

三种当归属植物的化学成分研究

宋萍萍, 孙明毅, 徐增莱, 王年鹤*

(江苏省中国科学院植物研究所 南京中山植物园, 江苏 南京 210014)

当归属(*Angelica* L.)是伞形科的一个大属,主要分布于北温带和新西兰,全世界约90种(狭义)。我国产有45种,其中特产的有32种2变种,是世界当归植物分布的中心^[1]。当归属植物多为药用植物,在《中国药典》中收录的传统药有当归 *A. sinensis* (Oliv.) Diels、重齿毛当归 *A. pubescens* Maxim.、白芷 *A. dahurica* var. *formosana* (Boiss.) Yuan et Shan^[2]。除上述传统药外,本属多种植物因具有一定的疗效,在当地民间常被作为当归或其他中药的代用品使用。从化学分类的角度,本属植物大多富含香豆素类成分,其结构类型有一定的分类学意义。本实验报道了天目当归 *A. tianmuensis* Z. H. Pan & T. D. Zhuang、大叶当归 *A. megaphylla* Diels、金山当归 *A. valida* Diels 3种植物的化学成分,旨在探讨其药用有效成分,为资源利用及化学分类提供科学依据。

1 实验部分

1.1 实验材料、仪器及试剂:天目当归 *A. tianmuensis* Z. H. Pan & T. D. Zhuang 2000年9月采自浙江天目山。采集人徐增莱。标本由潘泽惠研究员鉴定。大叶当归 *A. megaphylla* Diels 和金山当归 *A. valida* Diels 2003年9月采自重庆金佛山,采集人王年鹤,标本由王年鹤研究员鉴定。以上材料凭证标本均存于江苏省中国科学院植物研究所标本馆。

氢谱用 GEMINI-300 型核磁共振仪测定,以 TMS 为内标;柱色谱用 PSQ100 硅胶,所用试剂均为分析纯。

1.2 提取和分离:天目当归干燥根 84 g,用甲醇热回流提取3次,每次3 h,滤过,滤液浓缩得浸膏 20.0 g,甲醇溶解后用 PSQ100 硅胶柱色谱,先后用正己烷、正己烷-醋酸乙酯(5:1,3:1,2:1,1:1)、氯仿-甲醇(50:1,20:1,10:1,5:1)、甲醇梯度洗脱,每份100 mL, TLC 检查相同的合并,从3流份中得化合物 I,从7、8流份中得化合物 II,从10、11

流份中得化合物 III,从15、16流份中得化合物 IV,从19、20流份中得化合物 V,从29~31流份中得化合物 VI,从46~50流份中得化合物 VII。

大叶当归干燥根 53 g 的提取分离同上,洗脱后从6流份中得化合物 I,从9、10流份中得化合物 III,从13流份中得化合物 VIII,从14流份中得化合物 IX。

金山当归干燥根 100 g 的提取分离同上,洗脱后从15~17流份中得化合物 X,从19~23流份中得化合物 XI,从29~32流份中得化合物 XII,从33~36流份中得化合物 XIII,从43~45流份中得化合物 XIV。

1.3 结构鉴定

化合物 I: ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 8.13(1H, d, J=9.6 Hz, H-4), 7.60(1H, d, J=2.2 Hz, H-2'), 7.16(1H, s, H-8), 6.98(1H, d, J=2.2 Hz, H-3'), 6.37(1H, d, J=9.6 Hz, H-3), 4.91(2H, s, H-1'), 2.22(2H, s, H-7''), 1.82(2H, s, H-4''), 1.67(3H, s, H-10''), 1.42(2H, H-6''), 0.92(6H, s, H-8'', 9''), 根据文献确定化合物 I 为 archangelin^[3]。

化合物 II: ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 8.16(1H, dd, J=10, 1 Hz, H-4), 7.60(1H, d, J=2.4 Hz, H-2'), 7.15(1H, s, H-8), 6.96(1H, dd, J=2.5, 1.1 Hz, H-3'), 6.27(1H, d, J=10 Hz, H-3), 5.53(1H, t, J=7 Hz, H-2''), 4.92(2H, d, J=7 Hz, H-1''), 1.80(3H, s, H-5''), 1.70(3H, s, H-4''), 根据文献确定化合物 II 为异欧前胡素^[4]。

化合物 III: ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 8.12(1H, d, J=10 Hz, H-4), 7.62(1H, d, J=2.5 Hz, H-2'), 6.94(1H, d, J=2.5 Hz, H-3'), 6.29(1H, d, J=10 Hz, H-3), 5.52(1H, t, J=7 Hz, H-2''), 4.79(2H, d, J=7 Hz, H-1''), 1.78(3H, s, H-5''), 1.66(3H, s, H-4''), 4.18(3H, s, OCH₃), 根据文献确定化合物 III 为 cni-dili^[4]。

化合物 IV: ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 8.16(1H, dd,

收稿日期: 2006-11-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30270097)

作者简介: 宋萍萍(1981-), 女, 江苏省中科院植物研究所硕士研究生, 主要从事天然产物化学及药物化学的研究。

Tel: (025)84347075 E-mail: songpingping1981@yahoo.com.cn

* 通讯作者 王年鹤 Tel: (025)84347019

$J=10,1$ Hz, H-4), 7.60(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 7.14(1H, s, H-8), 7.02(1H, dd, $J=2.5, 1$ Hz, H-3'), 6.28(1H, d, $J=10$ Hz, H-3), 4.27(3H, s, OCH₃), 根据文献确定化合物 IV 为香柑内酯^[3,5]。

化合物 V: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 8.21(1H, dd, $J=10,1$ Hz, H-4), 7.62(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-2'), 7.21(1H, s, H-8), 6.96(1H, dd, $J=2.5, 1.1$ Hz, H-3'), 6.32(1H, d, $J=10$ Hz, H-3), 4.60(1H, dd, $J=4, 1.1$ Hz, H-1''), 4.44(1H, dd, $J=6, 1.1$ Hz, H-1''), 3.24(1H, dd, $J=4, 6$ Hz, H-2''), 1.41(3H, s, H-5''), 1.33(3H, s, H-4''), 根据文献确定化合物 V 为氧化前胡素^[4]。

化合物 VI: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 8.23(1H, dd, $J=10,1$ Hz, H-4), 7.60(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-2'), 7.17(1H, s, H-8), 7.01(1H, dd, $J=2.5, 1$ Hz, H-3'), 6.28(1H, d, $J=10$ Hz, H-3), 4.5(2H, m, H-1'), 3.95(1H, m, H-2'), 3.27(3H, s, OCH₃), 1.27(6H, s), 根据文献确定化合物 VI 为 oxypeucedanin methanolate^[6]。

化合物 VII: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 8.18(1H, dd, $J=10,1$ Hz, H-4), 7.61(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-2'), 7.19(1H, s, H-8), 6.99(1H, dd, $J=2.5, 1$ Hz, H-3'), 6.29(1H, d, $J=10$ Hz, H-3), 4.54(1H, dd, $J=6, 1.1$ Hz, H-1''), 4.44(1H, dd, $J=6, 1.1$ Hz, H-1''), 3.91(1H, dd, $J=4, 6$ Hz, H-2''), 2.80(-OH), 2.13(-OH), 1.37(3H, s, H-5''), 1.32(3H, s, H-4''), 根据文献确定化合物 VII 为水合氧化前胡素^[4]。

化合物 VIII: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7.76(1H, d, $J=10$ Hz, H-4), 7.68(1H, H-2'), 7.35(1H, s, H-5), 6.81(1H, H-3'), 6.36(1H, d, $J=10$ Hz, H-3), 5.60(1H, H-2''), 5.00(2H, d, $J=7$ Hz, H-1''), 1.74(3H, s, H-5''), 1.72(3H, s, H-4''), 根据文献确定化合物 VIII 为欧前胡素^[4]。

化合物 IX: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 8.12(1H, d, $J=10$ Hz, H-4), 7.62(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 6.99(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-3'), 6.28(1H, d, $J=10$ Hz, H-3), 5.60(1H, m, $J=7$ Hz, H-2'), 4.84(2H, d, $J=7$ Hz, H-1''), 4.17(3H, s, OCH₃), 1.72(3H, s, H-5''), 1.70(3H, s, H-4''), 根据文献确定化合物 IX 为 phellopterin^[4]。

化合物 X: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7.64(1H, d, $J=9$ Hz, H-4), 6.20(1H, d, $J=9$ Hz, H-3), 7.26(1H, d, $J=8$ Hz, H-5), 6.74(1H, d, $J=8$ Hz, H-6), 5.21(1H, d, $J=8$ Hz, H-8), 3.35(2H, d, $J=8$ Hz, H-9),

1.60(3H, s), 1.52(3H, s), senecioidyl 基团 5.56(1H, $J=1$ Hz), 2.09(3H, d, $J=1.3$ Hz), 1.85(3H, d, $J=1.3$ Hz), 根据文献确定化合物 X 为 libanorin^[7,8]。

化合物 XI: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7.63(1H, d, $J=9$ Hz, H-4), 7.19(1H, s, H-5), 6.97(1H, s, H-8), 6.23(1H, d, $J=9$ Hz, H-3), 5.32(1H, t-like, $J=7$ Hz), 3.38(2H, d, $J=7$ Hz), 1.79(3H, s), 1.76(3H, s), 根据文献确定化合物 XI 为 demethyl-suberonsin^[9]。

化合物 XII: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7.61(1H, d, $J=9$ Hz, H-4), 6.18(1H, d, $J=9$ Hz, H-3), 7.40(1H, d, $J=8$ Hz, H-5), 6.81(1H, d, $J=8$ Hz, H-6), 5.14(1H, d, $J=7$ Hz, H-8), 6.95(1H, d, $J=7$ Hz, H-9), 1.70(3H, s), 1.61(3H, s), 2.01(3H, OCH₃), senecioidyl 基团 5.57(1H, $J=1.3$ Hz), 2.11(3H, d, $J=1.3$ Hz), 1.85(3H, d, $J=1.3$ Hz), 根据文献确定化合物 XII 为 peucenidin^[7,8]。

化合物 XIII: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7.64(1H, d, $J=9$ Hz, H-4), 7.36(1H, d, $J=8$ Hz, H-5), 6.83(1H, H-8), 6.79(1H, H-6), 6.27(1H, d, $J=9$ Hz, H-3), 根据文献确定化合物 XIII 为 umbelliferone^[10]。

化合物 XIV: ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7.62(1H, d, $J=9$ Hz, H-4), 7.24(1H, d, $J=8$ Hz, H-5), 6.72(1H, d, $J=8$ Hz, H-6), 6.16(1H, d, $J=9$ Hz, H-3), 4.79(1H, t, $J=9$ Hz, -CH), 3.32(2H, d, $J=9$ Hz, -CH₂), 2.11(1H, br, -OH), 1.36(3H, s), 1.23(3H, s), 根据文献确定化合物 XIV 为二氢欧山芹醇^[5,11]。

另外,从天目当归和大叶当归的根中,都分离得到同一种白色结晶状化合物,经 NMR 初步分析为一种倍半萜类成分。因所得化合物的量较小,未能最后确认其结构。

2 结果与讨论

2.1 以上 14 种化合物是从 3 种植物中首次分离得到。

2.2 金山当归根所含香豆素类成分以角型呋喃香豆素为主,与重齿当归相似^[10,11],在当归属中属于比较进化的类群。

2.3 天目当归和大叶当归根所含香豆素类成分以线型呋喃香豆素为主,与白芷相似^[12,13],在当归属中应属于另一类群。并且此 2 种植物都含有同一种倍半萜类成分,此种成分在本属其他植物中尚未有报道。这一结果显示此 2 种植物有较近的亲缘关系。

2.4 本研究从天目当归分得的香豆素类成分在同

属植物拐芹 *A. polyorpha* 中也有发现。这一结果支持潘泽惠关于天目当归和拐芹的亲缘关系接近的推论^[14]。

References:

[1] Zhang Q Y, He X J. Resource and exploitation of *Angelica* L. Sichuan [J]. *Chin Wild Plant Resour* (中国野生植物资源), 2003, 22(1): 17-19.

[2] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.

[3] Harker S, Razdan T K, Waight E S. Steroids, chromone and coumarins from *Angelica officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(2): 419-426.

[4] Zhou J M, Yu C Q, Wang S M, et al. Identification of natural furanocoumarin in Baizhi (*Angelica dahurica*) by ¹H-NMR spectroscopy [J]. *J Instrum Anal* (分析测试通报), 1990, 9(1): 24-29.

[5] Pan J X, Lam Y K. Isolation and identification of isoangelol, anpubesol and other coumarins from *Angelica pubescens* Maxim [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1987, 22(5): 380-384.

[6] Mendez J, Castro-pocero J. Furocoumarins from *Angelica pachycarpa* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(11): 2599-2601.

[7] Liu J H, Xu S X, Yao X S, et al. Studies of NMD and MS on 6-or 8-alkyl-7-oxy coumarins and dihydrofuranocoumarins [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 1996, 13(1): 35-46.

[8] Ferdinand B, Michael G. Über neue Furocoumarine aus *Lig-*

ticum pyrenaicum Koch [J]. *Chem Ber*, 1969, 102: 1673-1678.

[9] Fujiwara H, Yokoi T, Tani S, et al. Studies on constituents of *Angelica Dahurica Radix*. 1. on a new Furocoumarin derivative [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1980, 100(12): 1258-1261.

[10] Liu J H, Tan Y, Chen Y P, et al. Studies on chemical constituents in roots of *Angelica pubescens* Maxim. f. *biserrata* Shan et Yuan [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(6): 288-291.

[11] Chen S Q, Zhang H Q, Yuan C Q, et al. Studies on the coumarins from the Chinese crude drugs Chuanduhuo (root of *Angelica pubescens* Maxim. f. *biserrata* Shan et Yuan) and Zheduhuo (root of *Angelica pubescens* Maxim.) [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1982, 17(5): 392-394.

[12] Zhang H Q, Yuan C Q, Chen G Y, et al. Studies on chemical constituents in roots of *Angelica dahurica* (Fisch.) Benth. et Hook. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan [J]. *Chin Pharm J* (药学通报), 1980, 15(9): 386-388.

[13] Zhou J M, Yu C Q, Hang Y Q. Studies on chemical constituents in roots of *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm) Benth. et Hook. ev *hangbaizhi* Hort [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1987, 18(6): 242-246.

[14] Shu P, Pan Z H, Liu X T, et al. Pollen morphology and chromosome number of *Angelica tianmuensis* and its relationship with related species [J]. *J Plant Resour Environ* (植物资源与环境学报), 2001, 10(4): 29-33.

欢迎订阅《中草药》杂志 1996—2006 年增刊

为了扩大学术交流,提高新药研究水平,经国家科技部同意,我部从 1996 年起,每年出版增刊一册。

1996 年第 27 卷增刊 特邀了国内知名专家就中药新药研究的方向、法规及如何与国际接轨等热点问题撰文阐述,并有反映国内中药化学、药理、分析、制剂、药材、临床方面的科研论文和有关综述性文章共 128 篇。

1997 年第 28 卷增刊 包括紫杉醇的化学成分、提取工艺及组织培养等方面的科研论文,并特邀国内从事紫杉醇研究的知名专家撰写综述文章,充分反映了紫杉醇研究方面的新成果、新进展和新动态。共收载论文 92 篇。

1998 年第 29 卷增刊 以当今国际研究的热点银杏叶为专论重点,包括银杏叶的化学成分、提取工艺、质量控制、药理作用及临床应用等方面,充分反映了国内银杏叶开发研究方面的新成果、新进展和新动态。共收载论文 80 篇。

1999 年第 30 卷增刊 为“庆祝《中草药》杂志创刊 30 周年”会议论文集,特邀中国工程院院士、国家药品监督管理局药品评审中心及知名专家就中药新药研究热点问题撰写了综述文章。共收载论文 160 篇。

2000 年第 31 卷增刊 以“中药新理论、新剂型、新工艺和新技术”为主要内容,共收载论文 112 篇。

2001 年第 32 卷增刊 特邀了中国工程院院士、专家就加快中药现代化的进程,我国入世后中药产业的发展新对策及西部药用植物资源的保护、开发和利用等撰写综述文章。共收载论文 140 多篇。

2002 年第 33 卷增刊 以“中药现代化”和“中药指纹图谱”为主要内容,收载论文 107 篇。

2003 年第 34 卷增刊 包括中药创新药物开发的思路和方法;中药现代化研究;有关中药知识产权保护和中药专利的申请等内容,共收载论文 176 篇。

2004 年第 35 卷增刊 以“新技术在中药现代化中的应用”为主要内容,共收载论文 120 篇。

2005 年第 36 卷增刊 以中药现代化和中药走向国际等热点为主要内容,共收载论文 150 余篇。

2006 年第 37 卷增刊 以药理会议专栏及中药现代化和国际化,包括药材资源种植和可持续利用、提取工艺技术、质量控制、疗效评价、中药理论和中药产业管理现代化等方面内容,共收载论文 135 篇,摘要 88 篇。

以上各卷增刊选题广泛、内容新颖、学术水平高、科学性强,欢迎广大读者订阅。以上增刊为我部自办发行,邮局订阅《中草药》不含增刊,但能提供订阅凭证者,购买增刊 7 折优惠,款到寄刊。

地址:天津市南开区鞍山西道 308 号

邮编:300193

网 址:www.tjipr.com

电话:(022)27474913 23006821

传真:(022)23006821

E-mail:zeyzjb@sina.com

三种当归属植物的化学成分研究

作者：[宋萍萍](#)，[孙明毅](#)，[徐增莱](#)，[王年鹤](#)
作者单位：[江苏省中国科学院植物研究所, 南京中山植物园, 江苏, 南京, 210014](#)
刊名：[中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年，卷(期)：2007, 38 (6)
被引用次数：13次

参考文献(14条)

1. [Zhang Q Y;He X J](#) [Resource and exploitation of Angelica L.Sichuan](#)[期刊论文]-[中国野生植物资源](#) 2003 (01)
2. [中华人民共和国药典\(一部\)](#) 2000
3. [Harkar S;Razdan T K;Waight E S](#) [Steroids,chromone and coumarins from Angelica officinalis](#)[外文期刊] 1984 (02)
4. [Zhou J M;Yu C Q;Wang S M](#) [Identification of natural furanocurmarin in Baizhi \(Angelica dahurica\) by 1H-NMR spectroscopy](#)[期刊论文]-[分析测试学报](#) 1990 (01)
5. [Pan J X;Lam Y K](#) [Isolation and identification of isoangelol,anpubesol and other coumarins from Angelica pubescens Maxim](#) 1987 (05)
6. [Mendez J;Castro-poceiro J](#) [Furocoumarins from Angelica pachycarpa](#)[外文期刊] 1983 (11)
7. [Liu J H;Xu S X;Yao X S](#) [Studies of NMD and MS on 6-or 8-alkyl-7-oxy coumarins and dihydrofuranocoumarins](#) 1996 (01)
8. [Ferdinand B;Michael G](#) [\(U\)ber neue Furocumarine aus Ligusticum pyrenaicum Koch](#)[外文期刊] 1969
9. [Fujiwara H;Yokoi T;Tani S](#) [Studies on constituents of Angelica Dahurica Radix.I.on a new Furocoumarin derivative](#) 1980 (12)
10. [Liu J H;Tan Y;Chen Y P](#) [Studies on chemical constituents in roots of Angelica pubescens Maxim.f.biserrata Shan et Yuan](#) 1994 (06)
11. [Chen S Q;Zhang H Q;Yuan C Q](#) [Studies on the coumarins from the Chinese curde drugs Chuanduhuo \(root of Angelica pubescens Maxim.f.biserrata Shan et Yuan\) and Zheduhuo \(root of Angelica pubescens Maxim.\)](#) 1982 (05)
12. [Zhang H Q;Yuan C Q;Chen G Y](#) [Studies on chemical constituents in roots of Angelica dahurica \(Fisch.\)Benth.et Hook.var.formasana \(Boiss.\) Shan et Yuan](#) 1980 (09)
13. [Zhou J M;Yu C Q;Hang Y Q](#) [Studies on chemical constituents in roots of Angelica dahurica \(Fisch.ex Hoffm\)Benth.et Hook.ev hangbaizhi Hort](#) 1987 (06)
14. [Shu P;Pan Z H;Liu X T](#) [Pollen morphology and chromosome number of Angelica tianmuensis and its relationship with related species](#)[期刊论文]-[植物资源与环境学报](#) 2001 (04)

引证文献(13条)

1. [王梓辛](#).[肖媛媛](#).[欧立军](#) [当归的研究进展](#)[期刊论文]-[中国民族医药杂志](#) 2013 (9)
2. [李勇](#).[陈英杰](#).[罗敏](#).[闫甲](#).[周轶平](#) [滇产隆萆当归化学成分体外抗肿瘤活性研究](#)[期刊论文]-[昆明医学院学报](#) 2012 (6)

3. [秦梭](#), [伊娜](#), [戴莲仪](#), [简小兵](#), [王文英](#) [温阳养血活血通络法治疗糖尿病下肢血管病变34例总结](#) [期刊论文] - [湖南中医杂志](#) 2011 (6)
4. [隋成霞](#) [狭叶当归的化学成分研究](#) [期刊论文] - [黑龙江医药](#) 2010 (2)
5. [王雪梅](#) [当归有效成分及其药理作用的研究进展](#) [期刊论文] - [甘肃中医](#) 2009 (11)
6. [李丽丽](#), [刘向前](#), [张晓丹](#) [当归属植物研究进展](#) [期刊论文] - [中成药](#) 2009 (4)
7. [谢贵香](#), [王兵](#), [梁逸曾](#), [杨朝晖](#) [高速逆流色谱法对当归中石油醚萃取部位化学成分的分离纯化](#) [期刊论文] - [分析测试学报](#) 2010 (10)
8. [宋萍萍](#), [徐增莱](#), [王年鹤](#) [天目当归和大叶当归化学成分研究](#) [期刊论文] - [中药材](#) 2010 (8)
9. [孙蓉](#), [张亚因](#), [吕丽莉](#) [当归基于功效物质基础的抗脑缺血药理作用研究进展](#) [期刊论文] - [中国药物警戒](#) 2011 (10)
10. [陆则权](#), [张金文](#), [任丽蓉](#), [黄惠英](#), [马占川](#), [漆璐涛](#) [当归抽茎植株生理生化特征分析](#) [期刊论文] - [中草药](#) 2011 (11)
11. [许瑞卿](#) [归龙丸方治疗糖尿病下肢血管病变68例疗效观察](#) [期刊论文] - [淮海医药](#) 2012 (1)
12. [陈慧珍](#) [当归的研究进展](#) [期刊论文] - [海峡药学](#) 2008 (8)
13. [李硕果](#), [杨茵](#), [叶文才](#), [江仁望](#) [三桠苦的化学成分研究](#) [期刊论文] - [中草药](#) 2010 (7)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200706014.aspx