

狭翅独活的香豆素成分*

林中文¹ 高岚² 饶高雄² 溥发鼎³ 孙汉董^{1**}

(¹中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

(²云南中医学院中药系, 昆明 650011), (³中国科学院成都生物研究所, 成都 610015)

COUMARINS OF HERACLEUM STENOPTERUM

LIN Zhong-Wen¹, GAO Lan², RAO Gao-Xiong²,
PU Fa-Ding³, SUN Han-Dong¹

(¹Labortatory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

(²Yunnan College of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650011)

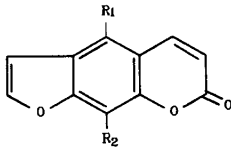
(³Chengdu Institute of Biology, Academia Sinica, Chengdu 610015)

关键词 狭翅独活; 香豆素

Key words *Heracleum stenopterym*; Coumarins

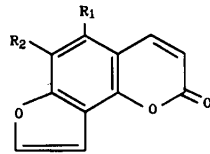
狭翅独活(*Heracleum stenopterym* Diels)为伞形科独活属植物, 广泛分布于四川和云南的西北地区。在四川部分地区, 民间用其根治感冒头痛及风湿病等, 称为野独活, 其化学成分尚未见报道。

我们从四川省松潘县产的狭翅独活的甲醇提取物中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为佛手柑内酯(bergapten) (1), 异虎耳草素(isopimpinellin) (2), 6-甲氧基当归素(sphondin) (3), 虎耳草素(pimpinellin) (4), 异佛手柑内酯(isobergapten) (5), 走马芹内酯(moellendorffiline) (6), 阿魏酸



1 R₁ = OCH₃ R₂ = H

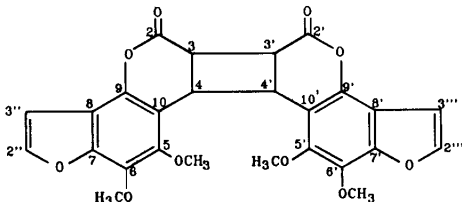
2 R₁ = OCH₃ R₂ = OCH₃



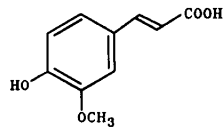
3 R₁ = H R₂ = OCH₃

4 R₁ = OCH₃ R₂ = OCH₃

5 R₁ = OCH₃ R₂ = H



6



7

(ferulic acid) (7) 及硬脂酸 (stearic acid), β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 1—6 是香豆素化合物。其中, 走马芹内酯 (6) 是香豆素二聚体, 此类由两个香豆素母核在 3, 4 位以四元环相连而形成的 3, 4-二氢香豆素二聚体是一类新型结构的天然香豆素化合物, 这种结构类型的香豆素至今只有一个代表, 即首先是从伞形科独活属植物走马芹 *Heracleum moellendorffii* Hance var. *paucivittatum* Shan et Wang 中得到⁽¹⁾, 现又从同属植物狭翅独活中分到了走马芹内酯 (6)。

实验部分

溶点用 Kofler 溶点仪测定, 温度未经校正; IR 用 PE-577 型光度计测定, KBr 压片; UV 用 UV-210A 光度计测定, EtOH 为溶剂; MS 用 Finnigan-4510 质谱仪测定, EI, 70eV; NMR 用 AM-400 超导核磁共振仪测定, ¹H NMR 在 400MHz 测定, ¹³C NMR 在 100.6MHz 测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 内标。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品。

实验样品采于 1990 年 7 月, 狭翅独活根粉 375g 以 MeOH 回流提取, 提取液回收溶剂后得 MeOH 提取物 71g(约为生药的 19%)。经硅胶柱层析, 以石油醚-EtOAc 系统梯度洗脱, 得到 1(350mg, 0.10%), 2(180mg, 0.048%), 3(170mg, 0.045%), 4(280mg, 0.075%), 5(130mg, 0.035%), 6(18mg, 0.0048%), 7(210mg, 0.056%), 硬脂酸(45mg, 0.012%), β -谷甾醇(28mg, 0.0075%)。

佛手柑内酯(1) 浅黄绿色针晶(丙酮), mp 188—190℃。和佛手柑内酯标准品⁽²⁾对照, TLC、IR 一致, 混合溶点不下降。

异虎耳草素(2) 浅黄色针晶(乙醇), mp 147—148℃。和异虎耳草素标准品⁽³⁾对照, TLC、IR 一致, 混合溶点不下降。

6-甲氧基当归素(3) 白色针晶(丙酮), mp 185—188℃。和 6-甲氧基当归素标准品⁽³⁾对照, TLC、IR 一致, 混合溶点不下降。

虎耳草素(4) 浅黄色针晶(丙酮), mp 112—115℃。和虎耳草素标准品⁽³⁾对照, TLC、IR 一致, 混合溶点不下降。

异佛手柑内酯(5) 浅黄色针晶(丙酮), mp 222—224℃。和异佛手柑内酯标准品⁽³⁾对照, TLC、IR 一致, 混合溶点不下降。

走马芹内酯(6) 白色针晶(丙酮), mp 238—240℃。IR_v^{KBr}cm⁻¹: 3150, 3130, 1755, 1628, 1590, 1532, 1475, 1440, 1258, 1236, 1185, 1050, 900, 878, 752; UV_λ^{EtOH}nm(log ϵ): 208(4.15), 224(4.55), 250(4.35)(肩峰), 297(3.56); MS m/z (%): 492[M⁺, C₂₆H₂₀O₁₀] (1), 246[C₁₃H₁₀O₅]⁺ (100), 231(70), 147(20), ¹H NMR(δ , ppm): 7.44(2H, d, J=2.2Hz, 2''-H, 2'''-H), 6.72(2H, d, J=2.2Hz, 3''-H, 3'''-H), 4.38(2H, m, 4-H, 4'-H), 4.02(2H, m, 3-H, 3'-H), 3.82(6H, s, 5-OCH₃, 5'-OCH₃), 3.66(6H, s, 6-OCH₃, 6'-OCH₃), 以上数据和文献⁽¹⁾一致。¹³C NMR(δ , ppm): 164.6(s, 2-C, 2'-C), 149.2(s, 7-C, 7'-C), 147.6(s, 9-C, 9'-C), 144.6(d, 2''-C, 2'''-C), 139.6(s, 5-C, 5'-C), 134.6(s, 6-C, 6'-C), 113.8(s, 8-C, 8'-C), 106.4(s, 10-C, 10'-C), 104.0(d, 3''-C, 3'''-C), 60.7(q, 5-OCH₃, 5'-OCH₃, 6-OCH₃, 6'-OCH₃), 39.8(d, 3-C, 3'-C), 38.3(d, 4-C, 4'-C)。

阿魏酸(7) 白色针晶(乙酸乙酯), mp 164—165℃。和阿魏酸标准品⁽²⁾对照, TLC、IR 一致, 混合溶点不下降。

致谢 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室仪器分析组测定所有光谱。

参考文献

- [1] 吴寿金, 李德玉, 张丽等. 走马芹中香豆素成分的研究. 药学学报 1986; 21(8): 599—604
- [2] 饶高雄, 戴云华, 王立新等. 早前胡的化学成分. 云南植物研究 1991; 13(2): 233—236
- [3] 孙汉董, 林中文, 钮芳娣. 伞形科中药的研究 I——法落海、白云花和滇白芷的化学成分研究. 植物学报 1978; 20(3):