

• 化学成分 •

规范化种植川芎化学成分研究

韦 玮, 徐 巍, 杨秀伟*

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

摘要: 目的 研究规范化种植川芎 95%乙醇水提取物的化学成分。方法 采用硅胶、高效液相色谱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 从川芎 95%乙醇水提取物中分离出 41 个化合物, 其中的 34 个分别鉴定为花椒毒素 (1)、3-丁烯基苯酐 (2)、Z-藁本内酯 (3)、洋川芎内酯 A (4)、洋川芎内酯 H (5)、洋川芎内酯 I (6)、松柏醇 (7)、3-丙基茴香醚 (8)、环氧藁本内酯 (9)、5-羟基-3-丁烯基苯酐 (10)、川芎二内酯 R₁ (11)、新川芎内酯 (12)、Z'-3,8-去氢-6,6',7,3'a-二聚苯酐 (13)、东当归内酯 B (14)、当归萨螺内酯 (15)、佛手酚 (16)、洋川芎内酯 D (17)、4-羟基-3-丁基苯酐 (18)、5-羟甲基糠醛 (19)、香草醛 (20)、欧当归内酯 A (21)、阿魏酸 (22)、4-羟基-3-甲氧基苯丙酮 (23)、阿魏酸乙酯 (24)、镰叶芹二醇 (25)、美洲刺参二醇 (26)、洋川芎内酯 E (27)、豆甾醇 (28)、孕烯醇酮 (29)、异茴芹内酯 (30)、β-谷甾醇 (31)、邻苯二甲酸二丁酯 (32)、邻苯二甲酸二异丁酯 (33)、松柏醛 (34)。结论 化合物 1、8、16、23、26 和 30 为首次从川芎中分离得到。

关键词: 川芎; 伞形科; 藁本内酯类; 香豆素类; 生物活性; 物质基础

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章** 0253-2670(2017)15-3017-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.15.001

Chemical constituents from *Chuanxiong Rhizoma* in standardization implantation

WEI Wei, XU Wei, 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 in 95% ethanol aqueous extract of *Chuanxiong Rhizoma*. **Methods** The compounds were separated and purified by repeated column chromatography on silica gel and high performance liquid chromatography, and their structures were determined by spectroscopic data analyses. **Results** Forty-one compounds were obtained. Among them, 34 compounds were identified as xanthotoxin (1), 3-butylenephthalide (2), Z-ligustilide (3), senkyunolide A (4), senkyunolide H (5), senkyunolide I (6), coniferyl alcohol (7), 3-propylanisole (8), epoxyligustilide (9), 5-hydroxy-3-butylene-phthalide (10), chuanxiongdiolide R₁ (11), neocnidilide (12), Z'-3,8-dihydro-6,6',7,3'a-diligustilide (13), tokinolide B (14), ansapirolide (15), bergaptol (16), senkyunolide D (17), 4-hydroxy-3-butyl-phthalide (18), 5-hydroxymethylfurfural (19), vanillin (20), levistolide A (21), trans-ferulic acid (22), 4-hydroxy-3-methoxypropiofenone (23), ethyl ferulate (24), falcariindiol (25), oplopandiol (26), senkyunolide E (27), stigmasterol (28), pregnenolone (29), isopimpinellin (30), β-sitosterol (31), dibutylphthalate (32), diisobutylphthalate (33), and coniferyl aldehyde (34), respectively. **Conclusion** Compounds 1, 8, 16, 23, 26, and 30 are isolated from *Chuanxiong Rhizoma* for the first time.

Key words: *Chuanxiong Rhizoma*; Umbelliferae; ligustilides; coumarins; bioactivity; substance foundation

川芎 *Chuanxiong Rhizoma* 为伞形科植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎, 始载于《神农本草经》, 列为中品, 具有活血行气、祛风止痛之功效, 用于胸痹心痛、胸胁刺痛、跌扑肿痛、月经不调、经闭痛经、头痛、风湿痹通等诸症。此外, 还可用于美容、代茶饮、制作耳枕辅助治疗高

收稿日期: 2016-12-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81473321); “十二五”国家科技支撑计划 (2011BAI07B08)

作者简介: 韦 玮, 男, 北京大学药学院博士研究生, 主要从事中草药生物活性物质基础研究。

*通信作者 杨秀伟, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事中药有效物质基础和药物代谢研究。Tel: (010)82801569 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

血压等。川芎主产于四川、云南、贵州、广西、湖北等地。四川省彭州市是川芎的道地产区之一，位于彭州市葛仙山镇的群柏村和百顺村的“新荷花川芎生产基地”已通过国家中药材 GAP 认证。《中国药典》、原卫生部药品标准《中药成方制剂》第1~20册，以及部分新药标准中含川芎的中成药达678个，川芎可谓常用传统中药之一。中药物质基础研究是中药继承、发展、创新的关键科学问题^[1]。虽然已有许多关于川芎化学成分研究的报道^[2-18]，但规范化种植基地栽培的川芎与非规范化种植基地栽培的川芎在化学成分上可能存在差异^[19]。本课题组曾报道了川芎中7个新化合物川芎醇内酯(chuanxiongrolide) L1、L2、L3、L4、L5^[20]，(3Z')-(3S,8S,3a'S,6'R)-4,5-去氢-3.3a',8.6'-双藁本内酯[(3Z')-(3S,8S,3a'S,6'R)-4,5-dehydro-3.3a',8.6'-dilignustilide] 和川芎二内酯 R₃ (chuanxiongdilide R₃)^[21] 的分离和结构鉴定，以及它们对脂多糖诱导的鼠性巨噬细胞一氧化氮产生的抑制作用^[20]。本实验报道从规范化种植川芎95%乙醇水提取物中分离鉴定的其他34个化合物，分别为花椒毒素(xanthotoxin, 1)、3-丁烯基苯酐(3-butylidenephthalide, 2)、Z-藁本内酯(Z-lignustilide, 3)、洋川芎内酯A(senkyunolide A, 4)、洋川芎内酯H(senkyunolide H, 5)、洋川芎内酯I(senkyunolide I, 6)、松柏醇(coniferyl alcohol, 7)、3-丙基茴香醚(3-propylanisole, 8)、环氧藁本内酯(epoxylignustilide, 9)、5-羟基-3-丁烯基苯酐(5-hydroxy-3-butylidenephthalide, 10)、川芎二内酯 R₁ (chuanxiongdilide R₁, 11)、新川芎内酯(neocnidilide, 12)、Z'-3,8-去氢-6.6',7.3'a'-二聚苯酐(Z'-3,8-dihydro-6.6',7.3'a'-dilignustilide, 13)、东当归内酯B(tokinolide B, 14)、当归萨螺内酯(ansaspirolide, 15)、佛手酚(bergaptol, 16)、洋川芎内酯D(senkyunolide D, 17)、4-羟基-3-丁基苯酐(4-hydroxy-3-butylidenephthalide, 18)、5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, 19)、香草醛(vanillin, 20)、欧当归内酯A(levistolide A, 21)、阿魏酸(trans-ferulic acid, 22)、4-羟基-3-甲氧基苯丙酮(4-hydroxy-3-methoxypropionophenone, 23)、阿魏酸乙酯(ethyl ferulate, 24)、镰叶芹二醇(falcarindiol, 25)、美洲刺参二醇(oplopandiol, 26)、洋川芎内酯E(senkyunolide E, 27)、豆甾醇(stigmasterol, 28)、孕烯醇酮(pregnenolone, 29)、异茴芹内酯

(isopimpinellin, 30)、β-谷甾醇(β-sitosterol, 31)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutylphthalate, 32)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutylphthalate, 33)、松柏醛(coniferyl aldehyde, 34)。其中，化合物1、8、16、23、26和30为首次从川芎中分离得到。

1 仪器与材料

XT-4A型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); MDS SCIEX API QSTAR型质谱仪(ESI-TOF-MS; Applied Biosystems/MDS Sciex., Foster, 美国)和Finnigan TRACE 2000型质谱仪(EI-MS; Thermo Finnigan Inc., San Jose, 美国); Bruker AV III 400型核磁共振波谱仪(Bruker BioSpin AG Facilities, Fällanden, 瑞典)。反相制备高效液相色谱(RP-SP-HPLC)为LC 3000 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；色谱柱为Phenomenex Prodigy ODS (250 mm×21.2 mm, 10 μm; Phenomenex Inc., Torrance, 美国)。GF₂₅₄薄层色谱硅胶板(TLC)分别为青岛海洋化工厂和Merck公司(德国)产品；200~300目柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品；Sephadex LH-20为瑞典Pharmacia公司产品。分析纯乙醇、甲醇、醋酸乙酯、三氯甲烷、环己烷、丙酮等为北京化工厂产品；色谱纯甲醇和乙腈为美国Fisher Chemical产品。

实验材料川芎药材于2015年5月20日采自川芎的道地产地彭州市敖平镇兴全村的规范化种植基地，经北京大学杨秀伟教授鉴定为伞形科藁本属植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎，凭证标本(20150520CXR)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

川芎根茎干燥粉末(10.5 kg)用95%乙醇水溶液(20 L)冷浸72 h，共提取8次，减压回收有机溶剂，得到1.5 kg提取物。将提取物溶于丙酮，与硅胶按照1:1的比例拌匀，自然挥干丙酮后经硅胶柱色谱分段。洗脱条件为环己烷-丙酮(100:1、80:1、50:1、30:1、15:1、5:1、1:1)，经TLC检测合并相同或类似组分后得到7个流分Fr. 1~7。Fr. 2 (3.0 g)经硅胶柱色谱，环己烷-丙酮(10:1)洗脱，经TLC检测合并得到5个流分(Fr. 2.1~2.5)。Fr. 2.3 (200 mg)经硅胶柱色谱，环己烷-醋酸乙酯(20:1)洗脱，得到化合物1 (5 mg)和2 (15 mg)。Fr. 2.4 (10 g)经Sephadex LH-20柱色谱纯化，三

氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱,得到化合物**3**(2 g)和**4**(10 mg)。Fr. 2.5(500 mg)经硅胶柱色谱,环己烷-丙酮(10:1)洗脱,得到化合物**5**(40 mg)和**6**(15 mg)。流分Fr. 3(13 g)经反相硅胶柱色谱分段,乙腈-水(40%~90%)梯度洗脱,得到6个流分(Fr. 3.1~3.6)。Fr. 3.2(1.0 g)经硅胶柱色谱,三氯甲烷-丙酮(10:1)洗脱,再经Sephadex LH-20柱色谱反复纯化,得到化合物**7**(12 mg)和**8**(2 mg)。Fr. 3.3(1.5 g)经硅胶柱色谱,环己烷-丙酮(20:1)洗脱,得到化合物**9**(5 mg)和**10**(14 mg)。Fr. 3.4(1.5 g)经Sephadex LH-20柱色谱,三氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱,得到川芎醇内酯L1(t_R =9.0 min)^[20]和化合物**11**(10.0 mg)。Fr. 3.5(990 mg)经硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇(30:1)洗脱,得到化合物**12**(5 mg)、**13**(5 mg)和**14**(12 mg)。Fr. 4(9.1 g)经反相硅胶柱色谱分段,甲醇-水(30%~100%)梯度洗脱,得到8个流分(Fr. 4.1~4.8)。Fr. 4.2(500 mg)首先用Sephadex LH-20柱色谱进行分离,二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱,然后再经RP-SP-HPLC纯化,甲醇-水(35:65,体积流量8 mL/min,检测波长230 nm)洗脱,得到川芎醇内酯L5(t_R =121 min, 25.1 mg)^[20]和化合物**15**(t_R =133 min, 7.3 mg)。Fr. 4.3(2.0 g)经硅胶柱色谱,环己烷-醋酸乙酯(40:1)洗脱,得到化合物**16**(5 mg)、**17**(21 mg)和**18**(8 mg)。Fr. 4.4(10.0 mg)先经RP-SP-HPLC,乙腈-水(65:35,体积流量5 mL/min,检测波长230 nm)洗脱,再经Sephadex LH-20柱色谱,三氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱,得到川芎醇内酯L2(3.0 mg)^[20]。Fr. 5(301.4 mg)先经Sephadex LH-20柱色谱纯化,再经硅胶柱色谱,二氯甲烷-醋酸乙酯(60:1)洗脱,得到化合物**19**(100 mg)和**20**(50 mg)。Fr. 6(300.6 mg)经硅胶柱色谱,二氯甲烷-丙酮(40:1)洗脱,得到2个流分Fr. 6.1~6.2。Fr. 6.1(150 mg)经RP-SP-HPLC,乙腈-水(55:45,体积流量8 mL/min,检测波长254 nm)洗脱,得到化合物**21**(t_R =43 min, 15.5 mg)、川芎醇内酯L3(t_R =49 min, 60.4 mg)和川芎醇内酯L4(t_R =66 min, 75.5 mg)^[20]。Fr. 6.2(90 mg)经RP-SP-HPLC纯化,乙腈-水(65:35,体积流量5 mL/min,检测波长230 nm)洗脱,得到(3Z')-(3S,8S,3a'S,6'R)-4,5-去氢-3.3a',8.6'-双藁本内酯(t_R =61.2 min, 6.4 mg)和川芎二内酯R₃(t_R =64.2 min, 5.5 mg)^[21]。流分Fr. 7(5 g)经硅胶柱色谱,环己烷-丙酮(10:

1)洗脱,得到5个流分(Fr. 7.1~7.5)。Fr. 7.1(100 mg)经硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇(20:1)洗脱,得到化合物**22**(23 mg)、**23**(5 mg)和**24**(3 mg)。Fr. 7.2(3 g)经硅胶柱色谱,环己烷-丙酮(20:1)洗脱,得到化合物**25**(1 g)、**26**(20 mg)和**27**(10 mg)。Fr. 7.3(600 mg)经硅胶柱色谱,环己烷-醋酸乙酯(10:1)洗脱,得到化合物**28**(300 mg)和**29**(13 mg)。Fr. 7.4(200 mg)经硅胶柱色谱,环己烷-醋酸乙酯(30:1)洗脱,得到化合物**30**(10 mg)和**31**(12 mg)。Fr. 7.5(50 mg)经硅胶柱色谱,环己烷-丙酮(5:1)洗脱,得到化合物**32**(6 mg)、**33**(7 mg)和**34**(3 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 无色针晶(醋酸乙酯); mp 150 °C; EI-MS m/z : 216 $[M]^+$; 1H -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'), 7.35 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, d, J =2.2 Hz, H-3'), 6.38 (1H, d, J =9.6 Hz, H-3), 4.30 (3H, s, 8-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 160.6 (C-2), 147.9 (C-7), 146.8 (C-2'), 144.4 (C-4), 143.2 (C-8a), 133.0 (C-8), 126.3 (C-6), 116.7 (C-4a), 115.0 (C-3), 113.0 (C-5), 106.9 (C-3'), 61.5 (8-OCH₃)。NMR数据与文献报道一致^[22],故鉴定化合物**1**为花椒毒素。

化合物**2**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 189 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.13 (1H, d, J =8.1 Hz, H-7), 6.00~6.13 (3H, m, H-4~6), 5.10 (1H, t, J =7.6 Hz, H-8), 2.60 (2H, m, H-9), 1.40 (2H, m, H-10), 0.96 (3H, t, J =7.2 Hz, H-11)。以上波谱数据与文献报道一致^[18],故鉴定化合物**2**为3-丁烯基苯酚。

化合物**3**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z : 190 $[M]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.25 (1H, dt, J =9.7, 1.5 Hz, H-7), 5.95 (1H, m, H-6), 5.18 (1H, t, J =8.0 Hz, H-8), 2.57 (2H, t, J =13.5 Hz, H-5), 2.55~2.39 (2H, m, H-4), 2.33 (2H, m, H-9), 1.47~1.31 (2H, m, H-10), 0.92 (3H, t, J =7.5 Hz, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.4 (C-1), 148.5 (C-3a), 147.4 (C-3), 129.7 (C-6), 123.7 (C-7a), 117.0 (C-7), 112.1 (C-8), 28.2 (C-9), 22.4 (C-10), 22.1 (C-5), 18.9 (C-4), 14.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[23],故鉴定化合物**3**为Z-藁本内酯。

化合物**4**: 无色油状物; EI-MS m/z : 192 $[M]^+$;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.20 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-7), 5.95~5.86 (1H, m, H-6), 4.92 (1H, dd, $J = 7.3, 3.5$ Hz, H-3), 2.55~2.39 (2H, m, H-4), 2.55~2.39 (2H, m, H-5), 1.87 (1H, m, H-8a), 1.59~1.46 (1H, m, H-8b), 1.47~1.31 (2H, m, H-9), 1.47~1.31 (2H, m, H-10), 0.90 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 171.4 (C-1), 161.5 (C-3a), 128.4 (C-6), 124.7 (C-7a), 117.0 (C-7), 82.6 (C-3), 32.1 (C-8), 26.9 (C-9), 22.6 (C-5), 22.4 (C-10), 20.9 (C-4), 14.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **4** 为洋川芎内酯 A。

化合物 **5**: 无色油状物; EI-MS m/z : 224 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.27 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-8), 4.57 (1H, brs, H-7), 3.95 (1H, brs, H-6), 2.61 (1H, m, H-4b), 2.40 (1H, m, H-4a), 2.33 (2H, m, H-9), 2.04 (1H, brs, H-5a), 1.83 (1H, brs, H-5b), 1.46 (2H, m, H-10), 0.92 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 169.5 (C-1), 153.8 (C-3), 148.3 (C-3a), 125.9 (C-7a), 114.5 (C-8), 68.2 (C-6), 62.8 (C-7), 28.2 (C-9), 25.3 (C-5), 22.3 (C-10), 19.1 (C-4), 13.9 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **5** 为洋川芎内酯 H。

化合物 **6**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z : 224 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.27 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-8), 2.39 (2H, m, H-4), 2.10 (H, m, H-5a), 1.91 (1H, m, H-5b), 4.48 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-7), 3.98 (1H, m, H-6), 2.31 (2H, m, H-9), 1.51 (2H, m, H-10), 0.94 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 169.3 (C-1), 151.9 (C-3), 151.1 (C-3a), 125.8 (C-7a), 115.5 (C-8), 71.1 (C-6), 67.6 (C-7), 28.0 (C-9), 26.8 (C-5), 22.1 (C-10), 19.6 (C-4), 13.8 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **6** 为洋川芎内酯 I。

化合物 **7**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z : 180 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.01 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.86 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.52 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.21 (1H, dt, $J = 15.8, 5.9$ Hz, H-8), 4.21 (2H, dd, $J = 5.9, 1.1$ Hz, H-9), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 147.5 (C-4), 149.1 (C-3), 130.6 (C-1), 132.1 (C-7), 127.0 (C-8), 120.9 (C-6), 116.2 (C-5), 110.5 (C-2), 63.9 (C-9), 56.3 (3-OCH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[25], 故鉴定

化合物 **7** 为松伯醇。

化合物 **8**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5), 6.93 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-4), 6.84 (1H, s, H-2), 6.24 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-6), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 2.51~2.55 (2H, m, H-1'), 1.54 (2H, m, H-2'), 0.96 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-3')。NMR 数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **8** 为 3-丙基茴香醚。

化合物 **9**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z : 206 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-8), 4.61 (1H, brd, H-7), 4.33 (1H, m, H-6), 2.64 (1H, m, H-4a), 2.53 (1H, m, H-4b), 2.37 (2H, m, H-9), 2.21 (1H, m, H-5a), 2.03 (1H, m, H-5b), 1.51 (2H, q, $J = 7.4$ Hz, H-10), 0.96 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.6 (C-1), 153.1 (C-3), 148.2 (C-3a), 123.8 (C-7a), 114.9 (C-8), 70.9 (C-6), 50.9 (C-7), 28.4 (C-9), 23.9 (C-5), 22.4 (C-10), 17.2 (C-4), 14.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **9** 为环氧藁本内酯。

化合物 **10**: 白色针晶 (丙酮), mp 195 °C; ESI-MS m/z : 205.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.73 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 7.08 (1H, brs, H-4), 7.04 (1H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-6), 5.59 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-8), 2.39 (2H, m, H-9), 1.51 (2H, m, H-10), 0.95 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.5 (C-1), 162.8 (C-5), 145.6 (C-3), 142.4 (C-3a), 127.1 (C-7), 118.5 (C-7a), 116.1 (C-6), 110.2 (C-4), 105.5 (C-8), 27.8 (C-9), 22.4 (C-10), 13.8 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 5-羟基-3-丁烯基苯酚。

化合物 **11**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 433.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-7), 7.57 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7'), 7.53 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-5), 7.41 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-6), 7.15 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-4), 3.70 (3H, s, OCH₃), 2.90 (1H, m, H-6'), 2.62 (1H, m, Ha-4'), 2.44 (2H, m, H-8'), 2.13 (1H, m, H-5'a), 1.83 (1H, m, H-8), 1.75 (1H, m, H-4'b), 1.53 (1H, m, H-5'b), 1.50 (2H, m, H-9), 1.23 (2H, m, H-9'), 1.13 (4H, m, H-10', 10), 0.83 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-11'), 0.76 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 207.1 (C-3'), 170.4 (C-1), 165.4 (C-1'), 155.0 (C-3a), 148.6 (C-7'), 136.2 (C-7a'), 133.9 (C-5), 128.5 (C-6), 125.7 (C-7a),

124.6 (C-7), 122.0 (C-4), 89.0 (C-3), 58.2 (C-3a'), 52.1 (OCH₃), 49.1 (C-8), 40.9 (C-8'), 33.8 (C-6'), 28.1 (C-9), 26.3 (C-4'), 25.6 (C-9'), 22.1 (C-10'), 20.7 (C-10), 17.9 (C-5'), 14.0 (C-11), 13.8 (C-11')。以上数据与文献报道的一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为川芎二内酯 R₁。

化合物 **12**: 无色油状物; EI-MS m/z : 194 [M]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.74 (1H, dt, J = 3.2, 3.2 Hz, H-7), 3.94 (1H, ddd, J = 8.8, 7.2, 5.6 Hz, H-3), 2.53~2.41 (1H, m, H-3a), 2.32 (1H, m, H-6a), 2.24~2.11 (1H, m, H-6b), 2.08~2.00 (1H, m, H-4a), 1.91 (1H, dddd, J = 13.9, 6.8, 3.3, 3.1 Hz, H-5a), 1.82~1.65 (2H, m, H-8), 1.60~1.44 (2H, m, H-5b, 9a), 1.44~1.26 (3H, m, H-9b, 10b), 1.24~1.08 (1H, m, H-4b), 0.89 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 170.2 (C-1), 135.2 (C-7), 131.2 (C-7a), 85.4 (C-3), 43.1 (C-3a), 34.4 (C-8), 27.6 (C-9), 25.4 (C-4), 25.0 (C-6), 22.6 (C-10), 20.8 (C-5), 13.9 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **12** 为新川芎内酯。

化合物 **13**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 383.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.30 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-7'), 5.17 (1H, t, J = 7.9 Hz, H-8'), 5.11 (1H, dd, J = 9.9, 2.9 Hz, H-3), 3.02 (1H, brd, J = 8.9 Hz, H-7), 2.96 (1H, m, H-6'), 2.47 (1H, m, H-6), 2.32 (2H, m, H-9'), 2.15~2.20 (2H, m, H-4), 1.88~1.86 (1H, m, H-5a), 1.88~1.84 (1H, m, H-4'a), 1.77~1.75 (1H, m, H-8a), 1.76~1.70 (1H, m, H-5'a), 1.52~1.44 (1H, m, H-5'b), 1.50~1.48 (1H, m, H-4'b), 1.50~1.43 (1H, m, H-5b), 1.47~1.46 (1H, m, H-8b), 1.46~1.44 (2H, m, H-10'), 1.45~1.44 (4H, m, H-9, 10), 0.94 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-11), 0.93 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-11'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 170.8 (C-1), 167.1 (C-1'), 156.1 (C-3a), 148.2 (C-3'), 141.8 (C-7'), 135.9 (C-7'a), 126.0 (C-7a), 113.2 (C-8'), 84.3 (C-3), 48.3 (C-3'a), 39.8 (C-6'), 40.0 (C-7), 39.0 (C-6), 32.0 (C-8), 31.2 (C-4'), 28.8 (C-9), 28.7 (C-5'), 28.0 (C-9'), 25.9 (C-5), 22.5 (C-10), 22.3 (C-10'), 19.8 (C-4), 14.0 (C-11), 13.8 (C-11')。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **13** 为 Z'-3,8-去氢-6,6',7,3'a-二聚苯酞。

化合物 **14**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z : 380 [M]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.52 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-7'), 6.16 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-7), 5.94 (1H,

m, H-6), 4.64 (1H, dd, J = 6.5 9.0 Hz, H-8'), 3.13 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-6'), 2.50 (1H, m, H-4'a), 2.30 (1H, m, H-5a), 2.20 (2H, m, H-5'a, 9'a), 2.10 (2H, m, H-4a, 9'b), 1.38~1.21 (8H, m, H-4b, 5b, 9a, 10a, 4'b, 5'b, 10'a, 10'b), 1.66 (1H, m, H-8), 1.12 (2H, m, H-9b, 10a), 0.87 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-11), 0.86 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-11'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 169.9 (C-1), 164.1 (C-1'), 161.3 (C-3a), 148.0 (C-3'), 145.9 (C-7'), 133.1 (C-7'a), 129.1 (C-6), 125.9 (C-7a), 116.7 (C-7), 107.5 (C-8'), 90.0 (C-3), 50.0 (C-3'a), 42.7 (C-8), 36.4 (C-6'), 28.7 (C-9), 28.5 (C-4'), 27.0 (C-9'), 22.5 (C-5, 10'), 22.4 (C-10), 22.2 (C-4), 16.9 (C-5'), 14.1 (C-11), 13.6 (C-11')。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **14** 为东当归内酯 B。

化合物 **15**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z 379.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.87 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-7), 7.76 (1H, td, J = 7.5, 1.2 Hz, H-5), 7.60 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-6), 7.54 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-4), 7.46 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-7'), 3.24 (1H, m, H-6'), 3.12 (1H, dd, J = 8.8, 6.5 Hz, H-8'), 2.25 (1H, dt, J = 9.2, 4.1 Hz, H-8), 2.23~2.17 (1H, m, H-4'a), 2.10 (1H, m, H-9'a), 1.92 (1H, m, H-5'a), 1.74 (1H, m, H-9'b), 1.60 (1H, m, H-5'b), 1.51 (1H, m, H-4b'), 1.21 (1H, m, H-10a), 1.20~1.18 (2H, m, H-9), 1.12~1.09 (1H, m, H-10'a), 1.10~1.01 (1H, m, H-10'b), 0.99 (1H, m, H-10b), 0.73 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-11), 0.69 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-11'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 169.0 (C-1), 164.1 (C-1'), 149.3 (C-3a), 148.0 (C-3'), 140.9 (C-7'), 134.1 (C-7'a), 134.0 (C-5), 129.9 (C-7a), 128.1 (C-6), 125.7 (C-7), 122.2 (C-4), 107.5 (C-8'), 91.5 (C-3), 52.0 (C-3'a), 51.3 (C-8), 38.4 (C-6'), 32.7 (C-9), 27.0 (C-9'), 25.5 (C-4'), 25.1 (C-5'), 22.4 (C-10), 21.5 (C-10'), 14.1 (C-11), 13.6 (C-11')。以上数据与文献报道一致^[30], 故鉴定化合物 **15** 为当归萨螺内酯。

化合物 **16**: 无色针晶 (醋酸乙酯); mp 276 °C; EI-MS m/z 202 [M]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.31 (1H, s, 5-OH), 8.26 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-4), 7.91 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-2'), 7.20 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-3'), 7.16 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-3)。NMR 数据与文献报道一致^[31], 故鉴定化合物 **16** 为佛手酚。

化合物 **17**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z 222 [M]⁺;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.26 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-7), 6.09 (1H, m, H-6), 5.34 (1H, s, OH), 2.67 (2H, m, H-9), 2.27 (2H, m, H-4), 2.48 (1H, m, H-5a), 2.23 (1H, m, H-5b), 1.65 (2H, m, H-10), 0.92 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 202.7 (C-8), 168.7 (C-1), 155.1 (C-3a), 131.8 (C-6), 129.1 (C-7a), 116.3 (C-7), 102.8 (C-3), 36.6 (C-9), 22.6 (C-5), 19.1 (C-4), 17.1 (C-10), 13.6 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[32], 故鉴定化合物 **17** 为洋川芎内酯 D。

化合物 **18**: 白色结晶 (甲醇), mp 190 °C; ESI-MS m/z : 207.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 7.37 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-6), 7.01 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-7), 5.68 (1H, s, 4-OH), 5.56 (1H, dd, $J = 7.9, 2.9$ Hz, H-3), 2.30 (1H, m, H-8a), 1.78 (1H, m, H-8b), 1.48~1.28 (4H, m, H-9, 10), 0.90 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 171.4 (C-1), 136.4 (C-3a), 152.5 (C-4), 120.2 (C-5), 130.4 (C-6), 115.9 (C-7), 127.9 (C-7a), 80.9 (C-3), 32.7 (C-8), 27.0 (C-9), 22.9 (C-10), 14.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **18** 为 4-羟基-3-丁基苯酚。

化合物 **19**: 黄色油状物; EI-MS m/z : 126 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.50 (1H, s, CHO), 7.47 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-3), 6.59 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-4), 4.50 (2H, s, CH_2OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 178.0 (CHO), 162.2 (C-5), 151.8 (C-2), 124.5 (C-3), 109.9 (C-4), 56.0 (CH_2OH)。NMR 数据与文献报道一致^[33], 故鉴定化合物 **19** 为 5-羟甲基糠醛。

化合物 **20**: 白色固体 (甲醇), mp 80 °C; EI-MS m/z : 152 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.83 (1H, s, CHO), 7.44 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.42 (1H, dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, H-6), 7.05 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.16 (1H, s, OH), 3.97 (3H, s, OCH_3)。NMR 数据与文献报道一致^[34], 故鉴定化合物 **20** 为香草醛。

化合物 **21**: 白色固体 (丙酮), mp 114 °C; ESI-MS m/z : 381.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7'), 5.05 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-8), 4.97 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-8'), 3.23 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-7), 2.97 (1H, m, H-6'), 2.53 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-6), 2.26 (2H, m, H-9), 2.19~2.11 (2H, m, H-9'), 2.22 (1H, m, H-4a), 2.14 (1H, m,

H-4b), 1.87 (2H, m, H-4'a, 5a), 1.76 (1H, m, H-5'a), 1.50~1.43 (7H, m, H-4'b, 5'b, 5b, 10'a, 10'b, 10a, 10b), 0.91 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-11), 0.90 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-11'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.5 (C-1), 165.0 (C-1'), 155.1 (C-3a), 150.6 (C-3'), 148.1 (C-3), 142.2 (C-7'), 134.2 (C-7'a), 126.6 (C-7a), 112.1 (C-8), 108.6 (C-8'), 47.7 (C-3'a), 41.6 (C-7, 6'), 38.4 (C-6), 31.1 (C-4'), 29.8 (C-5), 28.1 (C-9), 27.5 (C-9'), 25.8 (C-5'), 22.5 (C-10), 22.4 (C-10'), 19.8 (C-4), 14.0 (C-11), 13.9 (C-11')。以上数据与文献报道一致^[35], 故鉴定化合物 **21** 为欧当归内酯 A。

化合物 **22**: 淡黄色针状结晶 (水), mp 172~173 °C; EI-MS m/z : 194 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.49 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.27 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.07 (1H, dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.37 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.81 (3H, s, 3- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 168.1 (C-9), 149.1 (C-3), 148.0 (C-4), 144.4 (C-7), 125.9 (C-1), 122.8 (C-8), 115.9 (C-6), 115.6 (C-5), 112.2 (C-2), 55.7 (3- OCH_3)。NMR 数据与文献报道一致^[36], 故鉴定化合物 **22** 为反式阿魏酸。

化合物 **23**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z 180.1 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.53 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.89 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 5.64 (1H, s, 4-OH), 3.96 (3H, s, 3- OCH_3), 2.94 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 1.20 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.6 (C-1'), 150.4 (C-4), 145.4 (C-3), 130.9 (C-1), 121.4 (C-6), 114.2 (C-2), 109.9 (C-5), 56.1 (3- OCH_3), 31.5 (C-2'), 8.5 (C-3')。NMR 数据与文献报道一致^[37], 故鉴定化合物 **23** 为 4-羟基-3-甲氧基苯丙酮。

化合物 **24**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z 221 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.09 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 7.05 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.93 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.31 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 5.94 (1H, s, OH), 4.28 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 3.94 (3H, s, OCH_3), 1.35 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.4 (C-9), 148.1 (C-4), 146.9 (C-3), 144.8 (C-7), 127.2 (C-1), 123.1 (C-6), 115.8 (C-8), 114.9 (C-5), 109.5 (C-2), 60.5 (C-1'), 56.1 (OCH_3), 14.5 (C-2')。NMR 数据与文献报道一致^[38], 故鉴定化合

物 **24** 为反式阿魏酸乙酯。

化合物 **25**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z 260 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.89 (1H, ddd, $J = 17.1, 10.1, 5.4$ Hz, H-2), 5.58~5.54 (1H, m, H-10), 5.48 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-9), 5.41 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-1b), 5.20 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-1a), 5.15 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-8), 4.89 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-3), 2.05 (2H, q, $J = 7.4$ Hz, H-11), 1.30~1.39 (2H, m, H-12), 1.20~1.30 (8H, m, H-13~16), 0.84 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 135.9 (C-2), 134.2 (C-10), 127.8 (C-9), 117.2 (C-1), 79.8 (C-4), 78.4 (C-7), 70.2 (C-5), 68.7 (C-6), 63.2 (C-3), 58.4 (C-8), 31.8 (C-15), 29.3 (C-12), 29.2 (C-13), 29.1 (C-14), 27.7 (C-11), 22.6 (C-16), 14.1 (C-17)。NMR 数据与文献报道一致^[39], 故鉴定化合物 **25** 为镰叶芹二醇。

化合物 **26**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z : 262 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.56 (1H, ddt, $J = 10.8, 8.2, 1.5$ Hz, H-9), 5.55 (1H, ddt, $J = 10.8, 7.3, 1.5$ Hz, H-10), 5.20 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-8), 4.38 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-3), 2.10 (2H, dq, $J = 1.5, 7.3$ Hz, H-11), 1.74 (2H, m, H-2), 1.37 (2H, m, H-12), 1.27 (8H, m, H-13~16), 1.01 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-1), 0.88 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 134.7 (C-9), 127.9 (C-10), 80.9 (C-4), 79.4 (C-7), 69.1 (C-6), 69.0 (C-5), 64.2 (C-3), 58.8 (C-8), 31.9 (C-16), 30.8 (C-2), 29.4 (C-12), 29.3 (C-13), 29.2 (C-14), 27.8 (C-11), 22.8 (C-15), 14.2 (C-17), 9.4 (C-1)。NMR 数据与文献报道一致^[40], 故鉴定化合物 **26** 为美洲刺参二醇。

化合物 **27**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 205.1 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.91 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-7), 7.75~7.66 (2H, m, H-4, 5), 7.56 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-6), 5.65 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-8), 4.86 (1H, dt, $J = 8.5, 6.8$ Hz, H-9), 1.74 (2H, m, H-10), 1.00 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.7 (C-1), 145.9 (C-3), 139.4 (C-3a), 134.7 (C-5), 130.4 (C-6), 125.6 (C-7), 124.7 (C-7a), 120.4 (C-4), 110.7 (C-8), 68.4 (C-9), 30.4 (C-10), 9.8 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[41], 故鉴定化合物 **27** 为洋川芎内酯 E。

化合物 **28**: 白色粉末 (丙酮), 与对照品豆甾醇共 TLC 分析, 3 种展开剂展开, 色谱行为一致,

故鉴定化合物 **28** 为豆甾醇。

化合物 **29**: 无色针晶 (丙酮), mp 192 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.31 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 2.53 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-17), 2.12 (3H, s, H-21), 0.98 (3H, s, H-19), 0.62 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 209.7 (C-20), 140.9 (C-5), 121.3 (C-6), 71.6 (C-3), 63.7 (C-17), 56.9 (C-14), 50.0 (C-9), 44.0 (C-13), 42.2 (C-4), 38.9 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 31.6 (C-21), 31.5 (C-2), 24.5 (C-15), 22.8 (C-16), 21.1 (C-11), 19.4 (C-19), 13.2 (C-18)。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **29** 为孕烯醇酮。

化合物 **30**: 黄色粉末 (醋酸乙酯), mp 152 °C; EI-MS m/z : 246 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.12 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.62 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.29 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 4.17 (6H, s, 5, 8-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.4 (C-2), 150.0 (C-7), 145.1 (C-2'), 144.3 (C-5), 143.7 (C-9), 139.4 (C-4), 128.3 (C-8), 114.9 (C-6), 113.0 (C-3), 107.7 (C-10), 105.1 (C-3'), 61.7 (8-OCH₃), 60.9 (5-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[42], 故鉴定化合物 **30** 为异茴芹内酯。

化合物 **31**: 白色粉末 (甲醇), 与对照品 β -谷甾醇共 TLC 分析, 3 种展开剂展开, 色谱行为一致, 故鉴定化合物 **31** 为 β -谷甾醇。

化合物 **32**: 无色油状物; EI-MS m/z : 278 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (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^[43], 故鉴定化合物 **32** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **33**: 无色油状物; EI-MS m/z : 278 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, dd, $J = 5.3, 3.5$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J = 5.5, 3.5$ Hz, H-4, 5), 4.09 (4H, d, $J = 6.7$ Hz, H-1', 1''), 2.04 (2H, m, H-2', 2''), 0.99 (12H, d, $J = 6.7$ Hz, H-3', 3'', 4', 4'')。以上数据与文献报道一致^[43], 故鉴定化合物 **33** 为邻苯二甲酸二异丁酯。

化合物 **34**: 黄色固体 (醋酸乙酯), mp 372 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.65 (1H, d, $J = 7.7$

Hz, CHO), 7.40 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.13 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-6), 7.07 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.96 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.60 (1H, dd, J = 15.8, 7.7 Hz, H-8), 5.97 (1H, s, 3-OH), 3.95 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 196.4 (C-9), 156.1 (C-7), 150.9 (C-4), 149.8 (C-3), 127.2 (C-8), 127.0 (C-1), 125.1 (C-6), 116.8 (C-5), 111.5 (C-2), 56.1 (4-OCH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[44], 故鉴定化合物 **34** 为松柏醛。

4 讨论

本实验首次从川芎中分离鉴定出香豆素类化合物花椒毒素 (**1**)、佛手酚 (**16**)、异茴芹内酯 (**30**) 和呋类的美洲刺参二醇 (**26**) 以及芳香类的 3-丙基茴香醚 (**8**)、4-羟基-3-甲氧基苯丙酮 (**23**), 丰富了川芎的化学结构类型。化合物 **32** 和 **33** 也可能是提取分离过程中使用的有机溶剂中的残留物质, 有待确证。

已有研究报道川芎中含有结构多样的单倍体苯酞类衍生物, 如川芎内酯 (senkyunolide) A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、L^[6]、M^[7]、N^[6]、Q^[7]、R、S^[7]等, 二倍体苯酞类衍生物, 如川芎内酯 O、P^[5], 川芎醇内酯 (chuanxiongrolide) A、B^[45]、R₁、R₂ 和川芎二内酯 (chuanxiongdilide) R₁、R₂^[17]等, 本系列研究鉴定的川芎醇内酯 L1~L5 和川芎二内酯 R₃ 以及 (3Z')-(3S,8S,3a'S,6'R)-4,5-去氢-3,3a',8,6'-双藁本内酯亦为二倍体苯酞类衍生物, 在川芎化学物质基础上更具有特征性, 川芎中的大部分二倍体苯酞类衍生物对脂多糖诱导的鼠性巨噬细胞一氧化氮产生具有抑制作用^[17,20]; 且已发现连续给予大鼠 ig 川芎 70%乙醇水提取物, 可检测到入血成分川芎内酯 A、D、F、J、I、M、Q, E-丁烯基苯酞 (E-butylidenephthalide)、Z-藁本内酯 (Z-ligustilide)、E-藁本内酯 (E-ligustilide)、新川芎内酯和欧当归内酯 A 等^[46]。鉴于基于体内过程的中药有效成分和有效效应物质的发现策略^[47], 提示了川芎中苯酞类衍生物在川芎心脑血管系统疾病治疗作用中的潜在贡献。过去对川芎生物活性物质基础研究主要集中在川芎嗪 (tetramethylpyrazine)^[48], 但川芎嗪为川芎中主要有效成分是一个认识误区^[49]。川产川芎中川芎嗪的量甚微, 大多数药材的量低于检测限 0.10 $\mu\text{g/g}$ 或未检出, 这一问题今后需要再“循证”。

参考文献

[1] 杨秀伟. 中药物质基础研究是中药继承、发展、创新的

关键科学问题 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(17): 3429-3434.

- [2] 王普善, 高宣亮, 福山爱保, 等. 中药川芎的化学成分研究——五种内酯化合物 [J]. 中草药, 1985, 16(3): 137-138.
- [3] 王普善, 高宣亮, 福山爱保, 等. 中药川芎的化学成分研究——一种萜类化合物 [J]. 中草药, 1985, 16(4): 174.
- [4] 王普善, 高宣亮, 福山爱保, 等. 中药川芎的化学成分研究——六种酚类化合物 [J]. 中草药, 1985, 16(5): 237.
- [5] Naito T, Katsuhara T, Niitsu K, et al. Phthalide dimers from *Ligusticum chuanxiong* Hort. [J]. *Heterocycles*, 1991, 32(12): 2433-2442.
- [6] Naito T, Katsuhara T, Niitsu K, et al. Two phthalides from *Ligusticum chuanxiong* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(2): 639-642.
- [7] Naito T, Niitsu K, Ikeya Y, et al. A phthalide and 2-farnesyl-6-methyl benzoquinone from *Ligusticum chuanxiong* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(5): 1787-1789.
- [8] Naito T, Ikeya Y, Okada M, et al. Two phthalides from *Ligusticum chuanxiong* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(1): 233-236.
- [9] 王文祥, 顾明, 蒋小岗, 等. 川芎化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(1): 6-7.
- [10] 肖永庆, 李丽, 游小琳, 等. 川芎化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(7): 519-521.
- [11] Lim L S, Shen P, Gong Y H, et al. Dimeric progestins from rhizomes of *Ligusticum chuanxiong* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(7): 728-734.
- [12] 常新亮, 马云保, 张雪梅, 等. 川芎化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(15): 1533-1536.
- [13] 杨丽红, 谢秀琼, 万丽, 等. 川芎化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(7): 1576-1577.
- [14] 郝淑娟, 张振学, 田洋, 等. 川芎化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2010, 12(3): 22-25.
- [15] 张玲, 刘友平, 李旻, 等. 川芎化学成分分离鉴定与藁本内酯的含量测定 [J]. 中国药房, 2010, 21(15): 1381-1383.
- [16] 刘毅, 刘素香, 张铁军, 等. HPLC 法测定川芎中阿魏酸和藁本内酯 [J]. 药物评价研究, 2010, 33(3): 210-212.
- [17] Huang J, Lu X Q, Zhang C, et al. Anti-inflammatory ligustilides from *Ligusticum chuanxiong* Hort. [J]. *Fitoterapia*, 2013, 91: 21-27.
- [18] Liu Q, Zhou J D, Yu J G, et al. Systematic and efficient separation of 11 compounds from Rhizoma Chuanxiong via counter-current chromatography-solid phase extraction-counter-current chromatography hyphenation [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1364: 204-213.
- [19] 吴琦, 杨秀伟. 国家中药材 GAP 基地产川芎挥发油化学成分的 GC-MS 分析 [J]. 中国中药杂志, 2008,

- 33(3): 276-280.
- [20] Wei W, Wu X W, Yang X W. Novel phthalide derivatives from the rhizomes of *Ligusticum chuanxiong* and their inhibitory effect against lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in RAW 264. 7 macrophage cells [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(66): 61037-61046.
- [21] Wei W, Xu W, Yang X W. Two new phthalide dimers from the rhizomes of *Ligusticum chuanxiong* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2017, 19(7): 704-711.
- [22] 赵湘湘, 郑承剑, 秦路平. 黄荆子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2346-2350.
- [23] 陈驾谊, 李行诺, 张翠萍, 等. 当归中的一个新苯酞类化合物 [J]. 浙江工业大学学报, 2011, 39(5): 524-527.
- [24] 魏倩, 杨建波, 王爱国, 等. 茶芎地上部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(14): 1980-1983.
- [25] 李薇, 梅文莉, 王昊, 等. 白木香树干的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(17): 2826-2831.
- [26] 朱欣婷, 刘云, 郁建平. 黑骨藤化合物的分离鉴定 [J]. 山地农业生物学报, 2008, 27(2): 186-188.
- [27] Kaouadji M, De Pachtere F, Pouget C, et al. Three additional phthalide derivatives, an epoxymonomer and two dimers, from *Ligusticum wallichii* rhizomes [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(5): 872-877.
- [28] Tsukamoto T, Ishikawa Y, Miyazawa M. Larvicidal and adulticidal activity of alkylphthalide derivatives from rhizome of *Cnidium officinale* against *Drosophila melanogaster* [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(14): 5549-5553.
- [29] 路新华, 张金娟, 张雪霞, 等. 当归中藁本内酯二聚体的分离和结构鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(19): 2196-2201.
- [30] Deng S X, Chen S N, Yao P, et al. Serotonergic activity-guided phytochemical investigation of the roots of *Angelica sinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(4): 536-541.
- [31] 卢嘉, 金丽, 金永生, 等. 中药杭白芷化学成分的研究 [J]. 第二军医大学学报, 2007, 28(3): 294-298.
- [32] Kobayashi M, Fujita M, Mitsuhashi H. Components of *Cnidium officinale* Makino: occurrence of pregnenolone, coniferyl ferulate, and hydroxyphthalides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(9): 3770-3773.
- [33] 王富乾, 张锦文, 姚广民, 等. 乌柏叶化学成分研究 [J]. 2013, 48(22): 1908-1911.
- [34] 王峰, 方振峰. 安息香化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(17): 89-92.
- [35] 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.
- [36] 赵爱红, 杨秀伟. 兴安白芷脂溶性部位中新的天然产物 [J]. 中草药, 2014, 45(13): 1820-1828.
- [37] Ito J, Chang F R, Wang H K, et al. Anti-AIDS agents. 48. Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from Brazilian *Propolis* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(10): 1278-1281.
- [38] 戚进, 周家宏, 陈露, 等. 魔鬼爪化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(21): 1613-1615.
- [39] Lechner D, Stavri M, Oluwatuyi M, et al. The anti-staphylococcal activity of *Angelica dahurica* (Bai Zhi) [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(3): 331-335.
- [40] Kobaisy M, Abramowski Z, Lermer 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.
- [41] Kobayashi M, Fujita M, Mitsuhashi 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.
- [42] 邓改改, 杨秀伟, 张友波, 等. 川白芷根脂溶性化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(11): 2148-2156.
- [43] 苏丽丽, 唐旭利, 张婧, 等. 中国南海海底柏柳珊瑚化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2011, 30(5): 18-22.
- [44] 廖金华, 胡旭佳, 苑春茂, 等. 马槟榔果实的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(11): 1780-1784.
- [45] Li Y H, Peng S L, Zhou Y, et al. Two new phthalides from *Ligusticum chuanxiong* [J]. *Planta Med*, 2006, 72(7): 652-656.
- [46] Zuo A H, Wang L, Xiao H B, et al. Identification of the absorbed components and metabolites in rat plasma after oral administration of *Rhizoma Chuanxiong* decoction by HPLC-ESI-MS/MS [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2011, 56(5): 1046-1056.
- [47] 杨秀伟. 基于体内过程的中药有效成分和有效效应物质的发现策略 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(5): 365-370.
- [48] 姜宇懋, 王丹巧. 川芎嗪药理作用研究进展 [J]. 中国现代中药, 2016, 18(10): 1364-1370.
- [49] 朱美晓, 黄志芳, 肖红斌, 等. HPLC法测定川产道地药材川芎中川芎嗪的含量 [J]. 药物分析杂志, 2011, 31(1): 103-106.