

当归的化学成分研究

宋秋月, 付迎波, 刘江, 郑丹, 韩力*, 黄学石

中国医科大学 代谢病分子机制与药物研究所, 辽宁 沈阳 110001

摘要: 目的 研究当归 *Angelica sinensis* 的化学成分。方法 采用正相硅胶柱色谱、反相 C-18 硅胶柱色谱、凝胶柱色谱方法进行分离, 利用理化性质及波谱数据分析, 结合文献对照确定化合物结构。结果 从当归的醋酸乙酯提取部位中分离鉴定了 16 个化合物, 分别为洋川芎内酯 G (1)、洋川芎内酯 H (2)、洋川芎内酯 I (3)、洋川芎内酯 J (4)、(3Z, 3'Z)-6, 8', 7, 3'-双藁苯内酯 (5)、3R, 8S-falcarindiol (6)、11S, 16R-dihydroxyoctadeca-9Z, 17-dien-12, 14-diynoic-1-yl acetate (7)、4-(2-羟基-1-甲氧乙基)-苯酚 (8)、4-(2-羟基-1-乙氧乙基)-苯酚 (9)、5-乙酰氧甲基糠醛 (10)、5-羟甲基糠醛 (11)、brefeldin A (12)、香草醛 (13)、对甲基苯酚 (14)、阿魏酸 (15)、阿魏醛 (16)。结论 化合物 8~10 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 6、7 为首次从该种植物中获得, 且首次报道了化合物 1 的碳谱数据。

关键词: 当归; 洋川芎内酯; 4-(2-羟基-1-乙氧乙基)-苯酚; 5-乙酰氧甲基糠醛; 洋川芎内酯 G

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2011)10-1900-05

Chemical constituents from *Angelica sinensis*

SONG Qiu-yue, FU Ying-bo, LIU Jiang, ZHENG Dan, HAN Li, HUANG Xue-shi

Laboratory of Metabolic Disease Research and Drug Development, China Medical University, Shenyang 110001, China

Abstract: Objective To study chemical constituents from EtOAc extract of *Angelica sinensis*. **Methods** The compounds were isolated by various chromatographic techniques and the structures were elucidated on the basis of spectral analysis. **Results** Sixteen compounds were obtained and their structures were identified as senkyunolide G (1), senkyunolide H (2), senkyunolide I (3), senkyunolide J (4), (3Z, 3'Z)-6, 8', 7, 3'-diligustilide (5), 3R, 8S-falcarindiol (6), 11S, 16R-dihydroxyoctadeca-9Z, 17-dien-12, 14-diynoic-1-yl acetate (7), 4-(2-hydroxy-1-methoxyethyl) phenol (8), 4-(2-hydroxy-1-ethoxyethyl)phenol (9), 5-acetoxymethyl-furaldehyde (10), 5-hydromethylfuraldehyde (11), brefeldin A (12), vanillin (13), 4-methylphenol (14), ferulic acid (15), and ferulaldehyde (16). **Conclusion** Compounds 8—10 are firstly obtained from the plants of *Angelica* L., and compounds 6 and 7 are isolated from *A. sinensis* for the first time. Furthermore, the assignments of ¹³C-NMR data of compound 1 are reported in this paper for the first time.

Key words: *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels; senkyunolide; 4-(2-hydroxy-1-methoxyethyl) phenol; 5-acetoxymethyl-furaldehyde; senkyunolide G

当归为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根。当归具有补血和血、调经止血、润肠滑肠之功效, 是常用中药材, 医家素有“十方九归”之称^[1]。研究表明, 当归属植物主要含有藁苯内酯和香豆素类化合物^[2-4]。本实验对当归的化学成分进行研究, 运用多种色谱方法, 分离纯化得到了 16 个化合物。通过 MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 波谱数据分析及与文献数据对照确定其结构分别为洋川芎内酯 G (senkyunolide G, 1)、洋川芎内酯

H (senkyunolide H, 2)、洋川芎内酯 I (senkyunolide I, 3)、洋川芎内酯 J (senkyunolide J, 4)、(3Z, 3'Z)-6, 8', 7, 3'-双藁苯内酯 [(3Z, 3'Z)-6, 8', 7, 3'-diligustilide, 5]、3R, 8S-falcarindiol (6)、11S, 16R-dihydroxyoctadeca-9Z, 17-dien-12, 14-diynoic-1-yl acetate (7)、4-(2-羟基-1-甲氧乙基)-苯酚 [4-(2-hydroxy-1-methoxyethyl) phenol, 8]、4-(2-羟基-1-乙氧乙基)-苯酚 [4-(2-hydroxy-1-ethoxyethyl) phenol, 9]、5-乙酰氧甲基糠醛 (5-acetoxymethyl-

收稿日期: 2011-03-26

基金项目: 教育部霍英东教育基金会高等院校青年教师基金资助项目 (111046)

作者简介: 宋秋月 (1987—), 女, 辽宁营口人, 硕士研究生, 从事天然产物化学研究。

*通讯作者 韩力 Tel: (024)23256666-5250 E-mail: lihan@mail.cmu.edu.cn

furaldehyde, **10**)、5-羟甲基糠醛 (5-hydromethylfuraldehyde, **11**)、brefeldin A (**12**)、香草醛 (vanillin, **13**)、对甲基苯酚 (4-methylphenol, **14**)、阿魏酸 (ferulic acid, **15**)、阿魏醛 (ferulaldehyde, **16**)。其中, 化合物 **8**~**10** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **6**、**7** 为首次从该种植物中获得, 且首次报道了化合物 **1** 的碳谱数据。

1 仪器与材料

Bruker—ARX—300 MHz 核磁共振仪, Bruker—AV—600 MHz 和 Varian Mercury—VX 300 MHz; Finnigan LCQ (Thermo) 质谱仪; HP 6890—HP 5973 型气相色谱-质谱联用仪。薄层色谱硅胶 GF₂₅₄、薄层色谱硅胶 H、柱色谱硅胶 (100~200 目, 200~300 目) 均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 反相硅胶为 YMC*Gel ODS-A (S-50 μ m, 12 nm) (YMC Co., LTD, 日本)。其他试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯试剂。

当归药材于 2009 年 11 月购自河北祁新中药颗粒饮片有限公司, 由沈阳药科大学路金才教授鉴定为 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels。

2 提取与分离

干燥当归药材 5 kg, 粉碎, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩得粗浸膏。粗浸膏依次用石油醚、醋酸乙酯萃取, 得到石油醚部分 109 g, 醋酸乙酯部分 43 g。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱, 得到 Fr. 1~16 共 16 个部分。Fr. 5 的甲醇溶液中析出白色固体, 抽滤得化合物 **5** (70 mg)。Fr. 6 经 Sephadex LH-20 (MeOH) 柱色谱和硅胶柱色谱分离, 得化合物 **10** (5 mg)、**13** (29 mg)。Fr. 7 经反复硅胶柱色谱分离, 得化合物 **1** (61 mg)、**6** (259 mg)、**14** (6 mg)。Fr. 9 经 Sephadex LH-20 (MeOH) 柱色谱分离, 得化合物 **16** (8 mg)。Fr. 12 经硅胶柱色谱分离, 得化合物 **7** (12 mg)。Fr. 14 的甲醇溶液中析出白色固体, 抽滤得化合物 **15** (560 mg)。Fr. 15 经 Sephadex LH-20 (MeOH) 柱色谱和硅胶柱色谱分离, 得化合物 **8** (5 mg)、**9** (5 mg)、**11** (155 mg)。Fr. 16 经反相 ODS 柱色谱分离, 得化合物 **2** (15 mg)、**3** (356 mg)、**4** (16 mg)、**12** (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, EI-MS 给出裂解碎片峰 m/z : 190 [M-H₂O], 161, 148, 133, 105, 77, 55, 结合

¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据确定相对分子质量为 208, 分子式为 C₁₂H₁₆O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.19 (1H, dt, J = 9.5, 1.8 Hz, H-7), 6.03 (1H, dt, J = 9.5, 4.3 Hz, H-6), 3.00 (1H, ddd, J = 17.7, 11.3, 9.0 Hz, H-4), 2.69 (1H, dt, J = 17.7, 9.0 Hz, H-4), 2.52 (1H, m, H-5), 2.50 (2H, m, H-8), 2.41 (1H, m, H-5), 1.58 (1H, m, H-9), 1.52 (1H, m, H-9), 1.30 (1H, m, H-10), 1.20 (1H, m, H-10), 0.88 (3H, t, J = 6.6 Hz, H-11)。化合物 **1** 的 ¹H-NMR 谱数据与文献报道一致^[5], 确定化合物 **1** 为洋川芎内酯 G。目前为止, 未见洋川芎内酯 G 的 ¹³C-NMR 谱数据的文献报道, 本实验通过 HMQC、HMBC 完全归属了其 ¹³C-NMR 谱数据。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 169.3 (C-1), 92.2 (C-3), 157.2 (C-3a), 23.6 (C-4), 22.3 (C-5), 130.2 (C-6), 116.9 (C-7), 126.5 (C-7a), 44.6 (C-8), 32.7 (C-9), 21.0 (C-10), 14.1 (C-11)。

化合物 **2**: 无色油状物, 根据 ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据推测相对分子质量为 224, 分子式为 C₁₂H₁₆O₄。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.45 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-8), 5.02 (1H, br s, OH), 4.70 (1H, br s, OH), 4.21 (1H, br s, H-7), 3.60 (1H, br d, J = 10.2 Hz, H-6), 2.58 (1H, ddd, J = 19.0, 5.9, 3.3 Hz, H-4), 2.39 (1H, ddd, J = 19.0, 9.9, 6.2 Hz, H-4), 2.25 (2H, q, J = 7.2 Hz, H-9), 1.79 (1H, m, H-5a), 1.66 (1H, m, H-5b), 1.45 (2H, m, H-10), 0.90 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-11); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.8 (C-1), 153.4 (C-3), 147.8 (C-3a), 19.9 (C-4), 24.5 (C-5), 68.7 (C-6), 61.4 (C-7), 127.1 (C-7a), 112.6 (C-8), 27.7 (C-9), 21.8 (C-10), 13.7 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[6], 由此确定化合物 **2** 为洋川芎内酯 H。

化合物 **3**: 无色油状物, 根据 ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据推测相对分子质量为 224, 分子式为 C₁₂H₁₆O₄。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.46 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-8), 5.34 (1H, br s, OH), 4.88 (1H, br s, OH), 4.03 (1H, br s, H-7), 3.79 (1H, br s, H-6), 2.42 (2H, m, H-4), 2.26 (2H, q, J = 7.2 Hz, H-9), 1.77 (2H, m, H-5), 1.46 (2H, m, H-10), 0.91 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-11); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 168.6 (C-1), 153.3 (C-3), 148.1 (C-3a), 16.6 (C-4), 23.2 (C-5), 68.7 (C-6), 63.1 (C-7), 125.8 (C-7a), 112.1 (C-8), 27.6 (C-9), 21.8 (C-10), 13.7 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[6], 由此确定化合物 **3** 为洋川芎内酯 I。

化合物 **4**: 无色油状物, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测相对分子质量为 226, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.86 (1H, dd, $J = 7.7, 3.3$ Hz, H-3), 4.40 (1H, m, H-7), 3.94 (1H, m, H-6), 2.25~2.50 (2H, m, H-4), 2.05 (1H, m, H-5a), 1.87 (1H, m, H-5b), 1.87 (1H, m, H-8), 1.25~1.57 (5H, m, H-8, 9, 10), 0.90 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 172.9 (C-1), 82.8 (C-3), 166.7 (C-3a), 20.9 (C-4), 26.5 (C-5), 71.1 (C-6), 67.1 (C-7), 126.0 (C-7a), 31.7 (C-8), 26.5 (C-9), 22.3 (C-10), 13.8 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[6], 故确定化合物 **4** 为洋川芎内酯 J。

化合物 **5**: 白色粉末, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测相对分子质量为 380, 分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.06 (1H, br d, $J = 9.9$ Hz, H-7'), 5.99 (1H, dt, $J = 9.9, 3.3$ Hz, H-6'), 5.55 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-8), 3.65 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-7), 3.09 (1H, q, $J = 7.7$ Hz, H-8'), 2.40~2.80 (6H, m, H-4a, H-4'a, H-4'b, H-5'a, H-5'b, H-6), 2.29 (2H, q, $J = 7.7$ Hz, H-9), 2.23 (1H, m, H-5a), 2.01 (1H, m, H-4b), 1.81 (1H, m, H-5b), 1.48 (2H, m, H-10), 1.35 (2H, m, H-9'), 1.00-1.22 (2H, m, H-10'), 0.94 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-11), 0.83 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-11')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 167.9 (C-1), 148.5 (C-3), 154.9 (C-3a), 19.3 (C-4), 20.8 (C-5), 31.6 (C-6), 34.2 (C-7), 121.7 (C-7a), 112.3 (C-8), 27.7 (C-9), 21.8 (C-10), 14.1 (C-11), 169.6 (C-1'), 91.5 (C-3'), 162.2 (C-3'a), 19.1 (C-4'), 22.1 (C-5'), 129.7 (C-6'), 116.1 (C-7'), 122.3 (C-7'a), 42.5 (C-8'), 26.2 (C-9'), 20.1 (C-10'), 13.8 (C-11')。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献对照一致^[7], 故确定化合物 **5** 为 (3Z, 3'Z)-6, 8', 7, 3'-双藁苯内酯。

化合物 **6**: 无色油状物, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测相对分子质量为 260, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.88 (1H, br s, OH), 5.86 (1H, ddd, $J = 17.2, 10.3, 5.5$ Hz, H-2), 5.75 (1H, br s, OH), 5.36~5.50 (2H, m, H-9, 10), 5.32 (1H, br d, $J = 17.2$ Hz, H-1), 5.32 (1H, br d, $J = 10.3$ Hz, H-1), 5.09 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-8), 4.87 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-3), 2.04 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-11), 1.20~1.35 (10H, m, H-12~16), 0.85 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 115.5 (C-1), 137.5 (C-2), 61.7 (C-3), 81.6 (C-4), 68.5

(C-5), 67.1 (C-6), 80.3 (C-7), 57.0 (C-8), 129.5 (C-9), 131.7 (C-10), 31.3 (C-11), 28.8 (C-12), 28.6 (C-13), 28.6 (C-14), 27.0 (C-15), 22.1 (C-16), 14.0 (C-17)。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献对照一致^[8], 故确定化合物 **6** 为 3R, 8S-falcarindiol。

化合物 **7**: 无色油状物, 根据 ESI-MS m/z : 350 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 682 $[2\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 确定化合物 **7** 的相对分子质量为 332, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 5.94 (1H, ddd, $J = 17.1, 10.1, 5.2$ Hz, H-17), 5.60 (1H, dt, $J = 10.4, 7.3$ Hz, H-9), 5.51 (1H, dd, $J = 10.4, 7.6$ Hz, H-10), 5.46 (1H, br d, $J = 17.1$ Hz, H-18), 5.25 (1H, br d, $J = 10.1$ Hz, H-18), 5.20 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-11), 4.94 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-16), 4.06 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-1), 2.11 (2H, q, $J = 6.9$ Hz, H-8), 2.05 (3H, s, COCH_3), 1.62 (2H, m, H-2), 1.20~1.40 (10H, m, H-3~7); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 64.7 (C-1), 28.5 (C-2), 25.7 (C-3), 28.9, 29.0, 29.0, 29.1 (C-4~7), 57.0 (C-8), 134.3 (C-9), 127.8 (C-10), 58.5 (C-11), 78.3 (C-12), 68.6 (C-13), 70.1 (C-14), 79.7 (C-15), 63.3 (C-16), 135.8 (C-17), 117.2 (C-18), 171.5 (CO), 21.0 (CH_3)。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献对照一致^[9], 故确定化合物 **7** 为 11S, 16R-dihydroxyoctadeca-9Z, 17-dien-12, 14-diynoic-1-yl acetate。

化合物 **8**: 白色粉末, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测相对分子质量为 168, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.36 (1H, br s, OH-1), 7.07 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.72 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 4.75 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, OH-2'), 4.05 (1H, dd, $J = 7.7, 4.4$ Hz, H-1'), 3.48 (1H, ddd, $J = 11.4, 7.7, 5.5$ Hz, H-2'), 3.32 (1H, ddd, $J = 11.4, 6.6, 4.4$ Hz, H-2'), 3.11 (3H, s, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 156.9 (C-1), 115.1 (C-2, 6), 128.2 (C-3, 5), 129.9 (C-4), 84.4 (C-1'), 66.0 (C-2'), 56.1 (OCH_3)。以上数据与文献对照一致^[10], 确定化合物 **8** 为 4-(2-羟基-1-甲氧乙基)-苯酚。

化合物 **9**: 白色粉末, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测相对分子质量为 182, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.15 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.83 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 4.34 (1H, dd, $J = 8.8, 4.0$ Hz, H-1'), 3.65 (1H, dd, $J = 11.3, 8.8$ Hz, H-2'), 3.56 (1H, dd, $J = 11.3, 4.0$ Hz,

H-2'), 3.48 (1H, dq, $J = 9.2, 7.0$ Hz, H-3'), 3.36 (1H, dq, $J = 9.2, 7.0$ Hz, H-3'), 1.19 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-4'); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 156.3 (C-1), 115.4 (C-2, 6), 128.1 (C-3, 5), 130.0 (C-4), 82.2 (C-1'), 67.3 (C-2'), 64.1 (C-3'), 15.3 (C-4')。以上数据与文献对照一致^[11], 确定化合物 **9** 为 4-(2-羟基-1-乙氧乙基)-苯酚。

化合物 **10**: 黄色油状物, ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.65 (1H, s, CHO), 7.21 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-3), 6.59 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-4), 5.13 (2H, s, H-6), 2.12 (3H, s, CH_3); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 177.3 (C-1), 152.4 (C-2), 122.3 (C-3), 112.6 (C-4), 155.5 (C-5), 57.4 (C-6), 170.1, 20.5 (COCH_3)。以上数据与文献报道一致^[12], 由此确定化合物 **10** 为 5-乙酰氧甲基糠醛。

化合物 **11**: 棕色油状物, 根据 ESI-MS m/z : 161 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ 确定相对分子质量为 126, 结合 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.55 (1H, s, CHO), 7.23 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-3), 6.52 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-4), 4.70 (2H, s, H-6); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 177.8 (C-1), 152.2 (C-2), 123.2 (C-3), 109.9 (C-4), 160.9 (C-5), 57.3 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[12], 由此确定化合物 **11** 为 5-羟甲基糠醛。

化合物 **12**: 白色粉末, 根据 ESI-MS m/z : 315 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ 确定相对分子质量为 280, 结合 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.38 (1H, dd, $J = 18.6, 3.0$ Hz, H-3), 5.74 (1H, br d, $J = 18.6$ Hz, H-2), 5.70 (1H, ddd, $J = 15.0, 9.0, 3.0$ Hz, H-11), 5.23 (1H, dd, $J = 15.0, 9.6$ Hz, H-10), 4.74 (1H, m, H-15), 4.08 (1H, m, H-7), 3.96 (1H, br d, $J = 9.0$ Hz, H-4), 2.34 (1H, m, H-5), 1.90~2.05 (2H, m), 1.62~1.90 (5H, m), 1.45 (1H, m), 1.20~1.30 (2H, m), 1.22 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-16), 0.95 (1H, m); ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 165.8 (C-1), 116.3 (C-2), 154.5 (C-3), 74.4 (C-4), 51.8 (C-5), 31.5 (C-6), 70.6 (C-7), 41.0 (C-8), 43.4 (C-9), 137.3 (C-10), 129.3 (C-11), 33.5 (C-12), 26.6 (C-13), 43.2 (C-14), 70.9 (C-15), 20.8 (C-16)。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据与文献对照一致^[13], 故确定化合物 **12** 为 brefeldin A。

化合物 **13**: 白色粉末, ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.76 (1H, s, CHO), 7.36 (1H, br d, $J = 8.4$

Hz, H-6), 7.35 (1H, br s, H-2), 6.97 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.22 (1H, br s, OH), 3.89 (3H, s, OMe); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 129.8 (C-1), 114.4 (C-2), 151.7 (C-3), 147.1 (C-4), 108.7 (C-5), 127.6 (C-5), 190.9 (CHO), 56.1 (OMe)。以上数据与文献报道一致^[14], 由此确定化合物 **13** 为香草醛。

化合物 **14**: 白色粉末, ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.78 (1H, br s, OH), 6.92 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 2.59 (3H, s, CH_3)。化合物 **14** 与 4-甲基苯酚对照品共薄层, Rf 值一致。确定化合物 **14** 为对甲基苯酚。

化合物 **15**: 白色粉末, ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.2 (1H, br s, COOH), 9.57 (1H, br s, OH), 7.50 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.28 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 7.08 (1H, dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.82 (3H, s, OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[15], 由此确定化合物 **15** 为阿魏酸。

化合物 **16**: 白色粉末, ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.66 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, CHO), 5.97 (1H, br s, OH), 7.41 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.13 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 7.07 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.97 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.60 (1H, dd, $J = 15.8, 7.7$ Hz, H-8), 3.97 (3H, s, OMe)。以上数据与文献报道一致^[14], 由此确定化合物 **16** 为阿魏醛。

参考文献

- [1] 马瑞君, 王钦, 陈学林, 等. 当归的研究进展 [J]. 中草药, 2002, 33(3): 280-282.
- [2] 姚慧萍. 当归属药用植物化学成分研究概况 [J]. 现代中药研究与实践, 2003, 17(2): 56-58.
- [3] 刘毅, 刘素香, 龚苏晓, 等. 当归药材 HPLC 指纹图谱及其液相色谱-质谱联用分析 [J]. 药物评价研究, 2010, 33(4): 259-262.
- [4] 刘毅, 刘素香, 龚苏晓, 等. 当归超临界 CO_2 萃取物的 GC-MS 成分分析 [J]. 药物评价研究, 2010, 33(5): 391-392.
- [5] Kobayashi M, Fujita M, Mitsunashi H. Studies on the constituents of Umbelliferae plants. XV. Constituents of *Cnidium officinale*: occurrence of pregnenolone, coniferylferulate and hydroxyphthalides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(4): 1427-1433.
- [6] Naito T, Katsuhara T, Niitsu K, et al. Two phthalides from *Ligusticum chuangxiang* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(2): 639-642.

- [7] Deng S, Chen S N, Lu J, *et al.* GABAergic phthalide dimers from *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels [J]. *Phytochem Anal*, 2006, 17(6): 398-405.
- [8] Zheng G R, Lu W, Cai J C. Stereoselective total synthesis of (3*R*, 8*S*)-faltarindiol, a common polyacetylenic compound from Umbellifers [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(4): 626-628.
- [9] Kobaisy M, Abramowski Z, Lerner L, *et al.* Antimycobacterial polyynes of Devil's Club (*Oplopanax horridus*), a north American native medicinal plant [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(11): 1210-1213.
- [10] Matsumura T, Ishikawa T, Kitajima J. Water-soluble constituents of caraway: aromatic compound, aromatic compound glucoside and glucides [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(4): 455-459.
- [11] Zhou Y, Zhang G L, Li B G, *et al.* Two new compounds from *Melanosciadum pimpinelloideum* H. Boiss [J]. *Chin Chem Lett*, 2001, 12(4): 333-334.
- [12] 段礼新. 中药复方三子养亲汤及其味药莱菔子物资基础的研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2007.
- [13] Suh Y G, Jung J K, Seo S Y, *et al.* Total synthesis of (+)-brefeldin A [J]. *J Org Chem*, 2002, 67(12): 4127-4137.
- [14] 左文健, 陈惠琴, 李晓东, 等. 苦丁茶叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(1): 18-20.
- [15] 孔丽娟, 梁侨丽, 吴启南, 等. 黑三棱的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 440-442.

《中草药》杂志 2012 年征订启事

《中草药》杂志是由中国药学会和天津药物研究院共同主办的国家级期刊, 月刊, 国内外公开发刊。

本刊创刊于 1970 年 1 月, 2011 年荣获“第二届中国出版政府奖”(国家新闻出版行业最高奖), 曾荣获中国期刊方阵“双奖期刊”、第二届全国期刊奖(中国期刊界最高奖)、第三届全国期刊奖提名奖、中国精品科技期刊、“新中国 60 年有影响力的期刊”, 2004—2010 年连续 6 年荣获“百种中国杰出学术期刊”。本刊为中国中文核心期刊、中国科技核心期刊。多年来一直入选“CA 千刊表”, 并被美国《国际药学文摘》(IPA)、荷兰《医学文摘》(EM)、波兰《哥白尼索引》(IC)、英国《质谱学通报(增补)》(MSB-S)、荷兰《斯高帕斯数据库》(Scopus)、日本科学技术振兴机构中国文献数据库(JST)、英国皇家化学学会系列文摘(RSC)、美国《乌利希期刊指南》(Ulrich PD)、美国剑桥科学文摘社(CSA)数据库、英国《国际农业与生物科学研究中心》(CABI)等国际著名检索系统收录。

本刊主要报道中草药化学成分; 药剂工艺、生药炮制、产品质量、检验方法; 药理实验和临床观察; 药用动、植物的饲养、栽培、药材资源调查等方面的研究论文, 并辟有中药现代化论坛、综述、短文、新产品、企业介绍、学术动态和信息等栏目。

承蒙广大作者、读者的厚爱和大力支持, 本刊稿源十分丰富。为了缩短出版周期, 增加信息量, 2011 年本刊扩版为 208 页, 定价 35.00 元。国内邮发代号: 6—77, 国外代号: M221。请到当地邮局订阅。

本刊已正式开通网上在线投稿系统。欢迎投稿、欢迎订阅!

编辑部地址: 天津市南开区鞍山西道 308 号 邮 编: 300193

电 话: (022) 27474913 23006821 传 真: (022) 23006821

电子信箱: zcy@tiprpress.com

网 址: www.中草药杂志社.中国; www.tiprpress.com