

兴安白芷脂溶性部位中新的天然产物

赵爱红, 杨秀伟*

北京大学 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 药学院天然药物学系, 北京 100191

摘要: 目的 研究兴安白芷 *Angelica dahurica* 脂溶性部位的化学成分。方法 采用硅胶、HPLC 等柱色谱方法进行分离纯化, 通过化合物的谱学数据鉴定其结构。结果 从兴安白芷脂溶性部位分离得到 40 个化合物, 分别鉴定为异欧前胡素 (1)、补骨脂素 (2)、香柑内酯 (3)、 β -谷甾醇 (4)、欧前胡素 (5)、珊瑚菜内酯 (6)、花椒毒素 (7)、异茴芹素 (8)、去氢柳叶白姜花内酯 (9)、异氧化前胡素 (10)、氧化前胡素 (11)、邻苯二甲酸二丁酯 (12)、伞形花内酯 (13)、花椒毒酚 (14)、5-羟基-8-甲氧基补骨脂素 (15)、对羟基苯乙醇-反式阿魏酰酯 (16)、牧草栓翅芹酮 (17)、异白当归脑 (18)、白芷属素 (19)、二氢欧山芹醇 (20)、异栓翅芹醇 (21)、栓翅芹烯醇 (22)、比克白芷素乙醚 (23)、新白当归脑 (24)、氧化前胡素甲醚 (25)、异东莨菪内酯 (26)、1', 2'-去氢印楝昔元 (27)、当归醇 A (28)、当归醇 E (29)、叔-O-甲基独活属醇 (30)、印楝昔元 (31)、兴安白芷醇 (8-[(2'R)-2', 3'-二羟基-3'-甲基丁氧基] 香柑醇, 32)、水合氧化前胡素 (33)、独活属醇 (34)、白当归素 (35)、当归醇 L (36)、当归醇 G (37)、反式松柏醛 (38)、香草酸 (39)、反式阿魏酸 (40)。结论 化合物 32 为新天然产物, 命名为兴安白芷醇。

关键词: 兴安白芷; 脂溶性成分; 兴安白芷醇; 异欧前胡素; 补骨脂素; 花椒毒素; 当归醇 A; 独活属醇; 香草酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)13-1820-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.13.003

New natural product from lipophilic parts in roots of *Angelica dahurica*

ZHAO Ai-hong, YANG Xiu-wei

State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of lipophilic parts from the roots of *Angelica dahurica*. **Methods** The compounds were separated and purified by repeated column chromatography on silica gel and HPLC, as well as the chemical structures of isolated compounds were determined by spectral data analyses. **Results** Forty compounds were obtained and identified as isoimperatorin (1), psoralen (2), bergapten (3), β -sitosterol (4), imperatorin (5), phellopterin (6), xanthotoxin (7), isopimpinellin (8), dehydrogeijerin (9), isooxypeucedanin (10), oxypeucedanin (11), dibutylphthalate (12), umbelliferone (13), xanthotoxol (14), 5-hydroxy-8-methoxypsoralen (15), *p*-hydroxyphenethyl-*trans*-ferulate (16), pabularinone (17), isobyakangelicol (18), heraclenin (19), columbianetin (20), isogosferol (21), pabulenol (22), byakangelicin ethoxide (23), neobyakangelicol (24), oxypeucedanin methanolate (25), isoscoptetin (26), 1', 2'-dehydromarmesin (27), angelol A (28), angelol E (29), *tert*-O-methylheraclenol (30), (-)-marmesin (31), dahurianol {8-[(2'R)-2', 3'-dihydroxy-3'-methylbutoxy] bergaptol; 32}, oxypeucedanin hydrate (33), heraclenol (34), byakangelicin (35), angelol L (36), angelol G (37), *trans*-coniferylaldehyde (38), vanillic acid (39), and *trans*-ferulic acid (40), respectively. **Conclusion** Compound 32 is a new natural product named dahurianol.

Key words: roots of *Angelica dahurica* Benth. et Hook. f. ex Franch. et Sav.; lipophilic chemical constituent; dahurianol; isoimperatorin; psoralen; xanthotoxin; angelol A; heraclenol; vanillic acid

兴安白芷系伞形科植物大活 *Angelica dahurica* Benth. et Hook. f. ex Franch. et Sav. 的干燥根。大活是药用白芷的野生近缘种, 分布于我国东北各地,

资源非常丰富。兴安白芷具有祛风解表、除湿止痛的功效, 主治感冒、头痛、牙痛、风湿痹痛等症^[1]。目前关于我国东北产兴安白芷的化学成分的研究甚

收稿日期: 2014-04-08

基金项目: “十二五” 国家科技支撑专项 (2012BAI29B02); 地道药材国家重点实验室、中央本级重大增减支项目“名贵中药资源可持续利用能力建设” (2060302)

作者简介: 赵爱红 (1979—), 女, 博士研究生。

*通信作者 杨秀伟 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

少。为了充分开发利用兴安白芷,并探讨其与《中国药典》2010年版收载的药用白芷物质基础的异同,本研究在对兴安白芷挥发油成分研究^[2]的基础上,利用系统分离方法,对兴安白芷进行了化学成分的系統研究,从其脂溶性部分分离得到40个化合物,其中包括1个新的天然产物,命名为兴安白芷醇(dahurianol, **32**),其化学结构见图1。

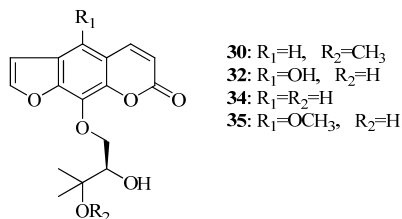


图1 化合物30、32、34和35的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 30, 32, 34, and 35

1 仪器与试剂

Autopol III 型旋光仪 (Rudolph Research Analytical, Flanders, NJ, USA); Bruker AV III 400 型核磁共振波谱仪 (Bruker BioSpin AG Facilities, Fällanden, Switzerland); Finnigan TRACE 2000 GC-MS 质谱仪 (EI-MS, Thermo Finnigan, San Jose, CA, USA); MDS SCIEX API QSTAR 型质谱仪 (ESI-TOF-MS, Applied Biosystems/MDS Sciex, Foster City, CA, USA); LC 3000 半制备型高效液相色谱 (SP-HPLC) 仪系统 (北京创新通恒科技有限公司), 配置 P3050 二元泵, CXTH—3000 色谱工作站; 中压液相色谱柱 (46 cm×2.6 cm, 北京元宝山色谱科技有限公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂产品); GF₂₅₄ 薄层色谱 (TLC) 硅胶板分别为青岛海洋化工厂和 Merck 公司 (Darmstadt, 德国) 产品。分析纯乙醇、甲醇、醋酸乙酯、三氯甲烷、丙酮、环己烷等为北京化工厂产品。

兴安白芷于2010年7月采自吉林省通化市东昌区佐安村,经通化师范学院于俊林教授鉴定为大活 *Angelica dahurica* Benth. et Hook. f. ex Franch. et Sav. 的根,凭证标本 (20100701AD) 存放于北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室。

2 提取与分离

自然干燥的兴安白芷粗粉 (3.0 kg), 用3倍量的70%乙醇水溶液回流提取5次,第1次提取2 h,以后每次1 h,合并提取液,减压回收溶剂得粗提取物 (1.2 kg, 收率40.00%)。将粗提取物混悬于水 (1 L) 中,依次用3倍量的醋酸乙酯、水饱和正丁醇

萃取7次,得醋酸乙酯萃取物125 g (按投料生药计算收率为4.17%,下同)、水饱和正丁醇萃取物120.0 g (4.00%)。

取醋酸乙酯萃取物125 g,经硅胶柱色谱,环己烷-醋酸乙酯 (30:1→1:0) 梯度洗脱,得到组分1 (10.0 g)、2 (8.1 g)、3 (6.7 g) 和4 (7.4 g)。组分1经硅胶柱色谱,环己烷-醋酸乙酯 (6:1) 洗脱,得到亚组分1.1和1.2,亚组分1.1再反复经硅胶柱色谱和半制备型 HPLC (甲醇-水 65:35→70:30) 纯化,得到化合物 **1** (15 mg)、**2** (10 mg)、**3** (6 mg)、**4** (10 mg)、**5** (20 mg); 亚组分1.2再反复经硅胶柱色谱和半制备型 HPLC (甲醇-水 60:40→65:35) 纯化,得到化合物 **6** (8 mg)、**7** (7 mg)、**8** (9 mg)、**9** (10 mg)、**10** (11 mg)。组分2经硅胶柱色谱,环己烷-醋酸乙酯 (3:0.8) 洗脱,得到亚组分2.1、2.2和2.3。亚组分2.1再反复经硅胶柱色谱和半制备型 HPLC (甲醇-水 55:50→60:40) 纯化,得到化合物 **11** (9 mg)、**12** (7 mg); 亚组分2.2再反复经硅胶柱色谱和半制备型 HPLC (甲醇-水 52:48→56:44) 纯化,得到化合物 **13** (16 mg)、**14** (3 mg)、**15** (8 mg)、**16** (9 mg)、**17** (6 mg)、**18** (5 mg); 亚组分2.3再反复经硅胶柱色谱和半制备型 HPLC (甲醇-水 48:52→53:47) 纯化,得到化合物 **19** (11 mg)、**20** (4 mg)、**21** (8 mg)、**22** (10 mg)。组分3经硅胶柱色谱,环己烷-醋酸乙酯 (2:1) 洗脱,得到亚组分3.1、3.2和3.3。亚组分3.1再反复经硅胶柱色谱和半制备型 HPLC (甲醇-水 45:55→50:50) 纯化,得到化合物 **23** (4 mg)、**24** (6 mg)、**25** (10 mg); 亚组分3.2再反复经硅胶柱色谱和半制备型 HPLC (甲醇-水 42:58→46:54) 纯化,得到化合物 **26** (7 mg)、**27** (10 mg)、**28** (19 mg)、**29** (15 mg)、**30** (3 mg); 亚组分3.3再反复经硅胶柱色谱和半制备型 HPLC (甲醇-水 38:62→43:57) 纯化,得到化合物 **31** (8 mg)、**32** (16 mg)、**33** (14 mg)、**34** (10 mg)。组分4经硅胶柱色谱,环己烷-醋酸乙酯 (2:1→1:0) 梯度洗脱,再经半制备型 HPLC (甲醇-水 30:70→40:60) 纯化,得到化合物 **35** (10 mg)、**36** (11 mg)、**37** (8 mg)、**38** (6 mg)、**39** (9 mg)、**40** (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶。EI-MS m/z : 270 $[M]^+$, 202, 174, 144, 118, 89, 89, 69, 53。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.15 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-4), 7.59 (1H, d,

$J = 2.3$ Hz, H-2'), 7.14 (1H, s, H-8), 6.95 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.26 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 5.54 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 4.92 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 1.79 (3H, s, 3''-CH₃), 1.69 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 18.2 (3''-CH₃), 25.8 (3''-CH₃), 69.7 (C-1''), 94.2 (C-8), 105.1 (C-3'), 107.5 (C-10), 112.5 (C-3), 114.2 (C-6), 119.1 (C-2''), 139.6 (C-4), 139.8 (C-3''), 144.9 (C-2'), 149.0 (C-5), 152.7 (C-9), 158.1 (C-7), 161.3 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为异欧前胡素。

化合物 **2**: 无色针晶。EI-MS m/z : 186 [M]⁺, 158, 130, 102, 93, 79, 76, 63, 51。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.80 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.69 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, s, H-5), 7.47 (1H, s, H-8), 6.83 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3'), 6.38 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3)。NMR 数据与文献报道一致^[3], 与对照品共薄层, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **2** 为补骨脂素。

化合物 **3**: 无色针晶。EI-MS m/z : 216 [M]⁺, 201, 188, 173, 145, 89, 74, 63, 51。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.16 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.59 (1H, brs, H-2'), 7.14 (1H, s, H-8), 7.02 (1H, brs, H-3'), 6.28 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.27 (3H, s, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 60.1 (5-OCH₃), 93.9 (C-8), 105.0 (C-3'), 106.5 (C-10), 112.7 (C-3), 112.8 (C-6), 139.2 (C-4), 144.8 (C-2'), 149.6 (C-5), 152.8 (C-9), 158.4 (C-7), 161.2 (C-2)。NMR 数据与文献报道一致^[3], 与对照品共薄层, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **3** 为香柑内酯。

化合物 **4**: 无色针晶。与 β -谷甾醇对照品共 TLC 分析, 3 种展开系统中展开, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **4** 为 β -谷甾醇。

化合物 **5**: 无色针晶。EI-MS m/z : 270 [M]⁺, 202, 174, 115, 69, 63, 51。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.76 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.69 (1H, brs, H-2'), 7.36 (1H, brs, H-3'), 6.81 (1H, s, H-5), 6.37 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 5.61 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 5.01 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 1.74 (3H, s, 3''-CH₃), 1.72 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 18.1 (3''-CH₃), 25.8 (3''-CH₃), 70.2 (C-1''), 106.7 (C-3'), 114.7 (C-3), 113.1 (C-5), 116.5 (C-10), 119.8 (C-2''), 125.9 (C-6), 131.5 (C-8), 139.7 (C-3''), 143.9 (C-9), 146.6 (C-2'), 144.3 (C-4), 148.7 (C-7), 160.5 (C-2)。NMR 数据与文献报道的一致^[3], 与对照品共薄层,

色谱行为一致, 故鉴定化合物 **5** 为欧前胡素。

化合物 **6**: 淡黄色粉末。EI-MS m/z : 300 [M]⁺, 232, 217, 189, 160, 133, 69, 63, 53。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.12 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4), 7.62 (1H, brs, H-2'), 6.99 (1H, brs, H-3'), 6.28 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 5.60 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 4.85 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.17 (3H, s, 5-OCH₃), 1.74 (3H, s, 3''-CH₃), 1.70 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 18.1 (3''-CH₃), 25.8 (3''-CH₃), 60.8 (5-OCH₃), 70.4 (C-1''), 105.0 (C-3'), 107.6 (C-10), 112.8 (C-3), 114.6 (C-6), 119.9 (C-2''), 126.9 (C-8), 139.4 (C-4), 139.7 (C-3''), 144.4 (C-5), 9), 145.1 (C-2'), 150.9 (C-7), 160.5 (C-2)。NMR 数据与文献报道一致^[3], 与对照品共薄层, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **6** 为珊瑚菜内酯。

化合物 **7**: 丝针状结晶。EI-MS m/z : 216 [M]⁺, 201, 186, 173, 158, 145, 130, 102, 89, 63。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.74 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.66 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H-3'), 7.32 (1H, s, H-5), 6.79 (1H, $J = 0.8$ Hz, H-2'), 6.33 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.26 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 61.2 (8-OCH₃), 106.7 (C-3'), 112.9 (C-5), 114.7 (C-3), 116.4 (C-10), 126.1 (C-6), 132.8 (C-8), 143.0 (C-9), 144.3 (C-4), 146.6 (C-2'), 147.6 (C-7), 160.4 (C-2)。NMR 数据与文献报道一致^[3], 与对照品共薄层, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **7** 为花椒毒素。

化合物 **8**: 淡黄色粉末。EI-MS m/z : 246 [M]⁺, 231, 203, 188, 175, 160, 147, 132, 119, 116, 104, 76, 66。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.11 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4), 7.62 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 6.27 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 4.17 (3H, s, -OCH₃), 4.15 (3H, s, -OCH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[3], 与对照品共薄层, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **8** 为异茴芹素。

化合物 **9**: 淡黄色粉末。EI-MS m/z : 258 [M]⁺, 243, 227, 203, 175, 160, 145, 117, 104, 89, 83, 76。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.73 (1H, s, H-5), 7.66 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 6.84 (1H, s, H-8), 6.60 (1H, s, H-2'), 6.29 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 2.24 (3H, s, 3'-CH₃), 1.99 (3H, s, 3'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 21.5 (3'-CH₃), 28.1 (3'-CH₃), 56.3 (7-OCH₃), 99.7 (C-8), 112.2 (C-10), 114.0 (C-3), 124.9 (C-2'), 128.3 (C-6), 130.4 (C-5),

139.4 (C-3'), 143.3 (C-4), 156.7 (C-9), 157.4 (C-7), 160.8 (C-2), 190.5 (C-1')。NMR 数据与文献报道一致^[3], 与对照品共薄层, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **9** 为去氢柳叶白姜花内酯。

化合物 **10**: 白色粉末。EI-MS m/z : 286 $[M]^+$, 215, 202, 187, 174, 157, 145, 129, 85, 71, 59, 51。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.31 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.60 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.18 (1H, s, H-8), 6.83 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.32 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 5.08 (2H, s, H-1''), 2.87 (1H, q, $J = 8.0$ Hz, H-3''), 1.18 (6H, d, $J = 8.0$ Hz, 3''-CH₃×2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 17.9 (3''-CH₃×2), 37.3 (C-3''), 75.0 (C-1''), 95.0 (C-8), 104.5 (C-3'), 107.4 (C-10), 113.1 (C-3), 114.2 (C-6), 139.2 (C-4), 145.5 (C-2'), 147.8 (C-5), 152.5 (C-9), 158.0 (C-7), 160.9 (C-2), 208.8 (C-2'')。以上数据与文献报道一致^[4-5], 故鉴定化合物 **10** 为异氧化前胡素。

化合物 **11**: 无色棱晶。EI-MS m/z : 286 $[M]^+$, 215, 202, 187, 173, 157, 145, 129, 85, 71, 59, 57。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.19 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.60 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.16 (1H, s, H-8), 6.95 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.29 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 4.60 (1H, dd, $J = 10.8, 4.0$ Hz, H-1''a), 4.42 (1H, dd, $J = 10.8, 6.4$ Hz, H-1''b), 3.22 (1H, dd, $J = 6.4, 4.0$ Hz, H-2''), 1.40 (3H, s, 3''-CH₃), 1.33 (3H, s, 3''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 19.0 (3''-CH₃), 24.6 (3''-CH₃), 58.3 (C-3''), 61.1 (C-2''), 72.3 (C-1''), 94.8 (C-8), 104.7 (C-3'), 107.4 (C-10), 113.2 (C-3), 113.5 (C-6), 138.9 (C-4), 145.3 (C-2'), 148.3 (C-5), 152.5 (C-9), 158.0 (C-7), 161.9 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **11** 为氧化前胡素。

化合物 **12**: 白色油状物。EI-MS m/z : 278 $[M]^+$, 259, 246, 231, 203, 188, 175, 149, 57。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, dd, $J = 5.3, 3.5$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J = 5.3, 3.5$ Hz, H-4, 5), 4.30 (4H, t, $J = 6.7$ Hz, H-9, 9'), 1.72 (4H, m, H-11, 11'), 1.44 (4H, m, H-10, 10'), 0.96 (6H, t, $J = 7.4$ Hz, 12, 12'-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **12** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **13**: 淡黄色粉末。EI-MS m/z : 162 $[M]^+$, 134, 105, 78, 69, 63, 51。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.61 (1H, brs, 7-OH), 7.93 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-4), 7.52 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.78 (1H,

dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 102.1 (C-8), 111.2 (C-10), 111.3 (C-3), 113.1 (C-6), 129.6 (C-5), 144.5 (C-4), 155.5 (C-9), 160.4 (C-2), 161.4 (C-7)。NMR 数据与文献报道一致^[3], 与对照品共薄层, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **13** 为伞形花内酯。

化合物 **14**: 淡黄色粉末。EI-MS m/z : 202 $[M]^+$, 174, 145, 118, 89, 74, 63, 51。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.81 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.72 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.27 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 106.8 (C-3'), 110.6 (C-5), 114.2 (C-3), 115.8 (C-10), 126.1 (C-6), 129.5 (C-8), 139.0 (C-9), 144.5 (C-7), 144.9 (C-4), 147.0 (C-2'), 160.3 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **14** 为花椒毒酚。

化合物 **15**: 淡黄色粉末。EI-MS m/z : 232 $[M]^+$, 217, 202, 189, 174, 160, 145, 89, 66。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.15 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.65 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 6.29 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.14 (3H, s, 8-OCH₃), 5.77 (1H, brs, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 61.2 (8-OCH₃), 104.9 (C-3'), 107.2 (C-10), 112.5 (C-3), 115.5 (C-6), 124.9 (C-8), 138.7 (C-9), 139.9 (C-4), 142.2 (C-5), 145.5 (C-2'), 145.9 (C-7), 160.1 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **15** 为 5-羟基-8-甲氧基补骨脂素。

化合物 **16**: 淡黄色粉末。EI-MS m/z : 314 $[M]^+$, 194, 177, 145, 120, 107。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.10 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 7.05 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 7.01 (1H, s, H-2), 6.91 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.80 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.27 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 4.37 (2H, t, $J = 6.9$ Hz, H-8'), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃), 2.93 (2H, t, $J = 6.9$ Hz, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 34.3 (C-7'), 55.9 (3-OCH₃), 65.2 (C-8'), 109.5 (C-2), 114.7 (C-5), 115.3 (C-8), 115.4 (C-2', 6'), 123.1 (C-6), 126.9 (C-1), 129.7 (C-1'), 130.0 (C-3', 5'), 145.1 (C-7), 146.8 (C-3), 148.0 (C-4), 154.5 (C-4'), 167.5 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **16** 为对羟基苯乙醇-反式阿魏酰酯。

化合物 **17**: 无色块状结晶。EI-MS m/z : 286 $[M]^+$,

215, 186, 157, 129, 89, 71。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4), 7.66 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.36 (1H, s, H-5), 6.81 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.36 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 5.19 (2H, s, H-1''), 3.05 (1H, q, $J = 7.2$ Hz, H-3''), 1.20 (6H, d, $J = 7.2$ Hz, 3''-CH₃ × 2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 17.9 (3''-CH₃ × 2), 37.0 (C-3''), 75.3 (C-1''), 106.8 (C-3'), 113.3 (C-5), 114.8 (C-3), 116.6 (C-10), 126.1 (C-6), 131.1 (C-8), 142.6 (C-9), 144.3 (C-4), 146.7 (C-2'), 147.1 (C-7), 160.1 (C-2), 209.8 (C-2'')。以上 NMR 数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **17** 为牧草栓翅芹酮。

化合物 **18**: 白色粉末。EI-MS m/z : 316 $[\text{M}]^+$, 245, 231, 217, 203, 188, 160。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.11 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.61 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.27 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 5.02 (2H, s, H-1''), 4.17 (3H, s, 5-OCH₃), 3.09 (1H, q, $J = 6.8$ Hz, H-3''), 1.20 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, 2 × 3''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 17.9 (2 × 3''-CH₃), 34.0 (C-3''), 36.9 (C-3''), 60.8 (5-OCH₃), 75.9 (C-1''), 105.1 (C-3'), 107.6 (C-10), 112.8 (C-3), 114.8 (C-6), 126.5 (C-8), 139.4 (C-4), 143.2 (C-9), 144.6 (C-5), 145.2 (C-2'), 149.5 (C-7), 160.0 (C-2), 210.2 (C-2'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **18** 为异白当归脑。

化合物 **19**: 白色粉末。EI-MS m/z : 286 $[\text{M}]^+$, 215, 202, 185, 174, 145, 129, 85, 71, 59。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.77 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.39 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.57 (2H, d, $J = 5.6$ Hz, H-1''), 3.31 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, H-2''), 1.34 (3H, s, 3''-CH₃), 1.28 (3H, s, 3''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 18.8 (3''-CH₃), 24.5 (3''-CH₃), 58.1 (C-3''), 61.3 (C-2''), 72.4 (C-1''), 106.8 (C-3'), 113.8 (C-5), 114.8 (C-3), 116.5 (C-10), 126.0 (C-6), 131.4 (C-8), 143.6 (C-9), 144.3 (C-4), 146.8 (C-2'), 148.3 (C-7), 160.3 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[11-12], 故鉴定化合物 **19** 为白芷属素。

化合物 **20**: 白色粉末。EI-MS m/z : 246 $[\text{M}]^+$, 213, 187, 175, 160, 131, 102, 77, 59。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.25 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.74 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.79 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-2'),

3.31 (2H, m, H-1'), 1.36 (3H, s, 3'-CH₃), 1.24 (3H, s, 3'-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 26.0 (3'-CH₃), 24.0 (3'-CH₃), 27.6 (C-1'), 71.8 (C-3'), 91.4 (C-2'), 106.6 (C-6), 112.2 (C-3), 113.1 (C-10), 114.0 (C-8), 128.7 (C-5), 144.0 (C-4), 151.3 (C-9), 161.0 (C-2), 163.7 (C-7)。NMR 数据与文献报道一致^[13], 与对照品共薄层, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **20** 为二氢欧山芹醇。

化合物 **21**: 白色粉末。EI-MS m/z : 286 $[\text{M}]^+$, 215, 202, 174, 145, 89, 63。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.77 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.69 (1H, brs, H-2'), 7.39 (1H, s, H-5), 6.83 (1H, brs, H-3'), 6.37 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 5.16 (1H, brs, H-4''a), 4.99 (1H, brs, H-4''b), 4.61 (1H, dd, $J = 9.8, 2.4$ Hz, H-1''a), 4.54 (1H, brd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, H-1''b), 4.31 (1H, dd, $J = 9.8, 8.8$ Hz, H-2''), 1.82 (3H, s, 3''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 19.0 (C-5''), 73.9 (C-2''), 77.4 (C-1''), 106.9 (C-3'), 112.8 (C-4'', 4'), 113.8 (C-5), 114.8 (C-3), 116.5 (C-10), 126.0 (C-6), 131.6 (C-8), 142.8 (C-9), 143.4 (C-3''), 144.3 (C-4), 146.8 (C-2'), 148.1 (C-7), 160.3 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **21** 为异栓翅芹醇。

化合物 **22**: 无色针晶。EI-MS m/z : 286 $[\text{M}]^+$, 232, 217, 202, 174, 145, 118, 89, 57。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.18 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.60 (1H, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 7.17 (1H, s, H-8), 6.97 (1H, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.28 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 5.20 (1H, brs, H-4''b), 5.07 (1H, brs, H-4''a), 4.39 (1H, dd, $J = 9.7, 7.0$ Hz, H-1''a), 4.46 (1H, dd, $J = 9.7, 3.5$ Hz, H-1''b), 4.55 (1H, dd, $J = 7.0, 3.5$ Hz, H-2''), 1.84 (3H, s, 3''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 18.7 (C-5''), 74.2 (C-1''), 75.7 (C-2''), 94.7 (C-8), 104.7 (C-3'), 107.4 (C-10), 113.0 (C-4''), 113.4 (C-3), 114.2 (C-6), 139.1 (C-4), 143.3 (C-5), 148.5 (C-3''), 152.6 (C-9), 158.1 (C-7), 161.0 (C-2), 145.2 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **22** 为栓翅芹烯醇。

化合物 **23**: 白色粉末。EI-MS m/z : 362 $[\text{M}]^+$, 232, 217, 202, 174, 87, 59。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.11 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.62 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.27 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 4.60 (1H, dd, $J = 10.2, 3.0$ Hz, H-1''a), 4.23 (1H, dd, $J = 10.2, 8.2$ Hz, H-1''b), 4.17 (3H, s, 5-OCH₃), 3.98 (1H, dd, $J = 8.2, 3.0$ Hz, H-2''), 3.47

(2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.26 (3H, s, $3''\text{-CH}_3$), 1.25 (3H, s, $3''\text{-CH}_3$), 1.14 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 16.1 ($3''\text{-CH}_3$), 21.3 ($3''\text{-CH}_3$), 22.0 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 56.7 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 60.8 (5-OCH₃), 73.9 (C-1''), 75.8 (C-2''), 75.9 (C-3''), 105.1 (C-3'), 107.6 (C-10), 112.8 (C-3), 114.7 (C-6), 127.3 (C-8), 139.4 (C-4), 144.0 (C-9), 144.6 (C-5), 145.2 (C-2'), 150.3 (C-7), 160.3 (C-2)。参考文献报道^[3]中比克白芷素和氧化前胡素乙醇醚 (oxypeucedanin ethanolate; oxypeucedanin hydrate-3''-ethyl ether) 进行了 NMR 信号归属, 该化合物在文献报道中^[14]命名为比克白芷素乙醚 (byakangelicin ethoxide), 但无 NMR 数据报道。本实验为首次报道其 NMR 数据。

化合物 **24**: 淡黄色粉末。EI-MS m/z : 316 $[\text{M}]^+$, 232, 217, 189, 161。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.09 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.62 (1H, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 6.26 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 5.14 (1H, brs, H-4''a), 4.97 (1H, brs, H-4''b), 4.48 (2H, dd, $J = 10.0, 2.4$ Hz, H-1''), 4.15 (1H, t, $J = 2.4$ Hz, H-2''), 4.18 (3H, s, 5-OCH₃), 1.80 (3H, s, $3''\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 18.9 (C-5''), 60.7 (-OCH₃), 73.8 (C-1''), 77.7 (C-2''), 105.2 (C-3'), 107.5 (C-10), 112.6 (C-4''), 112.8 (C-3), 114.4 (C-6), 126.8 (C-8), 139.3 (C-4), 142.8 (C-3''), 144.0 (C-9), 144.8 (C-5), 145.2 (C-2'), 150.3 (C-7), 160.1 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[10,15], 故鉴定化合物 **24** 为新白当归脑。

化合物 **25**: 淡黄色粉末。EI-MS m/z : 318 $[\text{M}]^+$, 232, 202, 174, 145, 73。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.22 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.59 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.16 (1H, s, H-8), 7.00 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.28 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 4.57 (1H, dd, $J = 10.0, 3.0$ Hz, H-1''a), 4.39 (1H, dd, $J = 10.0, 7.8$ Hz, H-1''b), 3.94 (1H, dd, $J = 7.8, 3.0$ Hz, H-2''), 3.27 (3H, s, $3''\text{-OCH}_3$), 1.27 (3H, s, $3''\text{-CH}_3$), 1.24 (3H, s, $3''\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.6 ($3''\text{-CH}_3$), 20.7 ($3''\text{-CH}_3$), 49.3 ($3''\text{-OCH}_3$), 74.3 (C-1''), 75.9 (C-3''), 76.2 (C-2''), 94.5 (C-8), 104.9 (C-3'), 107.4 (C-10), 112.9 (C-3), 114.1 (C-6), 139.3 (C-4), 145.0 (C-2'), 148.8 (C-5), 152.6 (C-9), 158.1 (C-7), 161.1 (C-2)。以上 NMR 数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **25** 为氧化前胡素甲醚。

化合物 **26**: 无色针晶。EI-MS m/z : 192 $[\text{M}]^+$, 177,

164, 149, 121, 79, 69, 51。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.60 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 6.92 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 6.15 (1H, s, 6-OH), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 与对照品共薄层, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **26** 为异东莨菪内酯。

化合物 **27**: 白色粉末。EI-MS m/z : 244 $[\text{M}]^+$, 229, 198, 187, 149, 115, 100, 69, 51。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.79 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.60 (1H, s, H-5), 7.43 (1H, s, H-8), 6.63 (1H, s, H-3'), 6.37 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 1.69 (6H, s, $1''\text{-CH}_3 \times 2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 28.7 ($1''\text{-CH}_3 \times 2$), 69.4 (C-1''), 99.8 (C-3'), 100.0 (C-8), 114.6 (C-3), 115.4 (C-10), 119.5 (C-5), 125.9 (C-6), 144.1 (C-4), 151.9 (C-9), 156.4 (C-7), 161.1 (C-2), 165.4 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **27** 为 1', 2'-去氢印楝昔元。

化合物 **28**: 无色针晶。EI-MS m/z : 376 $[\text{M}]^+$, 287, 205, 83。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4), 7.56 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 5.90 (1H, dq, $J = 7.2, 1.1$ Hz, H-3''), 5.61 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1'), 5.12 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃), 1.74 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, $2''\text{-CH}_3$), 1.64 (3H, dd, $J = 7.2, 1.1$ Hz, $4''\text{-CH}_3$), 1.54 (3H, s, $3'\text{-CH}_3$), 1.23 (3H, s, $3'\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 15.4 ($3''\text{-CH}_3$), 20.4 ($2''\text{-CH}_3$), 26.3 ($3'\text{-CH}_3$), 27.9 ($3'\text{-CH}_3$), 56.2 (7-OCH₃), 67.4 (C-1'), 74.4 (C-3'), 75.7 (C-2'), 98.4 (C-8), 111.8 (C-10), 112.9 (C-3), 126.5 (C-5, 2''), 127.2 (C-6), 137.7 (C-3''), 143.6 (C-4), 155.1 (C-9), 159.1 (C-7), 161.3 (C-2), 166.5 (C-1'')。以上数据与文献报道一致^[3], 故确定化合物 **28** 为当归醇 A。

化合物 **29**: 无色针晶。EI-MS m/z : 378 $[\text{M}]^+$, 289, 218, 205, 189, 175, 85。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-4), 7.60 (1H, s, H-5), 6.74 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-3), 5.59 (1H, brs, H-1'), 5.10 (1H, brs, H-2'), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃), 2.06 (1H, dd, $J = 15.0, 7.0$ Hz, H-2''b), 1.92 (1H, dd, $J = 15.0, 7.0$ Hz, H-2''a), 1.80 (1H, dq, $J = 7.0, 6.5$ Hz, H-3''), 1.54 (3H, s, $3'\text{-CH}_3$), 1.22 (3H, s, $3'\text{-CH}_3$), 0.71 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, $3''\text{-CH}_3$), 0.61 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, $3''\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 22.1 ($3''\text{-CH}_3$), 22.4 ($3''\text{-CH}_3$), 25.2 (C-3''), 26.2

(3'-CH₃), 28.0 (3'-CH₃), 42.8 (C-2''), 56.2 (7-OCH₃), 67.6 (C-1'), 74.5 (C-3'), 75.6 (C-2'), 98.6 (C-8), 111.9 (C-10), 113.1 (C-3), 126.4 (C-5), 126.4 (C-6), 143.5 (C-4), 155.2 (C-9), 159.0 (C-7), 161.3 (C-2), 171.8 (C-1''). 以上数据与文献报道的一致^[18], 故鉴定化合物 **29** 为当归醇 E。

化合物 **30**: 白色粉末。[α]_D²⁵ +32.1° (*c* 0.10, CHCl₃); EI-MS *m/z*: 318 [M]⁺, 274, 202, 174, 73; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.77 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.70 (1H, brs, H-2'), 7.38 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, brs, H-3'), 6.37 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3), 4.72 (1H, dd, *J* = 10.4, 2.8 Hz, H-1''a), 4.39 (1H, dd, *J* = 10.4, 8.2 Hz, H-1''b), 4.01 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.8 Hz, H-2''), 3.25 (3H, s, 3''-OCH₃), 1.27 (6H, s, 3''-CH₃ × 2); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 20.6 (3''-CH₃), 21.4 (3''-CH₃), 49.4 (OCH₃), 75.4 (C-1''), 75.6 (C-3''), 76.0 (C-2''), 106.8 (C-3'), 113.5 (C-5), 114.8 (C-3), 116.5 (C-10), 126.0 (C-6), 131.9 (C-8), 143.0 (C-9), 144.3 (C-4), 146.8 (C-2'), 148.2 (C-7), 160.3 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **30** 为叔-O-甲基独活属醇。

化合物 **31**: 白色粉末。[α]_D²⁵ -19.23° (*c* 0.01, MeOH); EI-MS *m/z*: 246 [M]⁺, 213, 187, 160, 131, 77, 59。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.55 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4), 7.19 (1H, s, H-8), 6.68 (1H, s, H-5), 6.16 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 4.72 (1H, t, *J* = 8.4 Hz, H-2'), 3.23 (1H, dd, *J* = 16.0, 8.4 Hz, H-3'a), 3.16 (1H, dd, *J* = 16.0, 8.4 Hz, H-3'b), 1.35 (3H, s, 4'-CH₃), 1.22 (3H, s, 4'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 24.3 (4'-CH₃), 26.0 (4'-CH₃), 29.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 91.1 (C-2'), 97.8 (C-8), 112.1 (C-3), 112.6 (C-9), 123.3 (C-5), 125.1 (C-6), 143.7 (C-4), 155.5 (C-10), 161.4 (C-2), 163.1 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **31** 为印楝昔元。

化合物 **32**: 白色粉末。[α]_D²⁵ +28.3° (*c* 0.10, CHCl₃); ESI-MS *m/z*: 343 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.67 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.63 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3'), 6.25 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3), 4.69 (1H, dd, *J* = 10.4, 2.6 Hz, H-1''a), 4.37 (1H, dd, *J* = 10.4, 8.0 Hz, H-1''b), 3.87 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.6 Hz, H-2''), 1.29 (3H, s, 3''-CH₃), 1.26 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 25.0 (3''-CH₃), 26.1 (3''-CH₃), 71.5

(C-3''), 75.3 (C-1''), 76.1 (C-2''), 106.6 (C-3'), 113.3 (C-10), 114.2 (C-3), 116.1 (C-6), 125.9 (C-8), 131.3 (C-4), 142.7 (C-9), 144.3 (C-5), 146.6 (C-2'), 147.4 (C-7), 160.4 (C-2)。根据以上数据并与熟知的化合物 **30**、**34** 和 **35** 比较, 确定了化合物 **32** 的平面结构。化合物 **30**、**34** 和 **35** 的 2'位绝对构型均已确定, 为 *R* 型, 且皆具有正的旋光性, 比较这 4 个化合物的比旋光度值, 确定化合物 **32** 的 2'位亦为 *R* 型。因此。化合物 **32** 的化学结构确定为 8-[(2'*R*)-2', 3'-二羟基-3'-甲基丁氧基]香柑醇 (8-[(2'*R*)-2', 3'-dihydroxy-3'-methyl butoxy] bergaptol)。在化合物 **35** 的大鼠体内代谢研究中^[21], 曾发现大鼠尿液代谢产物中存在化合物 **32**。因此, 本实验报道的化合物 **32** 是 1 个新的天然产物, 命名为兴安白芷醇 (dahurianol)。本实验首次报道 **32** 的详细的 NMR 数据。

化合物 **33**: 淡黄色粉末。EI-MS *m/z*: 304 [M]⁺, 202, 187, 174, 145, 118, 89, 59。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.14 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.57 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.05 (1H, s, H-8), 6.97 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3'), 6.20 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3), 4.54 (1H, dd, *J* = 9.8, 2.8 Hz, H-1''a), 4.42 (1H, dd, *J* = 9.8, 8.0 Hz, H-1''b), 3.90 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.8 Hz, H-2''), 1.35 (3H, s, 3''-CH₃), 1.30 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 25.1 (3''-CH₃), 26.6 (3''-CH₃), 71.7 (C-3''), 74.5 (C-1''), 76.6 (C-2''), 94.7 (C-8), 104.7 (C-3'), 107.3 (C-10), 112.9 (C-3), 114.2 (C-6), 139.1 (C-4), 145.2 (C-2'), 148.5 (C-5), 152.5 (C-9), 158.1 (C-7), 161.2 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **33** 为水合氧化前胡素。

化合物 **34**: 白色粉末。[α]_D²⁵ +26.9° (*c* 0.10, CHCl₃); EI-MS *m/z*: 304 [M]⁺, 289, 202, 174, 145, 129, 118, 89, 59。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.77 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.70 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 7.39 (1H, s, H-5), 6.83 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3), 4.75 (1H, dd, *J* = 10.2, 2.8 Hz, H-1''a), 4.41 (1H, dd, *J* = 10.2, 7.8 Hz, H-1''b), 3.87 (1H, dd, *J* = 7.8, 2.8 Hz, H-2''), 1.33 (3H, s, 3''-CH₃), 1.30 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 25.1 (3''-CH₃), 26.7 (3''-CH₃), 71.5 (C-3''), 75.7 (C-1''), 76.1 (C-2''), 106.9 (C-3'), 113.8 (C-5), 114.8 (C-3), 116.5 (C-10), 126.1 (C-6), 131.6 (C-8), 143.4 (C-9), 144.3 (C-4), 146.8 (C-2'), 148.0

(C-7), 160.1 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **34** 为独活属醇。

化合物 **35**: 白色粉末。 $[\alpha]_D^{25} +27.8^\circ$ (c 0.1, CHCl_3); EI-MS m/z : 334 $[\text{M}]^+$, 232, 217, 203, 189, 161, 143, 133, 105, 77, 59。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.12 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.63 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.01 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.28 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 4.60 (1H, dd, $J = 10.1, 2.5$ Hz, H-1''a), 4.26 (1H, dd, $J = 10.1, 7.8$ Hz, H-1''b), 4.18 (3H, s, 5-OCH₃), 3.83 (1H, dd, $J = 7.8, 2.5$ Hz, H-2''), 1.32 (3H, s, 3''-CH₃), 1.28 (3H, s, 3''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 25.1 (3''-CH₃), 26.7 (3''-CH₃), 60.7 (5-OCH₃), 71.5 (C-3''), 76.0 (C-1''), 76.1 (C-2''), 105.3 (C-3'), 107.5 (C-10), 112.9 (C-3), 114.5 (C-6), 126.9 (C-8), 139.4 (C-4), 143.9 (C-9), 144.9 (C-5), 145.2 (C-2'), 150.2 (C-7), 160.1 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **35** 为白当归素。

化合物 **36**: 无色黏性油状物。EI-MS m/z : 378 $[\text{M}]^+$, 290, 257, 218, 205, 189, 131, 85。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.60 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.53 (1H, brs, H-5), 6.80 (1H, brs, H-8), 6.25 (1H, brs, H-1'), 6.24 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 3.84 (1H, brs, H-2'), 2.20 (2H, dd, $J = 6.6, 0.8$ Hz, H-2''), 2.06 (1H, dq, $J = 13.2, 6.6$ Hz, H-3''), 1.29 (3H, s, 3'-CH₃), 1.23 (3H, s, 3'-CH₃), 0.90 (1H, brd, $J = 6.6$ Hz, 3''-CH₃), 0.89 (1H, brd, $J = 6.6$ Hz, 3''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 22.0 (3''-CH₃), 22.1 (3''-CH₃), 25.2 (3'-CH₃), 26.6 (3'-CH₃), 43.1 (C-2''), 56.0 (7-OCH₃), 68.1 (C-1'), 72.6 (C-3'), 77.5 (C-2'), 98.6 (C-8), 111.7 (C-10), 112.5 (C-3), 124.6 (C-5), 126.9 (C-6), 143.6 (C-4), 154.9 (C-9), 160.1 (C-2), 160.2 (C-7), 171.5 (C-1'')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **36** 为当归醇 L。

化合物 **37**: 无色黏性油状物。EI-MS m/z : 378 $[\text{M}]^+$, 290, 257, 218, 205, 189, 131, 85。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.53 (1H, brs, H-5), 6.81 (1H, brs, H-8), 6.24 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 6.22 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 3.94 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-2'), 1.28 (3H, s, 3'-CH₃), 1.26 (3H, s, 3'-CH₃), 6.12 (1H, dq, $J = 7.0, 1.5$ Hz, H-3''), 1.98 (3H, brd, $J = 7.0, 0.8$ Hz, 3''-CH₃), 1.95 (3H, d, $J = 0.8$ Hz, 2''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100

MHz, CDCl_3) δ : 15.4 (3''-CH₃), 20.2 (3''-CH₃), 24.8 (3'-CH₃), 27.4 (3'-CH₃), 56.0 (7-OCH₃), 69.2 (C-1'), 72.4 (C-3'), 78.1 (C-2'), 98.6 (C-8), 111.7 (C-10), 112.5 (C-3), 124.6 (C-2''), 126.9 (C-6), 128.2 (C-5), 139.0 (C-3''), 143.6 (C-4), 154.9 (C-9), 160.1 (C-2), 160.2 (C-7), 166.1 (C-1'')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **37** 为当归醇 G。

化合物 **38**: 白色针晶。EI-MS m/z : 178 $[\text{M}]^+$, 161, 149, 135, 107, 77。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-9), 7.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.13 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.07 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.60 (1H, dd, $J = 16.0, 8.0$ Hz, H-8), 3.95 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 56.0 (3-OCH₃), 109.4 (C-2), 114.9 (C-5), 123.9 (C-1), 126.4 (C-6, 8), 146.9 (C-4), 148.9 (C-3), 153.1 (C-7), 193.6 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **38** 为反式松柏醛。

化合物 **39**: 无色针晶。EI-MS m/z : 168 $[\text{M}]^+$, 153, 125, 97, 79, 51。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.58 (1H, brs, -COOH), 7.44 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.43 (1H, dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 55.5 (3-OCH₃), 112.8 (C-5), 114.9 (C-2), 123.3 (C-1, 6), 147.1 (C-4), 150.8 (C-3), 167.7 (COOH)。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **39** 为香草酸。

化合物 **40**: 白色针晶。EI-MS m/z : 194 $[\text{M}]^+$, 179, 151, 133, 105, 77。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.04 (1H, s, -OH), 9.59 (1H, brs, -COOH), 7.49 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.27 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.08 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.36 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 55.7 (3-OCH₃), 111.2 (C-8), 115.5 (C-5), 115.6 (C-2), 122.8 (C-6), 125.8 (C-1), 144.5 (C-7), 147.9 (C-4), 149.1 (C-3), 168.0 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **40** 为反式阿魏酸。

4 讨论

《中国药典》2010 版(一部)白芷项下收载白芷基原植物有伞形科植物白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. 或杭白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook.

f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan^[26]。从物种的拉丁学名上判断,兴安白芷与上述白芷应为同一物种,其区别是兴安白芷是野生品,上述白芷为栽培品^[27]。通过分子生物学研究,文献报道中^[28-29]定义兴安白芷是药用白芷的野生近缘种。从这个意义上,本实验中除化合物 **3** 和 **8**^[30]外,其他化合物均为首次从兴安白芷中分离鉴定。有关兴安白芷与药用白芷化学成分上的异同点,本课题组正在进行药用白芷化学成分的详细研究,将在后续详细报道。

参考文献

- [1] 周以良. 黑龙江省中药志 [M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2003.
- [2] 赵爱红, 杨鑫宝, 杨秀伟, 等. 兴安白芷的挥发油成分分析 [J]. 药物分析杂志, 2012, 32(5): 763-768.
- [3] 赵爱红, 杨秀伟, 杨鑫宝, 等. 祁白芷根中新的天然产物 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(16): 2400-2407.
- [4] 孙汉董, 林中文, 钮芳娣. 伞形科中药的研究 (VI): 长前胡的化学成分 (第二报) [J]. 云南植物研究, 1983, 5(4): 433-436.
- [5] 蔡正军, 但飞君, 程凡, 等. 白根独活抗菌有效部位的化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(8): 1160-1162.
- [6] 顾琼, 张雪梅, 王睿睿, 等. 法落海的化学成分及抗 HIV 活性 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(2): 239-244.
- [7] 张俭, 李胜华, 谷荣辉, 等. 水芹的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1289-1292.
- [8] Nakata H, Sashida Y, Shimomura H. A new phenolic compound from *Heracleum lanatum* Michx. var. *nippinicum* Hara. II [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(12): 4554-4556.
- [9] 肖永庆, 崔淑莲, 刘晓宏, 等. 云南羌活化学成分研究 (I) [J]. 中国中药杂志, 1995, 20(7): 423-425.
- [10] Adebajo A C, Reisch J. Minor furocoumarins of *Murraya koenigii* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(3): 334-337.
- [11] 孙汉董, 林中文, 钮芳娣. 伞形科中药的研究. 白亮独活根的化学成分 (I) [J]. 云南植物研究, 1984, 6(1): 99-102.
- [12] Miftakhova A F, Burasheva G S, Abilov Z A. Coumarins from the aerial part of *Halocnemum strobilaceum* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72(3): 319-321.
- [13] 张才煜, 张本刚, 杨秀伟. 独活化学成分的研究 [J]. 解放军药学报, 2007, 23(4): 241-245.
- [14] Gonzalez A G, Cardona R J, Diaz C E. Umbelliferae components. XIX. Coumarins of *Peucedanum stenocarpum* Boiss and Reuter and of *Scandix pectens-veneris* L. [J]. *Anal Quimica*, 1978, 74(4): 637-640.
- [15] 周爱德, 李强, 雷海民. 白芷化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1081-1083.
- [16] 宋萍萍, 孙明毅, 徐增莱, 等. 三种当归属植物的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(6): 833-835.
- [17] 刁远明, 高幼衡, 彭新生, 等. 三叉苦化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1309-1311.
- [18] Baba K, Matsuyama Y, Kozawa M. Studies on coumarins from the root of *Angelica pubescens* Maxim. IV. Structures of angelol-type prenylcoumarins [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(6): 2025-2035.
- [19] Baba K, Matsuyama Y, Fukumoto M, et al. Chemical studies of *Angelica ursina* Maxim. [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1983, 103(10): 1091-1095.
- [20] 乔博灵, 王长岱, 石惠丽, 等. 羊红膻根化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 1996, 27(3): 136-138.
- [21] Kwon O S, Song Y S, Shin K H, et al. Identification of new urinary metabolites of byakangelicin, a component of *Angelicae dahuricae* Radix, in rats [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(8): 606-611.
- [22] Liu J H, Xu S X, Yao X S, et al. Angelol-type coumarins from *Angelica pubescens* f. *biserrata* and their inhibitory effect on platelet aggregation [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(5): 1099-1101.
- [23] 任刚, 罗仇平, 黄慧莲, 等. 畚药半边风化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(1): 62-64.
- [24] 梁侨丽, 孔丽娟, 吴启南, 等. 三棱的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1061-1064.
- [25] 曹跃, 王丽, 陈昱竹, 等. 火绒草中酚类成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(8): 606-608.
- [26] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [27] 杨滨, 王敏, 曹春雨, 等. 中药白芷的分子遗传及其原植物分析 [J]. 中国药理学杂志, 2004, 39(9): 654-657.
- [28] 黄璐琦, 王敏, 付桂芳, 等. 中药白芷种质资源的 RAPD 分析 [J]. 中国中药杂志, 1999, 24(8): 457-459.
- [29] 王娜, 马逾英, 卢晓琳, 等. 白芷近缘野生种兴安白芷的生物学研究 [J]. 华西药理学杂志, 2011, 26(2): 155-157.
- [30] 吴寿金, 李德玉, 张丽, 等. 走马芹中香豆素成分的研究 [J]. 药学报, 1986, 21(8): 599-604.