为首次从该植物中分离得到, 化合物 1、2、4~6 和 9~13 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1 首次作为天然产物分离得到。

关键词: 藁本属; 茶芎; 5-羟基正丁基苯酐; 伞形花内酯; 吐叶醇; 二氢猕猴桃内酯

中图分类号: R248.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)14-1980-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.14.003

Chemical constituents from aerial parts of *Ligusticum sinense* cv. *chaxiong*

WEI Qian, YANG Jian-bo, WANG Ai-guo, JI Teng-fei, SU Ya-lun

State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the aerial parts of *Ligusticum sinense* cv. *chaxiong*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, ODS column chromatography, and preparative HPLC. Their structures were determined by various of spectroscopic analyses. **Results** Fourteen compounds were isolated from the petrol ester and CH₂Cl₂ fractions of 95% ethanol extract of the aerial parts of *L. sinense* cv. *chaxiong*, and their structures were identified as 5-hydroxy-3-butylphthalide (1), 3-hydroxy-octa-1, 5-dien-7-one (2), umbelliferone (3), pumbinernoid A (4), crocinervolide (5), (3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastignadien-9-one (6), senkyunolide G (7), scopoletin (8), (2*Z*)-3-(3, 4-dihydroxyphenyl)-2-propenal (9), (3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*, 9*R*)-5, 6-epoxy-3, 9-dihydroxy-7-megastigmen (10), vomifoliol (11), dihydroactinidiolide (12), 7-hydroxy-3-butylphthalide (13), and senkyunolide A (14). **Conclusion** Compounds 1—13 are isolated from this plant for the first time, compounds 1, 2, 4—6, and 9—13 are found from the plants of genus *Ligusticum* L. for the first time, and compound 1 is a new natural product.

Key words: *Ligusticum* L.; *Ligusticum sinense* Oliv. cv. *chaxiong*; 5-hydroxy-3-butylphthalide; umbelliferone; vomifoliol; dihydroactinidiolide

茶芎 *Ligusticum sinense* Oliv. cv. *chaxiong* 系伞形科藁本属植物, 又名抚芎, 是江西特产中药材之一, 主产于江西九江地区的瑞昌、武宁、德安等县市。其根茎具有行气活血、祛风止痛之功效, 常与川芎混用^[1]。茶芎根茎的化学成分研究报道发现其根茎中的化学成分与川芎类似, 主要是苯酐类单体

及二聚体类成分^[2]。而茶芎的地上部位在当地一直被丢弃, 而且通过文献调研也未见关于其化学成分及药理活性的报道。为了充分开发利用药用资源, 从中获得结构多样性的天然产物, 本实验对茶芎的地上部位开展了化学成分研究, 从其 95%乙醇提取物的石油醚和二氯甲烷萃取部位分离得到了 14 个

收稿日期: 2014-04-24

基金项目: 国家科技重大专项: 中药新药与评价技术平台建设 (2009ZX09311-004)

作者简介: 魏 倩 (1987—), 女, 在读博士, 研究方向为天然药物化学。

*通信作者 苏亚伦, 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为抗糖尿病及脑卒中的天然药物研究。Tel: (010)63165327 E-mail: suyulun@imm.ac.cn

化合物, 分别为 5-羟基正丁基苯酐 (5-hydroxy-3-butylphthalide, **1**)、3-hydroxy-octa-1, 5-dien-7-one (**2**)、伞形花内酯 (umbelliferone, **3**)、pumbinernoid A (**4**)、crocinnervolide (**5**)、(3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastignadien-9-one (**6**)、洋川芎内酯 G (senkyunolide G, **7**)、莨菪亭 (scopoletin, **8**)、(2*Z*)-3-(3, 4-二羟基苯基)-2-丙烯醛 [(2*Z*)-3-(3, 4-dihydroxyphenyl)-2-propenal, **9**]、(3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*, 9*R*)-5, 6-epoxy-3, 9-dihydroxy-7-megastigmen-9-one (**10**)、吐叶醇 (vomifoliol, **11**)、二氢猕猴桃内酯 (dihydroactinidiolide, **12**)、7-羟基正丁基苯酐 (7-hydroxy-3-butylphthalide, **13**)、洋川芎内酯 A (senkyunolide A, **14**)。化合物 **1**~**13** 为首次从该种植物中分离得到, 化合物 **1**、**2**、**4**~**6** 和 **9**~**13** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **1** 首次作为天然产物分离得到。

1 仪器与材料

Mercury 400、Inova 500 和 SYS 600 核磁共振仪, 美国 Varian 公司; Agilent 1100 Series LC-MSD-Trap-SL 型质谱仪; EYELA N-1100 型旋转蒸发仪; 柱色谱和薄层色谱用硅胶均系青岛海洋化工厂生产; 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 薄层预制板系烟台化学工业研究所产品; 分析用 HPLC 色谱柱为 Diamonsil C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 制备用 HPLC 色谱柱为 YMC-pack ODS-A 色谱柱 (250 mm×20 mm, 5 μm); 所用试剂均为分析纯, 系北京化工厂生产; 色谱级甲醇购自百灵威化学技术有限公司。

茶芎地上部位于 2011 年 6 月采于江西省德安县, 经中国医学科学院药物研究所马林研究员鉴定为茶芎 *Ligusticum sinense* Oliv. cv. *chaxiong*, 标本 (No. ID-5-2437) 存放于中国医学科学院药物研究所植物标本室。

2 提取与分离

干燥的茶芎地上部位约 70 kg, 经粉碎后用 95% 乙醇加热回流 3 次, 每次 3 h, 提取液减压回收溶剂得浸膏 4.6 kg, 以水混悬, 依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 分别得到石油醚部位 (2.5 kg)、二氯甲烷部位 (120 g)、醋酸乙酯部位 (250 g)、正丁醇部位 (1.5 kg)。其中二氯甲烷部位用硅胶柱色谱粗分 (二氯甲烷-丙酮), 得到 6 个组分 (CC-1~CC-6)。

CC-1 (25 g) 经硅胶色谱柱分离并合并相同流分, 得到 8 个组分 (CC-1-1~CC-1-8)。CC-1-2 经反相减压柱色谱除去色素后经硅胶 H 柱色谱 (石油

醚-乙醚) 得到化合物 **1** (8 mg); CC-1-4 经硅胶柱色谱, 合并相似组分得到 8 个组分。组分 CC-1-4-1 (3.0 g) 经反相柱色谱分为 12 个流分 (CC-1-4-1-1~CC-1-4-1-12), 其中流分 CC-1-4-1-2 经薄层制备 (石油醚-乙醚) 得到化合物 **2** (23 mg); 流分 CC-1-4-1-3 经硅胶 H 柱色谱 (石油醚-丙酮) 得到化合物 **3** (10 mg) 和 **4** (5 mg); 流分 CC-1-4-1-6 经硅胶 H 柱色谱 (氯仿-丙酮) 得到化合物 **5** (3 mg); 流分 CC-1-4-1-11 经硅胶 H 柱色谱 (氯仿-丙酮) 及高效液相制备色谱 (45% CH₃OH-H₂O) 得到化合物 **6** (29 min, 3 mg) 和 **7** (100 min, 20 mg)。流分 CC-1-7 及 CC-1-8 中析出大量白色结晶, 用石油醚-醋酸乙酯重结晶得到化合物 **8** (1.0 g)。CC-3 和 CC-4 合并后经反复硅胶柱色谱得到化合物 **9** (23 mg)。CC-5 经硅胶 H 柱色谱 (氯仿-甲醇) 得到化合物 **10** (6 mg) 和 **11** (6 mg)。石油醚萃取部位 (2.5 kg) 经硅胶减压柱色谱、反相减压柱色谱及高效液相制备色谱等得到化合物 **12** (100 mg)、**13** (30 mg) 和 **14** (8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 207.0 $[M+H]^+$, 204.9 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 206。结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 可推测其分子式为 C₁₂H₁₄O₂。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.41 (1H, dd, J = 7.2, 4.0 Hz, H-3), 6.89 (1H, brs, H-4), 7.03 (1H, dd, J = 6.4, 1.2 Hz, H-6), 7.74 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7), 2.01 (1H, m, H-8a), 1.74 (1H, m, H-8b), 1.45 (2H, m, H-9), 1.39 (2H, m, H-10), 0.89 (3H, t, J = 6.0 Hz, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 171.6 (C-1), 81.2 (C-3), 127.5 (C-3a), 108.1 (C-4), 162.4 (C-5), 117.6 (C-6), 117.5 (C-7), 210.4 (C-7a), 34.3 (C-8), 26.7 (C-9), 22.4 (C-10), 13.8 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为 5-羟基正丁基苯酐。

化合物 **2**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 152.9 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 154。结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 可推测其分子式为 C₉H₁₄O₂。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.23 (1H, d, J = 17.2 Hz, H-1a), 5.09 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-1b), 5.92 (1H, dd, J = 17.2, 10.8 Hz, H-2), 2.44 (2H, d, J = 7.6 Hz, H-4), 6.79 (1H, m, H-5), 6.08 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-6), 2.25 (3H, s, H-8), 1.30 (3H, s, H-9); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 113.0 (C-1), 144.8 (C-2), 72.8 (C-3), 45.5 (C-4), 141.9 (C-5), 134.5 (C-6), 199.0 (C-7), 27.2 (C-8), 28.0 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物

2 为 3-hydroxy-octa-1, 5-dien-7-one。

化合物 **3**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 185.0 $[M+Na]^+$, 160.8 $[M-H]^-$, 提示相对分子质量为 162。结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 可推测其分子式为 $C_9H_6O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OCD_3) δ : 6.16 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 7.86 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.51 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.75 (1H, s, H-8)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为伞形花内酯。

化合物 **4**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 219.0 $[M+Na]^+$, 415.2 $[2M+Na]^+$, 提示相对分子质量为 206。结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 可推测其分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.97 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-1a), 1.52 (1H, dd, $J = 14.4, 3.2$ Hz, H-1b), 4.32 (1H, brs, H-2), 2.46 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-3a), 1.75 (1H, dd, $J = 14.4, 3.2$ Hz, H-3b), 5.68 (1H, s, H-6), 1.46 (3H, s, H-9), 1.26 (1H, s, H-10), 1.77 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 47.4 (C-1), 66.7 (C-2), 45.6 (C-3), 86.8 (C-4), 182.6 (C-5), 112.8 (C-6), 171.9 (C-7), 35.9 (C-8), 26.5 (C-9), 30.6 (C-10), 27.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 pumbinernoid A。

化合物 **5**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 221.1 $[M+H]^+$, 233.0 $[M+Na]^+$, 提示相对分子质量为 210。结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 可推测其分子式为 $C_{12}H_{18}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.19 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-1a), 5.06 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-1b), 5.90 (1H, dd, $J = 17.2, 10.8$ Hz, H-2), 2.31 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-4), 5.70 (1H, m, H-5), 5.60 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-6), 2.16 (1H, m, H-8a), 2.06 (1H, m, H-8b), 2.54 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-9), 1.20 (3H, s, H-11), 1.50 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 112.3 (C-1), 144.4 (C-2), 72.6 (C-3), 44.9 (C-4), 125.0 (C-5), 136.1 (C-6), 85.1 (C-7), 34.2 (C-8), 28.9 (C-9), 176.5 (C-10), 27.5 (C-11), 26.7 (C-12)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 crocinervolide。

化合物 **6**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z : 208 $[M]^+$, 提示相对分子质量为 208。结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 可推测其分子式为 $C_{13}H_{20}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.84 (1H, m, H-2a), 1.39 (1H, m, H-2b), 4.26 (1H, brs, H-3), 5.63 (1H, brs, H-4), 2.50 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-6), 6.54 (1H, dd, $J = 15.8, 9.9$ Hz, H-7), 6.10 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 2.26 (3H, s, H-10), 0.97 (3H, s, H-11), 0.88 (3H, s, H-12), 1.63 (3H, s,

H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 33.9 (C-1), 43.8 (C-2), 65.5 (C-3), 125.4 (C-4), 135.5 (C-5), 54.3 (C-6), 147.1 (C-7), 133.6 (C-8), 198.0 (C-9), 27.0 (C-10), 27.1 (C-11), 22.4 (C-12), 29.0 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为 (3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one。

化合物 **7**: 淡黄色油状物; HR-ESI-MS m/z : 231.099 1 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{12}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.46 (2H, m, H-4), 2.46 (2H, m, H-5), 5.95 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-6), 6.16 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-7), 1.92 (2H, m, H-8), 1.27 (2H, m, H-9), 1.27 (2H, m, H-10), 0.88 (3H, t, $J = 9.6$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 169.3 (C-1), 116.3 (C-3), 158.6 (C-3a), 22.5 (C-4), 19.3 (C-5), 130.0 (C-6), 116.9 (C-7), 125.9 (C-7a), 35.9 (C-8), 22.4 (C-9), 25.1 (C-10), 13.8 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为洋川芎内酯 G。

化合物 **8**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 193.0 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.18 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3), 7.84 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 6.80 (1H, s, H-5), 7.20 (1H, s, H-8), 3.91 (3H, s, $-OCH_3$), 8.72 (1H, brs, $-OH$)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为菝葜亭。

化合物 **9**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 199.8 $[M+Cl]^-$, 提示相对分子质量为 164。结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 可推测其分子式为 $C_9H_8O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.42 (1H, s, H-2'), 6.40 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.05 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.01 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2), 6.95 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3), 8.83 (1H, brs, $-CHO$); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 190.2 (C-1), 130.1 (C-2), 115.3 (C-3), 115.4 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.5 (C-3'), 151.4 (C-4'), 114.3 (C-5'), 124.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 (2*Z*)-3-(3, 4-二羟基苯基)-2-丙烯醛。

化合物 **10**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 227.1 $[M+H]^+$, 487.3 $[2M+Cl]^-$, 提示相对分子质量为 226。结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 可推测其分子式为 $C_{13}H_{22}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.60 (1H, m, H-2a), 1.37 (1H, m, H-2b), 3.89 (1H, m, H-3), 2.36 (1H, dd, $J = 14.0, 4.4$ Hz, H-4a), 1.60 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-4b), 5.90 (1H, d, $J = 15.2$ Hz, H-7), 5.76 (1H, dd, $J = 15.2, 6.0$ Hz, H-8), 4.38 (1H, m, H-9), 1.28 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-10), 1.12 (3H, s, H-11), 0.97

(3H, s, H-12), 1.19 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 34.9 (C-1), 40.8 (C-2), 64.2 (C-3), 40.7 (C-4), 66.3 (C-5), 69.5 (C-6), 124.9 (C-7), 137.8 (C-8), 68.2 (C-9), 23.6 (C-10), 29.5 (C-11), 24.7 (C-12), 19.8 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 (3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*, 9*R*)-5, 6-epoxy-3, 9-dihydroxy-7-megastigmenone。

化合物 **11**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 225.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 223.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 提示相对分子质量为 224。结合 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 可推测其分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.45 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-3a), 1.37 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-3b), 5.90 (1H, m, H-5), 5.81 (1H, m, H-7), 5.84 (1H, m, H-8), 4.41 (1H, m, H-9), 1.29 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.01 (3H, s, H-11), 1.08 (3H, s, H-12), 1.89 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 79.0 (C-1), 41.2 (C-2), 49.7 (C-3), 197.9 (C-4), 126.9 (C-5), 162.6 (C-6), 129.0 (C-7), 135.7 (C-8), 68.1 (C-9), 23.7 (C-10), 24.0 (C-11), 23.0 (C-12), 18.8 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为吐叶醇。

化合物 **12**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 205.0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 提示相对分子质量为 206。结合 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 可推测其分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 5.63 (1H, s, H-3), 1.54 (2H, m, H-5), 1.72 (2H, m, H-6), 2.24 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7a), 1.74 (1H, m, H-7b), 1.27 (3H, s, H-8), 1.25 (3H, s, H-9), 1.60 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 182.4 (C-2), 112.3 (C-3), 172.0 (C-3a), 36.4 (C-4), 40.0 (C-5), 19.6 (C-6), 41.6 (C-7), 87.2 (C-7a), 24.3 (C-8), 24.1 (C-9), 29.7 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为二氢猕猴桃内酯。

化合物 **13**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 207.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 5.49 (1H, dd, $J = 8.1, 4.4$ Hz, H-3), 6.92 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-4), 7.54 (1H, t, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.90 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 2.10 (1H, m, H-8a), 1.80 (1H, m, H-8b), 1.40 (2H, m, H-9), 1.51 (2H, m, H-10), 0.92 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.2 (C-1), 82.9 (C-3), 150.4 (C-3a), 136.8 (C-5), 113.0 (C-6), 156.6 (C-7), 111.2 (C-7a), 34.3 (C-8), 26.8 (C-9), 22.4 (C-10), 13.8 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 7-羟基正丁基苯酚。

化合物 **14**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 193.1 $[\text{M}+$

$\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.45 (4H, m, H-4, 5), 5.90 (1H, m, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-7), 1.20~1.80 (6H, m, H-8, 9, 10), 0.90 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-11)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **14** 为洋川芎内酯 A。

参考文献

- [1] 罗永明. 茶芎的研究进展 [J]. 江西中医学院学报, 1998, 10(2): 87-89.
- [2] 王 佳, 杨建波, 王爱国, 等. 茶芎化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(3): 378-380.
- [3] Ping W, Wang H F, William F. Sythesis and platelet aggregation inhibitory effects of Harman and phthalide derivatives related to *Ligusticum chuanxiong* Hort. constituents [J]. *Med Chem Res*, 1997, 7(3): 180-191.
- [4] Berhanu M A, Werner H. A nor-monoterpene from *Artemisia shimperi* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(3): 1011-1012.
- [5] Timonen J M, Nieminen R M, Sareila O. Synthesis and anti-inflammatory effects of a series of novel 7-hydroxycoumarin derivatives [J]. *Eur J Med Chem*, 2011, 46(9): 3845-3850.
- [6] Huang S X, Yang J, Sun H D. Three novel terpenoids from *Schisandra pabescens* var. *pubinervis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(6): 1169-1175.
- [7] Alfredo O, Emma M. A tris-norsesquiterpene lactone and other sesquiterpenes from *Calea crocinervosa* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(10): 2735-2736.
- [8] Machida K, Kikuchi M. Norisoprenoids from *Viburnum dilatatum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(5): 1333-1336.
- [9] Kobayashi M, Mitsuhashi H. Studies on the constituents of umbelliferae plants. XVII. Structures of three new ligustilide derivatives from *Ligusticum wallichii* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(12): 4789-4792.
- [10] Chen G, Jin H, Li X, et al. Chemical constituents from *Rhododendron spinuliferum* [J]. *Chem Nat Comp*, 2009, 45(5): 185-198.
- [11] Demin P, Rounova O, Grunberger T. Synthesis of new antiproliferative compounds with an extendeol conjugation [J]. *Bioorg Med Chem*, 2004, 12(11): 3019-3026.
- [12] D'Abrosca B, Fiorentino A. Structure elucidation and phytotoxicity of C_{13} nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.
- [13] Hammami S, Jannet H B, Mighri Z. Isolation and structure elucidation of a flavanone, a flavanone glycoside and vomifolliol from *Echiochilon Fruticosum* growing in Tunisia [J]. *Molecules*, 2004, 9: 602-608.
- [14] Saalfrank R W, Hafner W, Markmann J, et al. Convenient synthesis of 5-alkylidene-2(5*H*)-furanones, 2(5*H*)-furanones and 2-ethoxyfurans [J]. *Tetrahedron*, 1983, 44(16): 5095-5100.
- [15] Makino M, Endoh T, Fujimoto Y. Studies on the metabolites of *Penicillium vulpinum* [J]. *Heterocycles*, 1998, 48(9): 1931-1934.