

伞形科中药的研究 IV. 法落海素的结构

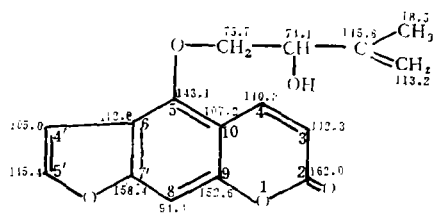
孙汉董 林中文 钮芳娣 丁靖坤

(中国科学院昆明植物研究所)

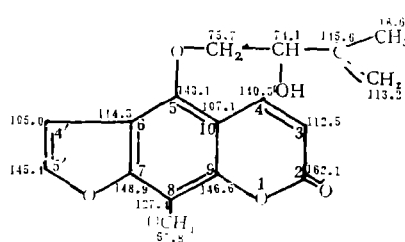
我们已报道了法落海 (*Angelica apaensis* Shan et Yuan) 的化学成份, 但其中尚有香豆素 (Ⅵ) 的结构未确定^[1]。该成份经薄层层析于不同的溶剂系统中反复比较, 证明为一含有两种成份的混合物, 但在硅胶或氧化铝柱上很难加以分离, 最后经高压液相层析〔条件: 吸附剂, PARTISIL-10; 洗脱剂, 丙酮: 石油醚=15: 85 (V/V); 流量, 1 毫升/分; 压力, 30 公斤〕得到分离。二种化合物的熔点分别为 136—138°C (1) 和 143—145°C (2), 经结构测定, 证明 (1) 为已知成份 pabulenol, (2) 为一新的香豆素成份, 命名为法落海素 (apaensin)。结果如下:

化合物 (1), 乙醇中结晶, 得淡黄色细针晶, mp. 136—138°C, $C_{18}H_{14}O_5$ (M^+286), $[\alpha]_D^{20}-0.5^\circ$ ($C=0.12$, $CHCl_3$), IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3220, 1725, 1622, 1604, 1578, 1208, 1100, 1070. PMR (δ , ppm): 8.12 (1H, d, $J=10Hz$, C_4-H), 7.62 (1H, d, $J=2Hz$, $C_5'-H$), 7.19 (1H, s, C_8-H), 6.94 (1H, d, $J=2Hz$, $C_4'-H$), 6.30 (1H, d, $J=10Hz$, C_3-H) 5.21 和 5.03 (各 1H, s, $>C=CH_2$), 4.69—4.25 (3H, m, $-OCH_2-\underline{C}H-$) 2.27 (1H, br s, $-OH$, D_2O 交换消失), 1.84 (3H, s, $-CH_3$)。 (1) 常法乙酰化得乙酰化物, 乙醇结晶得微黄色粒晶, mp. 117—119°C, $C_{18}H_{16}O_6$ (M^+328), IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 1740, 1725, 1623, 1608, 1582, 1238, 1207, 1102, 1078. PMR (δ , ppm) 8.14 (1H, d, $J=10Hz$, C_4-H), 7.61 (1H, d, $J=2Hz$, $C_5'-H$) 7.18 (1H, s, C_8-H), 6.93 (1H, d, $J=2Hz$, $C_4'-H$), 6.30 (1H, d, $J=10Hz$, C_3-H), 5.64 (1H, t, $J=5Hz$, $-OCH_2-\underline{C}H-$), 5.16 和 5.14 (各 1H, s, $-\underline{C}=CH_2$), 4.54 (2H, d, $J=5Hz$, $-OCH_2-\underline{C}H-$), 2.11 (3H, s, $-OAc$), 1.85 (3H, s, $-CH_3$)。以上数据均与 pabulenol 一致^[2]。另外, 我们根据前人对类似化合物的 CMR 谱的指定^[3, 4], 并结合偏共振去偶技术, 我们对化合物 (1) 中碳的化学位移也已指定, 见结构式 (1) 中。

化合物 (2), 乙醇结晶得微黄细针晶, mp. 143—145°C, $C_{17}H_{16}O_6$ (M^+316), $[\alpha]_D^{20}+35^\circ$ ($C=0.41$, $HCCl_3$), IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3330, 3240, 1730, 1625, 1605, 1580, 1208, 1100, 1075. PMR (δ , ppm): 8.23 (1H, d, $J=10Hz$, C_4-H), 7.63 (1H, d,



(1) Pabulenol in CDCl_3 -MeOH 中的
CMR 数据 (δ , ppm)



(2) 法落海素在 CDCl_3 -MeOH 中的
CMR 数据 (δ , ppm)

$J = 2\text{Hz}$, $\text{C}_5'-\text{H}$), 7.01 (1H, d, $J = 2\text{Hz}$, $\text{C}_4'-\text{H}$), 6.36 (1H, d, $J = 10\text{Hz}$, C_3-H), 5.20 和 5.01 (各 1H, br s, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 4.53—4.22 (3H, m, $-\text{OCH}_2-\text{C}-$),

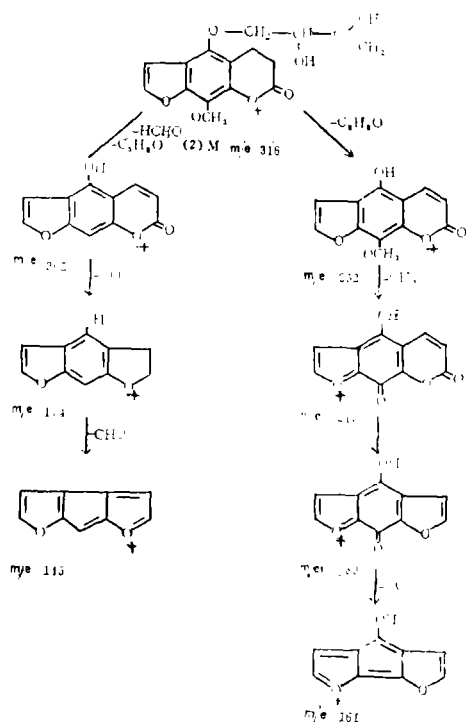


图 1 法落海素质谱碎片解析图

4.20 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 2.29 (1H, br s, $-\text{OH}$, D_2O 交换消失), 1.84 (3H, s, $-\text{CH}_3$)。从上述 IR, PMR 光谱数据可见, (2) 与 (1) 是非常相似的, (2) 可能是 (1) 的 C_8-OCH_3 取代衍生物, CMR 谱 (见结构式 2) 及 MS 谱 (见图 1) 的测定也完全证实了这一点。m/e: 316 (M^+), 286, 232, 217, 202, 174, 161, 145, 85, 43, 41, 29, 18, 主要碎片峰的解析〔5〕见图 1。CMR 谱的测定〔见结构式 (2) 中〕进一步确证了上述结构的推论。

本研究采用 WH-90 波谱仪测定核磁共振谱, PMR 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 内标, CMR 以 $\text{CDCl}_3 + \text{MeOH}$ 溶液作溶剂, TMS 内标。高压液相层析仪为 PYE-LCMZ。

感谢: 本研究得到周俊同志的帮助, 各光谱由本室物理仪器分析组测定, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 孙汉董、林中文、钮芳娣, 1978: 伞形科中药的研究 1. 法落海、白云花和滇白芷根的化学成份研究. 植物学报, 20 (3): 244—253.
- [2] Basa, S. C. et al., 1971: pabulenol, A biological transformation product of oxypeucedanin, Tetrahedron Letters 22: 1977—1978.
- [3] George, C. Levy, 1976: Topics in Carbon-13 NMR spectroscopy, Vol. 2: 110—118.
- [4] Bergenthal, D., and Rozsa, Z., 1978: Beitrag Zur ^{13}C NMR-spektroskopie Von Rutaceen-Cumainen.

Arch. Pharm. 311, 1026—1029.

- [5] Saiki, Y. et al., 1974, On the mass spectra of several furanocoumarins having various isoprenoidal residues, Chem. Pharm. Bull., 22(6), 1227.

THE STUDY OF THE CHINESE DRUGS OF UMBELLIFERAE

Ⅱ. THE STRUCTURE OF APAENSIN

Snu Han-dong Lin Zhong-wen Niu Fang-di Ding Jing-kai

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

ABSTRACT

The ethanol extract of the root of *Angelica apaensis* Shan et Yuan sp. nov. afforded a new furanocoumarin, apaensin(2), $C_{17}H_{16}O_8$, mp. 143—145°C, $[\alpha]_D^{20} + 35^\circ$ ($CHCl_3$).

Structure of (2) was elucidated as 8-methoxy pabulenol by IR, MS, PMR and CMR. CMR data of pabulenol and 8-methoxy pabulenol were summarized in (1) and (2), respectively.