

## 牛尾独活的化学成分

饶高雄 杨祺 蔡锋 刘启新\* 孙汉董\*\*

(云南中医学院中药系 昆明 650011)

**内容提要** 牛尾独活 *Heracleum hemsleyanum* Diels 的根是西南常用独活品种, 经中性氧化铝柱层析从其乙醇提取物中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为当归素(angelicin) (I), 异佛手柑内酯(isobergaptin) (II), 6-甲氧基当归素(sphondin) (III), 虎耳草素(pimpinellin) (IV), 佛手柑内酯(bergapten) (V), 欧前胡素(imperatorin) (VI), 异虎耳草素(isopimpinellin) (VII), 哥伦比亚内酯(columbianadin) (VIII), 阿魏酸(ferulic acid) (IX), faltarindiol (X), 以及硬脂酸(stearic acid),  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol) 和胡萝卜甙(daucosterol)。

**关键词** 中药 牛尾独活 化学成分 香豆素

独活为常用中药, 始载于《神农本草经》, 具祛风除湿, 通痹止痛的功效。常用于风寒湿痹, 腰膝疼痛, 少阴伏风头痛等症。《中华人民共和国药典》(1990 版) 收载伞形科植物重齿毛当归 (*Angelica pubescens* Maxim f. *bierrata* Shan et Yuan) 的干燥根为独活正品, 但实际应用的独活品种自古就不止一种, 但主要来自伞形科的当归属 *Angelica* 和独活属 *Heracleum*<sup>[1, 2]</sup>。

牛尾独活 *Heracleum hemsleyanum* Diels 为伞形科独活属植物, 以其根入药, 是西南地区常用的独活品种, 据报道其中含香豆素化合物<sup>[1, 3]</sup>, 为了深入了解其中的生理活性成分, 我们对四川产牛尾独活的化学成分进行了研究。

### 1 牛尾独活的化学成分

经系统预试实验表明其中主要含香豆素类化合物以及少量的挥发油。从其根的乙醇提取物中分离鉴定了 13 个化合物, 分别为: 当归素(angelicin) (I)、异佛手柑内酯(isobergaptin) (II)、6-甲氧基当归素

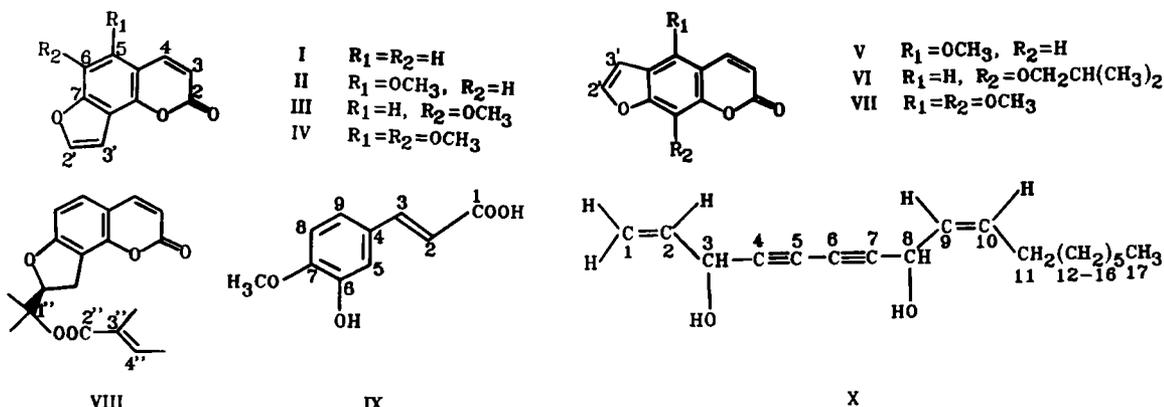
( sphondin) ( III )、虎耳草素 ( pimpinellin) ( IV )、佛手柑内酯 ( bergapten ( V )、欧前胡素 ( imperinellin) ( VI )、异虎耳草素 ( isopimpinellin) ( VII )、哥伦比亚内酯 ( columbianadin) ( VIII )、阿魏酸 ( ferlic acid ( IX )、faltarindiol ( X ) 以及硬脂酸、 $\beta$ -谷甾醇和胡萝卜甙。以上化合物中, 除 I、II、IV、VII 外, 均是首次从该植物中分离得到。化合物 I—VIII 均为香豆素化合物。

牛尾独活以呋喃香豆素为主要化学成分, 总含量为生药的 1.4%, 和我们曾研究过的一些来自同属植物的独活品种一致<sup>[4, 5, 6]</sup>。各化合物中, 又以异虎耳草素 (0.4%)、虎耳草素 (0.26%)、6-甲氧基当归素 (0.3%)、哥伦比亚内酯 (0.25%) 的含量最高, 据报道, 含有类似和相同呋喃香豆素化合物的一些近缘中草药有镇痛、抗炎、抗过敏、平滑肌解痉等作用<sup>[7, 8]</sup>, 牛尾独活中这些成分含量较高, 应具有类似的

\* 江苏植物研究所

\*\* 昆明植物研究所

药理作用, 这和独活可用于祛风湿、止痛 的传统是相符合的。



此外, 牛尾独活中仅含约 0.021% 的挥发油, 其乙醇提取物亦较少 (7.5%), 这和来自独活属 *Heracleum* 的独活药材品种 (一般统称牛尾独活) 木质部发达, 质地较硬, 香气弱是一致的。

## 2 实验部分

熔点用 Yanaco 型显微熔点仪测定, 温度未校正。IR 用 PE-577 型光度计测定, KBr 压片或涂膜法。MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定, EI, 70 或 20eV。<sup>1</sup>HNMR 用 AM-400 型核磁共振仪在 400MHz 测定, CDCl<sub>3</sub> (重水) 为溶剂, TMS 为内标。柱层析中性氧化铝为上海五四化学试剂厂产品。

实验样品采于四川省南川县 (1992 年), 植物标本经作者鉴定为牛尾独活 *Heracleum hemsleyanum* Diels)。

### 2.1 提取分离

牛尾独活根粗粉 1000g 以水蒸汽蒸馏法提取挥发油, 得黄色澄明油状物 0.25ml, 具独活的药香气味, 含量少, 得率仅为 0.021%。

取根粗粉 2000g 以 95% 乙醇回流提取 3 次 (4000ml, 2500mlx2), 回收乙醇后得棕色粘稠状物 150g (7.5%, 以生药计)。取乙醇提取物 100g, 以中性氧化铝 1000g 柱层析, 用环己烷-乙酸乙酯溶剂体系洗脱, 得到化合物 I (0.16g, 0.021%)、II

(0.65g, 0.049%)、III (4.05g, 0.30%)、IV (3.50g, 0.26%)、V (0.80g, 0.06%)、VI (0.12g, 0.009%)、VII (5.40g, 0.40%)、VIII (3.35g, 0.25%)、IX (0.08g, 0.006%)、X (0.74g, 0.056%) 及硬酯酸 (0.08g, 0.006%)、 $\beta$ -谷甾醇 (0.41g, 0.01%)、胡萝卜甙 (0.12g, 0.009%)。

### 2.2 结构鉴定

I: 白色粉状物, mp137~139°C IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1745-1700, 1625, 1260, 1040, 830; MSm/z (%): 186 ( $M^+$ , C<sub>11</sub>G<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) (100), 158, 130, 102, 和 angelicin 标准品<sup>(4)</sup>对照, TLC、IR 一致。

II: 浅黄色针晶 (丙酮), mp222~225°C IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1750, 1640, 1618, 1200, 1179, 1131, 1120, 1085, 890; MSm/z (%): 216 ( $M^+$ , C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) (100), 201, 188, 173, 145. 和 isobergaptin 标准品<sup>(4)</sup>对照, TLC、IR 一致。

III: 白色针晶 (丙酮), mp185~188°C IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1730, 1624, 1580, 1310, 1170, 1050, 960, 840; MSm/z (%): 216 ( $M^+$ , C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) (100), 201, 188, 173, 145. 和 sphondim 标准品对照, TLC、IR 一致。

IV: 浅黄色针晶 (丙酮), mp112~115°C IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1730, 1620, 1580, 1480, 1340, 1060, 940, 820; MSm/z (%): 216

[M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>] (100), 213, 203, 188, 175, 160, 1470。和 pimpinellin 标准品<sup>(4)</sup>对照, TLC、IR 一致。

V: 白色针晶(丙酮), mp188~190°C IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1735, 1620, 1600, 1576, 1360, 1210, 1120, 1070, 895, 840; MSm/z (%): 216 [M<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>] (100), 201, 188, 173, 145。和 bergapten 标准品<sup>(4)</sup>对照, TLC、IR 一致。

VI: 无色针晶(丙酮), mp98~100°C IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1720, 1700, 1580, 1450, 1150, 1060, 880; MSm/z (%): 270 [M<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>] (6), 202 (100), 188, 175, 160, 145。和 imperatorin 标准品<sup>(9)</sup>对照, TLC、IR 一致。

VII: 浅黄色针晶(丙酮), mp146~148°C IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1730, 1590, 1480, 1350, 1200, 1150, 1070, 828, 758; MSm/z (%): 246 [M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>] (100), 213, 203, 175, 147。和 isopimpinellin 标准品<sup>(4)</sup>对照, TLC、IR 一致。

VIII: 无色针晶(丙酮), mp118~120°C IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1728, 1710, 1615, 1450, 1220, 830; MSm/z (%): 328 [M<sup>+</sup>, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>] (15), 213 (100), 83, 55; [α]<sub>D<sup>20</sup>+200°</sub> (c0.60, CHCl<sub>3</sub>) 和 columbianadin 标准品<sup>(9)</sup>对照, TLC、IR 一致。

IX: 无色针晶(丙酮), mp167~170°C IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3440, 3200-2500, 1690,

1600, 1620, 1600, 1465, 85; MSm/z (%): 194 [M<sup>+</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>] (100), 179。和 ferulic acid 标准品<sup>(9)</sup>对照, TLC、IR 一致。

X: 浅黄色液体, 对光不稳定, 日光下变红变稠。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3500-3200, 2230, 2150, 1650-1600, 1400, 1300, 1000; MSm/z (%): 260 [M<sup>+</sup>, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>] (5), 259, 157, 129, 91, 55 (100)。和 falcarindiol 标准品<sup>(5)</sup>对照, TLC、IR、<sup>1</sup>H NMR 一致。

#### 参考文献

- 1 江苏省植物研究所等编. 新华本草纲要(第1册). 上海: 上海科技出版社, 1988.363
- 2 余孟兰等. 伞形科药材的研究 I. 独活的药材鉴定. 药学学报, 1966, 13 (5): 317
- 3 四川省药品检验所等. 四川中药材标准(1987年版).
- 4 饶高雄, 等. 永宁独活的化学成分. 中国中药杂志, 1993, 18 (12): 29
- 5 饶高雄, 等. 平截独活的化学成分. 天然产物研究和开发, 1993, 5 (1): 44
- 6 林中文, 等. 狭翅独活的香豆素成分. 云南植物研究, 1993, 15 (3): 315
- 7 莫云强, 等. 白云花根镇痛及抑菌作用. 云南医药, 1983, 4 (2): 111
- 8 卫珍, 等. 法落海的镇痛及消炎作用. 云南医药, 1982, 3 (5): 299
- 9 饶高雄, 等. 中药云前胡的化学成分研究. 药学学报, 1991, 26 (1): 30

(收稿日期: 1994-04-30)

### Chemical Constituents of *Heracleum Hemsleyanum*

Rao Gaoping, et al

(Yunnan College of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650011)

**ABSTRACT** The root of *Heracleum hemsleyanum* is a variety of *Radix Angelicae pubescentis* most in use in the southwest area. By means of chromatography of neutral alumina, 13 compounds have been got from their alcohol extractive. They were identified as following angelicin(I), isobergapten(II), sphordin(III), pimpinellin(IV), bergapten(V), imperatorin(VI), isopimpinellin(VII), columbianadin(VIII), ferulic acid(IX), falcarindiol(X) as well as stearic acid, β-sitosterol and daucosterol.

**KEY WORDS** Chinese Herbal *Heracleum hemsleyanum* Chemical constituents Coumarins