维普资讯 http://www.cqvip.com

云 南 植 物 研 究 1991, 13(1): 85—88
Acta Botanica Yunnanica

ISSN 0253-2700
CN 53-1039

朗都当归的化学成分研究

饶高雄 喻学俭 孙汉董*

(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)

摘要 从云南省中甸县朗都雪山产的朗都当归(*Angelica* sp.)的挥发油中，经GC/MS方法共检出了92个成分，鉴定了其中的42个，占挥发油总量的96.83%。其中，藁本内酯(ligustilide)(73.98%)和顺式-β-罗勒烯(cis-β-ocimene)(12.18%)是其挥发油的主要成分。此外，还从非挥发部分分离鉴定了木焦油酸(lignoceric acid)(1)、β-谷甾醇(β-sitosterol)(2)，伞形花内酯(umbelliferone)(3)和蔗糖(sucrose)(4)。

关键词 伞形科；朗都当归；藁本内酯

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF "LANG-DU DANG-GUI" (ANGELICA SP.)

RAO Gao-Xiong, YU Xue-Jian, SUN Han-Dong

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*, Kunming 650204)

Abstract The essential oil of the "Lang-Du Dang-Gui" (*Angelica* sp.) from the Lang-Du Mountain (Yunnan Province) has been analysed qualitatively and quantitatively by means of capillary GC/MS/DS on the Finnigan-4510, and forty-two constituents, which made up 96.83% of the total oil, have been identified. Ligustilide (73.98%) and cis-β-ocimene (12.18%) were the principal components of the essential oil. In addition, four known compounds that are lignoceric acid(1), β-sitosterol(2), umbelliferone(3), and sucrose(4) have been isolated from the non-volatile part of the same sample.

Key words Umbelliferae; *Lang-Du* Dang-Gui (*Angelica* sp.); Ligustilide

朗都当归(*Angelica* sp.)系伞形科当归属植物，主要分布于云南省西北部高海拔地区，多生于流石滩上。朗都当归具肥大的肉质根，全根长约30—40 cm，中部直径约3—5 cm，木质部少，少须根，有浓烈的当归香味。本文报道其挥发性成分及部分非挥

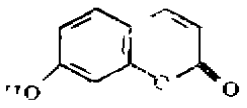
1989年9月收稿，1989年12月定稿。

* 通讯联系人

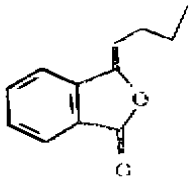
维普资讯 http://www.cqvip.com

发性成分。

研究样品采自云南省中甸县朗都雪山（海拔4000—4500m，1988年8月）。肉质根鲜样品切碎后室温下乙醚冷浸，浸出物经水蒸汽蒸馏后得挥发油（0.50%），全油为微黄色澄明液体，具浓郁的当归药香香味。油样不经任何处理，直接进行GC/MS分析，共检出了92个成分，鉴定了其中的42个，占油样总量的96.83%。其主要成分为藁本内酯（ligustlide）（73.98%），顺式-β-罗勒烯（cis-β-ocimene）（12.18%）。含量在1%以上的还有丁烯基苯酞内酯（butylidene phthalide）（2.23%），α-胡椒烯（α-copaene）（1.77%）以及环已烷（cyclohexane）（1.28%）。



Umbelliferone（3）



Ligustilide

乙醚冷浸过的样品以95%的乙醇加热回流提取，得橙黄粘稠半固状物40g。经硅胶柱层析分到了四个成分，经光谱测定，和文献或标准品对照，分别鉴定为木焦油酸（lignoceric acid）（1），β-谷甾醇（β-sitosterol）（2），伞形花内酯（umbelliferone）（3），蔗糖（sucrose）（4）。

藁本内酯是中药当归的主要生理活性成分之一，具镇惊、平喘、解痉等作用[1,2]。在朗都当归中，藁本内酯的含量很高，占挥发油的73.98%，植物鲜根重的0.37%；朗都当归具肥大粗壮的肉质根，单株根鲜重达100g左右，在云南西北高海拔地区多有分布，有一定的资源量，在开发利用上值得注意。

实 验 部 分

1.挥发油的提取和分析

180克朗都当归根鲜样品切碎后以500ml乙醚冷浸24小时，浸取液回收乙醚后得4.5g黄色稠液体，此液体经水蒸汽蒸馏后得挥发油0.90g（按植物鲜根重计得率为0.50%）。

油样不经任何处理，直接进行GC/MS分析，仪器为Finnigan-4510 GC/MS/DS，数据处理用INCOS系统，各分离组分首先通过NIH/EPA/NSDB计算机谱库（美国国家标准局NBB LIBRARY谱库）进行检索，并参照有关文献[3—5]对其质谱图加以确认。气相色谱条件：SE-54石英毛细管柱，30m×0.25mm（美国J&W公司）；柱温80—200℃，程序升温3℃/min；进样温度230℃。质谱条件：EI-MS，离子源温度170℃，电子能量70eV，灯丝电流0.25mA，倍增器电压1300V。在此条件下，共检出了92个成分，鉴定了其中的42个，占挥发油总量的96.83%（表1）。

2.非挥发性成分的提取分离和鉴定

熔点用Kofler显微熔点仪测定，温度未经校正；红外光谱用P-E577型红外分光光度

维普资讯 http://www.cqvip.com

计测定，KBr压片；紫外光谱用UV-210A型紫外分光光度计测定，EtOH为溶剂；质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定（EI-MS，70 eV）；^{1}H NMR用AM-400型核磁共振仪在400 MHz测定。柱层析硅胶系青岛海洋化工厂产品。

表 1　朗都当归挥发油的化学成分

Table 1　The Chemical constituents of essenel oil from "Lang-Du Dang-Gui" (*Angelica* sp.)

№	Compounds	Retention time	Content (%)	№	Compounds	Retention time	Content (%)
1	butanol	2:28	0.43	22	p-tert-butyl-phenol	18:18	0.12
2	cyclohexane	2:43	1.28	23	phthalic anhydride	18:33	0.08
3	3-methyl-2-pentanol	3:02	0.05	24	3-ethyl-1-dodecene	18:51	0.09
4	cis-1, 3-dimethyl-cyclohexane	3:25	0.03	25	α-cubebene	19:47	0.04
5	trans-1, 3-dimethyl-cyclohexane	3:38	0.02	26	α-copaene	21:14	1.77
6	ethyl-cyclohexane	3:56	0.04	27	β-elemene	21:45	0.40
7	pentanoic acid	4:38	0.08	28	vanillin	22:08	0.02
8	myrcene	6:32	0.02	29	β-caryophyllene	22:45	0.02
9	octanal	6:51	0.03	30	cis-β-farnesene	24:14	0.04
10	α-phellandrene	7:01	0.04	31	1,5-bis-tert-butyl-3,3-dimethyl-bicyclo(3,1,0)-hexan-2-one	25:05	0.03
11	p-cymene	7:35	0.12	32	clovane	25:18	0.26
12	cis-β-ocimene	8:04	12.18	33	β-selinene	25:56	0.64
13	trans-β-ocimene	8:12	0.12	34	α-himachalene	26:20	0.82
14	1-cyclopentyl-cyclopentane	8:36	0.02	35	α-farnesene	26:31	0.29
15	allo-ocimene	10:44	0.06	36	2,6-bis-tert-butyl-4-methyl-phenol	26:47	0.18
16	pentyl-benzene	11:50	0.05	37	δ-cadinene	27:20	0.32
17	exo-isocamphonone	12:23	0.04	38	4,10-dimethyl-7-isopropyl-bicyclo(4,4,0)-1,4-decadiene	27:41	0.06
18	7-methyl-4-octyl acetate	13:35	0.24	39	butylidene phthalide	33:46	2.23
19	trans-sabinol	15:05	0.01	40	ligustilide	39:16	73.98
20	8-methyl-1-decene	15:55	0.02	41	n-butyl phthalide	39:39	0.03
21	1-cyclohexyl-cyclohexane	17:49	0.03	42	dibutyl phathalate	44:43	0.47

乙醚冷浸过的样品用95%乙醇加热回流提取三次，回收溶剂后得橙黄色半固状物40 g，经硅胶柱层析，以石油醚-乙酸乙酯，乙酸乙酯-甲醇系统梯度洗脱，得到化合物 **1**（8 mg），**2**（14 mg），**3**（6 mg）、**4**（45 mg）。

木焦油酸（**1**）：$C_{24}H_{48}O_2$，白色颗粒状晶体（丙酮），mp 73—75℃。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3500—2600，1700，1460，720；MS m/z：368[M]$^+$，43(100)、和木焦油酸标准品[6]

维普资讯 http://www.cqvip.com

对照，薄层层析、IR、MS完全一致，混合熔点不下降。

β-谷甾醇（2）：$C_{29}H_{50}O$，无色鳞片状晶体（乙酸乙酯），mp 138—140℃。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400，2930，2860，1460，1380，1050；MS m/z：414[M]$^+$，396，255，55(100)。和β-谷甾醇标准品[6]对照，薄层层析、IR、MS完全一致，混合熔点不下降。

伞形花内酯（3）：$C_9H_6O_3$，无色针状晶体（丙酮），mp 222—225℃。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3115，1680，1600，1565，1510，1460，1410，1320，1240，1140，840；UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ε)：204(4.42)，215 (4.06)，327 (4.16)；MS m/z：162[M]$^+$，134 (100)；^{1}H NMR(C_5D_5N)δ ppm：13.0(1H，br.s，D_2O交换后消失，7-OH)，7.70(1H，d，J = 9.6 Hz，4-H)，7.43 (1H，d，J = 8.0 Hz，5-H)，7.05 (1H，dd，J = 8.0，2.4 Hz，6-H)，7.03(1H，d，J = 2.4 Hz，8-H)，6.30 (1H，d，J = 9.6 Hz，3-H)。光谱数据和文献[7]一致。

蔗糖（4）：$C_{12}H_{22}O_{11}$，无色颗粒状晶体，mp 183—186℃。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3500—3200，1430，1350，1240，1130—1050，910，870；MS m/z：293，221，73(100)，57，43。和蔗糖标准品对照，薄层层析、IR、MS完全一致，混合熔点不下降。

致谢 本研究所民族植物学研究室杨竞生先生提供样品；本研究室仪器分析组测定所有光谱。

参 考 文 献

1 陶静仪，阮于平，梅其柄等．药学学报 1984；19(8)：561—565

2 Ko W C. *Japan J Pharmacol* 1980；30：85—88.

3 陈耀祖，陈能煜，马学毅等．高等学校化学学报 1984；5(1)：125—128

4 Stenhagen E，Abrahamsson S，Mclatterty．Registry of Mass Spectral Data．Wiley-Interscience Pubication，1974；1—2

5 Jennings W．Quatitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatogrphy．Academic Press Inc．1980

6 孙汉董，林中文，钮芳娣．植物学报 1978；20(3)：244—253

7 Sadtler Research Laboratories，INC．The Sadtler Standard Spectra——^{1}H NMR Spectra；No．18132.