

紫花前胡中化学成分的研究

廖志超, 姜鑫, 田文静, 林挺*, 陈海峰*

(厦门大学药学院, 福建 厦门 361102)

[摘要] 采用 HP20 大孔吸附树脂、ODS、硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和半制备 HPLC 等色谱分离手段对紫花前胡的化学成分进行研究。结合理化性质及 MS, NMR 等谱学数据鉴定化合物的结构, 从紫花前胡 80% 乙醇提取物中分离并鉴定了 12 个化合物, 分别是 (9*R*, 10*R*)-9-acetoxy-8- β -dimethyl-9,10-dihydro-2*H*-8*H*-benzo [1,2-*b*:3,4-*b'*]dipyran-2-one-10-yl ester (1)、补骨脂呋喃香豆精 (2)、顺式-3',4'-二千里光酰基-3',4'-二氢邪蒿内酯 (3)、(3'*R*,4'*R*)-3'-angeloyloxy-4'-seneciyoxy-3',4'-dihydro-seselinolipteryxin (4)、(+)-8,9-dihydro-8-(2-hydroxypropan-2-yl)-2-oxo-2*H*-furo [2,3*h*]chromen-9-yl-3-methylbut-2-enoate (5)、libanoridin (6)、丝立尼亭 (7)、花椒素 (8)、crocatone (9)、peujaponisinol B (10)、peujaponisinol A (11)、ostenol (12)。其中, 化合物 1~5 为首次从当归属植物中分离得到, 化合物 7~12 为首次从紫花前胡中分离得到。

[关键词] 当归属; 紫花前胡; 香豆素; 化学成分

DOI:10.19540/j.cnki.cjcm.20170512.003

Chemical constituents from root of *Angelica decursiva*

LIAO Zhi-chao, JIANG Xin, TIAN Wen-jing, LIN Ting*, CHEN Hai-feng*

(School of Pharmaceutical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

[Abstract] The compounds were isolated and purified by HP20 macroporous adsorption resin, ODS, silica gel, and Sephadex LH-20 column chromatography, as well as semi-preparative HPLC chromatography from the 80% ethanol extract of the root of *Angelica decursiva*, and their structures were identified based on their physiochemical properties and spectroscopic data. Twelve compounds were identified as (9*R*,10*R*)-9-acetoxy-8- β -dimethyl-9,10-dihydro-2*H*-8*H*-benzo [1,2-*b*:3,4-*b'*]dipyran-2-one-10-yl ester (1), bakuchicin (2), (3',*S*,4'*S*)-diseneciyoxy-3',4'-dihydro-seselin (3), (3'*R*,4'*R*)-3'-angeloyloxy-4'-seneciyoxy-3',4'-dihydro-seselinolipteryxin (4), (+)-8,9-dihydro-8-(2-hydroxypropan-2-yl)-2-oxo-2*H*-furo [2,3*h*]chromen-9-yl-3-methylbut-2-enoate (5), libanoridin (6), selinidin (7), suberosin (8), crocatone (9), peujaponisinol B (10), peujaponisinol A (11), and ostenol (12), respectively. Compounds 1-5 were isolated from the plants of *Angelica* genus for the first time. Compounds 7-12 were isolated from *A. decursiva* for the first time.

[Key words] *Angelica*; *Angelica decursiva*; coumarins; chemical constituents

中药紫花前胡是伞形科 Umbelliferae 当归属 *Angelica* 植物紫花前胡 *A. decursiva* 的干燥根。紫花前胡为多年生草本植物, 根圆锥状, 常数支根, 表面黄褐色至棕色; 具有疏散风热, 降气化痰的功效^[1]。紫花前胡中的主要化学成分为香豆素类化合物。香豆素是广泛分布于植物界中的次生代谢产物, 最早

报道于 1820 年, 迄今已有 1 300 多种^[2]。现代药理学研究表明, 香豆素类化合物具有抗神经衰弱、抗凝血、抗氧化、抗菌、抗癌、抗结核、降血糖、抗抑郁、抗炎等多方面的药理活性^[3], 在药物的研究开发中发挥了重要的作用。本文以富含香豆素类成分的紫花前胡为研究对象, 从其 80% 乙醇提取物中分离鉴定

[收稿日期] 2017-03-30

[通信作者] * 陈海峰, 教授, 博士生导师, 主要从事中药及天然药物活性物质及其作用机制以及中药二次研究开发工作, Tel: (0592) 2187225, E-mail: haifeng@xmu.edu.cn; * 林挺, 副教授, 硕士生导师, 主要从事特殊生境微生物次级代谢产物中寻找活性成分及其作用机制的探索, Tel: (0592) 2881180, E-mail: linting@xmu.edu.cn

了12个化合物。

1 材料

Thermo Scientific Q Exactive 质谱仪(赛默飞公司); Bruker Avance 600 III 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); LC-20A 分析型高效液相色谱仪(日本岛津公司); LC-8A 制备型高效液相色谱仪(日本岛津公司); 半制备 HPLC 色谱柱(北京绿百草科技发展有限公司 Prep C₁₈, 10 mm × 150 mm 5 μm); Sephadex LH-20 填料(Pharmacia); ODS(40 ~ 63 μm, Pharmacia); 大孔树脂型号为 HP20(北京绿百草科技发展有限公司); 柱色谱用硅胶(200 ~ 300 目)及薄层色谱用 GF₂₅₄ 硅胶预制板(青岛海洋化工厂)。有机溶剂均为分析纯或色谱纯。

紫花前胡饮片经长春县林业局邹秀红工程师鉴定为伞形科当归属植物紫花前胡 *A. decursiva* 的干燥根。

2 提取分离

紫花前胡根饮片 10.0 kg, 以 80% 乙醇回流提取 2 次, 每次 3 h, 合并乙醇提取液, 浓缩得到浸膏 2.0 kg。用蒸馏水混悬浸膏后, 利用大孔树脂进行不同极性部分的分离。用乙醇-水进行洗脱, 得到水洗脱部分、20% 乙醇部分、60% 乙醇部分和 95% 乙醇部分。将 95% 乙醇洗脱部分(414.1 g) 进行硅胶柱色谱分离, 用氯仿-甲醇系统(100:0 ~ 0:1) 进行梯度洗脱, 得到 10 个流分(Fr. D1 ~ D10)。Fr. D1 用水混悬, 依次用石油醚和氯仿萃取, 得到氯仿萃取物 Fr. D1B(90.3 g)。Fr. D1B 经硅胶柱色谱, 用石油醚-丙酮(30:1 ~ 20:1) 进行梯度洗脱, 得到 7 个流分(Fr. D1B1 ~ D1B7)。Fr. D1B3 经 Sephadex LH-20 柱色谱、反相柱色谱以及半制备 HPLC 纯化得到化合物 2(8.5 mg) 和其他 6 个流分(Fr. D1B3A1 ~ D1B3A7)。Fr. D1B3A3 经半制备 HPLC 纯化得到化合物 9(2.9 mg); Fr. D1B3A5 经半制备 HPLC 纯化得到化合物 7(7.9 mg) 和 8(2.2 mg); Fr. D1B6 经反相柱色谱以及半制备 HPLC 纯化得到化合物 10(2.0 mg) 11(2.8 mg) 12(4.5 mg); Fr. D1B5 经反相柱色谱, 依次用甲醇-水(60:40 ~ 80:20) 梯度洗脱, 得到 10 个流分(Fr. D1B5A ~ D1B5J); Fr. D1B5D 经半制备 HPLC 纯化得到化合物 6(5.8 mg) 和 1(7.1 mg); Fr. D1B5E 经半制备 HPLC 纯化得到化合物 5(6.0 mg); Fr. D1B5H 经反相柱色谱得到 5 个流分(Fr. D1B5H1 ~ D1B5H5); Fr.

D1B5H2 经半制备 HPLC 纯化得到化合物 3(42.8 mg); Fr. D1B5H5 经半制备 HPLC 纯化得到化合物 4(18.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色油状, ESI-MS m/z 383 [M + Na]⁺。¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz) δ: 6.24(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.63(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.35(1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 6.81(1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6), 5.30(1H, d, $J=4.7$ Hz, H-3'), 6.55(1H, d, $J=4.7$ Hz, H-4'), 2.09(3H, s, H-2''), 2.45(1H, dq, $J=16.0$ 7.6 Hz, H-2'''), 2.42(1H, dq, $J=16.0$ 7.6 Hz, H-2'''), 1.20(3H, dd, $J=7.6$ Hz, H-3'''), 1.45(3H, s, H-5'), 1.41(3H, s, H-6')。¹³C-NMR(CDCl₃, 150 MHz) δ: 159.9(C-2), 113.2(C-3), 143.3(C-4), 112.6(C-10), 129.2(C-5), 114.4(C-6), 156.6(C-7), 107.0(C-8), 154.0(C-9), 77.5(C-2'), 70.2(C-3'), 60.8(C-4'), 170.0(C-1''), 20.7(C-2''), 173.4(C-1'''), 27.5(C-2'''), 9.1(C-3'''), 22.7(C-5') 24.8(C-6')。以上数据与文献[4]对比, 确定该化合物为(9*R*, 10*R*)-9-acetoxy-8,8-dimethyl-9,10-dihydro-2*H*-*β*-benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dipyran-2-one-10-yl ester。

化合物 2 无色针状, ESI-MS m/z 209 [M + Na]⁺。¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz) δ: 6.40(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.81(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.44(1H, d, $J=8.3$ Hz, H-7), 7.38(1H, d, $J=8.3$ Hz, H-8), 7.70(1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2'), 7.14(1H, d, $J=1.9$ Hz, H-3')。¹³C-NMR(CDCl₃, 150 MHz) δ: 160.9(C-2), 144.5(C-3), 114.1(C-4), 116.9(C-10), 157.4(C-5), 113.5(C-6), 123.8(C-7), 108.8(C-8), 148.5(C-9), 104.1(C-2'), 145.9(C-3')。以上数据与文献[5]对比, 确定该化合物为补骨脂呋喃香豆精。

化合物 3 白色粉末, ESI-MS m/z 449 [M + Na]⁺。¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz) δ: 6.20(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.59(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.34(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.80(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6), 5.40(1H, d, $J=4.9$ Hz, H-3'), 6.62(1H, d, $J=4.9$ Hz, H-4'), 1.44(3H, s, H-5'), 1.42(3H, s, H-6') 5.67(1H, q, $J=1.2$ Hz, H-2''), 1.88(3H, d, $J=0.9$ Hz, H-4''), 1.87(3H, d, $J=0.9$ Hz, H-5''), 5.62(1H, q, $J=1.2$ Hz, H-2'''), 2.19(3H, d, $J=0.8$

Hz, H-4^m) 2.15(3H, d, $J=0.8$ Hz, H-5^m)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 159.9 (C-2), 113.1 (C-3), 143.2 (C-4), 112.5 (C-10), 129.0 (C-5), 114.4 (C-6), 156.8 (C-7), 107.6 (C-8), 154.0 (C-9), 77.7 (C-2'), 69.4 (C-3'), 59.8 (C-4'), 25.1 (C-5'), 22.6 (C-6'), 165.1 (C-1''), 115.2 (C-2''), 157.5 (C-3''), 27.4 (C-4''), 20.3 (C-5''), 165.2 (C-1'''), 115.3 (C-2'''), 158.2 (C-3'''), 27.4 (C-4'''), 20.3 (C-5''')。以上数据与文献[6]对比, 确定该化合物为顺式-3'-4'-二千里光酰基-3'-4'-二氢邪蒿内酯。

化合物 4 白色粉末, ESI-MS m/z 449 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 6.21 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.58 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.35 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 6.80 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-6), 5.40 (1H, d, $J=4.9$ Hz, H-3'), 6.65 (1H, d, $J=4.9$ Hz, H-4'), 1.44 (3H, s, H-5'), 1.49 (3H, s, H-6'), 6.11 (1H, dq, $J=7.4, 1.3$ Hz, H-2''), 1.96 (3H, dq, $J=7.4, 1.3$ Hz, H-4''), 1.85 (3H, q, $J=1.2$ Hz, H-5''), 5.61 (1H, m, H-2'''), 2.19 (3H, d, $J=1.2$ Hz, H-4'''), 1.87 (3H, d, $J=1.3$ Hz, H-5''')。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 159.9 (C-2), 113.3 (C-3), 143.2 (C-4), 112.5 (C-10), 129.1 (C-5), 114.4 (C-6), 156.7 (C-7), 107.6 (C-8), 154.0 (C-9), 77.5 (C-2'), 70.3 (C-3'), 59.5 (C-4'), 25.5 (C-5'), 22.5 (C-6'), 166.3 (C-1''), 127.2 (C-2''), 139.4 (C-3''), 15.8 (C-4''), 20.4 (C-5''), 165.9 (C-1'''), 115.1 (C-2'''), 157.9 (C-3'''), 27.4 (C-4'''), 20.4 (C-5''')。以上数据与文献[7]对比, 确定该化合物为(3'S, 4'S)-diseneciolyoxy-3'-4'-dihydroseselin。

化合物 5 无色油状, ESI-MS m/z 367 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 6.21 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.60 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.40 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.90 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6), 4.50 (1H, d, $J=6.5$ Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, $J=6.5$ Hz, H-3'), 1.42 (3H, s, H-2''), 1.40 (3H, s, H-3''), 5.60 (1H, br. s, H-2'''), 1.90 (3H, s, H-4'''), 2.20 (3H, s, H-5''')。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 159.9 (C-2), 113.1 (C-3), 143.6 (C-4), 113.3 (C-10), 131.4 (C-5), 107.8 (C-6), 163.9 (C-7), 112.9 (C-8), 151.7 (C-9), 91.7 (C-2'), 68.3 (C-3'), 71.1 (C-1''), 26.9 (C-2''), 26.1 (C-3''), 164.8 (C-1'''), 114.5 (C-2'''), 161.5 (C-3'''), 27.7 (C-4'''), 20.7 (C-

5''')。以上数据与文献[8]对比, 确定该化合物为(+)-8,9-dihydro-8-(2-hydroxypropan-2-yl)-2-oxo-2H-furo[2,3-h]chromen-9-yl-3-methylbut-2-enoate。

化合物 6 白色粉末, ESI-MS m/z 289 [M + H]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 6.21 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.63 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.26 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 6.75 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6), 5.16 (1H, dd, $J=10.0, 8.0$ Hz, H-2'), 3.38 (1H, dd, $J=16.0, 10.0$ Hz, H-3'), 3.28 (1H, dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, H-3'), 1.99 (3H, s, H-4''), 1.57 (3H, s, H-1''-CH₃), 1.51 (3H, s, H-1''-CH₃)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 161.0 (C-2), 112.3 (C-3), 143.9 (C-4), 113.1 (C-10), 128.9 (C-5), 106.7 (C-6), 163.9 (C-7), 113.4 (C-8), 151.3 (C-9), 88.7 (C-2'), 27.6 (C-3'), 82.1 (C-1''), 170.3 (C-3''), 21.9 (C-4''), 22.3 (C-1''-CH₃), 20.9 (C-1''-CH₃)。以上数据与文献[9]对比, 确定该化合物为libanoridin。

化合物 7 白色粉末, ESI-MS m/z 351 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 6.23 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.63 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.24 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-6), 5.21 (1H, t, $J=5.3$ Hz, H-3'), 3.25 (1H, dd, $J=17.8, 5.2$ Hz, H-4'), 3.10 (1H, dd, $J=17.8, 5.3$ Hz, H-4'), 6.10 (1H, dq, $J=7.3, 1.4$ Hz, H-3''), 1.91 (3H, dq, $J=7.3, 1.4$ Hz, H-4''), 1.85 (3H, q, $J=1.4$ Hz, H-5''), 1.39 (3H, s, H-5'), 1.38 (3H, s, H-6')。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 161.2 (C-2), 112.5 (C-3), 143.8 (C-4), 112.1 (C-10), 126.7 (C-5), 114.2 (C-6), 156.4 (C-7), 107.3 (C-8), 153.4 (C-9), 76.6 (C-2'), 69.3 (C-3'), 23.2 (C-4'), 24.8 (C-5'), 22.8 (C-6'), 166.8 (C-1''), 127.4 (C-2''), 139.2 (C-3''), 15.8 (C-4''), 20.6 (C-5'')。以上数据与文献[10]对比, 确定该化合物为丝立尼亭。

化合物 8 无色针状, ESI-MS m/z 245 [M + H]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 6.23 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.62 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.18 (1H, s, H-5), 6.78 (1H, s, H-8), 3.31 (2H, d, $J=7.4$ Hz, H-2'), 5.28 (1H, tq, $J=7.3, 1.3$ Hz, H-3'), 1.77 (3H, s, 4'-CH₃), 1.70 (3H, s, 4'-CH₃), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 161.6 (C-2), 112.8 (C-3), 143.9 (C-4), 111.9

(C-10), 127.4 (C-5), 127.5 (C-6), 160.7 (C-7), 98.5 (C-8), 154.5 (C-9), 27.8 (C-2'), 121.3 (C-3'), 133.7 (C-4'), 25.8 (C-4'), 17.8 (C-5'), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献[11]对比,确定该化合物为花椒素。

化合物9 无色针状,ESI-MS m/z 209 [M + H]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.14 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-2), 7.27 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-4), 6.06 (2H, s, H-7), 2.92 (2H, q, $J=7.2$ Hz, H-2'), 1.21 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-3'), 3.95 (3H, s, H-1-OCH₃)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 139.3 (C-1), 102.6 (C-2), 131.9 (C-3), 108.6 (C-4), 143.5 (C-5), 102.3 (C-7), 148.9 (C-9), 198.9 (C-1'), 31.6 (C-2'), 8.49 (C-3'), 56.6 (C-1-OCH₃)。以上数据与文献[12]对比,确定该化合物为 crocatone。

化合物10 无色油状,ESI-MS m/z 367 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 6.22 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.60 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.33 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-6), 4.14 (1H, d, $J=4.7$ Hz, H-3'), 6.46 (1H, d, $J=4.7$ Hz, H-4'), 1.47 (3H, s, H-5'), 1.44 (3H, s, H-6'), 5.72 (1H, m, H-2''), 2.24 (3H, s, H-5''), 1.92 (3H, s, H-6'')。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 160.6 (C-2), 112.5 (C-3), 143.9 (C-4), 112.5 (C-10), 128.7 (C-5), 114.6 (C-6), 156.1 (C-7), 110.7 (C-8), 154.2 (C-9), 77.8 (C-2'), 71.4 (C-3'), 60.2 (C-4'), 25.5 (C-5'), 22.6 (C-6'), 165.6 (C-1''), 115.2 (C-2''), 159.2 (C-3''), 27.6 (C-5''), 20.5 (C-6'')。以上数据与文献[13]对比,确定该化合物为 peujaponisinol B。

化合物11 无色针状,ESI-MS m/z 367 [M + Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.24 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.63 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.33 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-6), 5.21 (1H, d, $J=4.7$ Hz, H-3'), 5.43 (1H, d, $J=4.7$ Hz, H-4'), 1.49 (3H, s, H-5'), 1.42 (3H, s, H-6'), 5.80 (1H, m, H-2''), 2.20 (3H, s, H-5''), 1.92 (3H, s, H-6'')。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 160.1 (C-2), 113.0 (C-3), 143.3 (C-4), 112.3 (C-10), 129.2 (C-5), 114.5 (C-6), 157.0 (C-7), 107.2 (C-8), 154.2 (C-9), 78.7 (C-2'), 71.7 (C-3'), 62.9 (C-4'), 25.5 (C-5'), 21.2 (C-6'), 167.5 (C-1''),

114.9 (C-2''), 159.8 (C-3''), 27.7 (C-5''), 20.6 (C-6'')。以上数据与文献[14]对比,确定该化合物为 peujaponisinol A。

化合物12 白色粉末,ESI-MS m/z 231 [M + H]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 6.25 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.63 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.23 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 6.80 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-6), 3.62 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-2'), 5.28 (1H, m, H-3'), 1.76 (3H, br s, H-5'), 1.83 (3H, br s, H-6')。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 161.6 (C-2), 113.2 (C-3), 144.1 (C-4), 112.7 (C-10), 126.6 (C-5), 112.5 (C-6), 136.2 (C-7), 114.7 (C-8), 158.3 (C-9), 22.1 (C-2'), 120.3 (C-3'), 153.1 (C-4'), 25.8 (C-5'), 18.0 (C-6')。以上数据与文献[15]对比,确定该化合物为 ostenol。

4 小结

本研究从紫花前胡中分离得到12个化合物,其中化合物1~5为首次从当归属植物中分离得到,化合物7~12为首次从紫花前胡中分离得到,丰富了紫花前胡香豆素类成分的结构多样性。前人研究发现化合物1可以发挥抗多重耐药作用,且与多重耐药抑制剂 verapamil 和 cyclosporine A 活性相当^[16];化合物2具有血管舒张活性^[16],抗氧化活性^[17]和对 HepG2 肿瘤细胞抑制作用^[18];化合物3具有抗炎^[19]、抑制黑色素瘤的作用^[20];化合物6可以调节炎症过敏反应^[21],治疗由于紫外线照射造成的皮肤损伤^[22],另外还可以发挥抗炎作用^[23];化合物7可以调节平滑肌收缩从而调节血管和肌肉的舒张^[24],抗真菌^[25]和抗炎作用^[26];化合物8对杜什曼虫前鞭毛体有作用^[27],还可以发挥抗炎活性^[28]。因此,本研究可以为这些化合物的制备提供新的植物来源。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部 [S]. 2015: 338.
- [2] Hoult J R, Payú M. Pharmacological and biochemical actions of simple coumarins: natural products with therapeutic potential. [J]. Gen Pharmacol-Vasc S, 1996, 27(4): 713.
- [3] Barot K P, Jain S V, Kremer L, et al. Recent advances and therapeutic journey of coumarins: current status and perspectives [J]. Med Chem Res, 2015, 24(7): 2771.
- [4] Norma V, Hamed A, Robert B, et al. Phytotoxic compounds from *Prinosciadium watsonii* [J]. J Nat Prod, 2002, 65(6): 828.
- [5] 常海涛,李铎. 白花前胡化学成分的研究(V) [J]. 中草药,

- 1999, 30(6): 414.
- [6] Jong T T , Hwang H C , Jean M Y , et al. An antiplatelet aggregation principle and X-ray structural analysis of cis-khellactone diester from *Peucedanum japonicum* [J]. *J Nat Prod* , 1992 , 55 (10) : 1396.
- [7] 常海涛, 李锐. 白花前胡中的香豆素类成分 [J]. *沈阳药科大学学报* , 1999 , 16(2) : 103.
- [8] Mohammadi M , Yousefi M , Habibi Z , et al. Two new coumarins from the chloroform extract of *Angelica urumiensis* from Iran [J]. *Chem Pharm Bull* , 2010 , 58(4) : 546.
- [9] 张才煜, 张本刚, 杨秀伟. 独活化学成分的研究 [J]. *解放军药理学学报* , 2007 , 23(4) : 241.
- [10] 陈二林, 封士兰, 胡芳弟, 等. 少毛北前胡的化学成分研究 [J]. *中草药* , 2009 , 40(4) : 525.
- [11] El-Shafae A M , Ibrahim M A. Bioactive kaurane diterpenes and coumarins from *Fortunella margarita* [J]. *Pharmazie* , 2003 , 58 (2) : 143.
- [12] 吴霞, 杨峻山. 阿育魏实的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志* , 2005 , 30(13) : 1028.
- [13] Ikeshiro Y , Mase I , Tomita Y. Dihydropyranocoumarins from *Peucedanum japonicum* [J]. *Phytochemistry* , 1993 , 33 (6) : 1543.
- [14] Magolan J , Coster M J. Total synthesis of (+) -angelmarin [J]. *J Org Chem* , 2009 , 74(14) : 5083.
- [15] Jun L , Jin L Y , Jinhee K , et al. Pyranocoumarins from root extracts of *Peucedanum praeruptorum* Dunn with multidrug resistance reversal and anti-inflammatory activities [J]. *Molecules* , 2015 , 20(12) : 20967.
- [16] Li X , Lee Y J , Kim Y C , et al. Bakuchicin induces vascular relaxation via endothelium-dependent NO-cGMP signaling [J]. *Phytother Res* , 2011 , 25(10) : 1574.
- [17] Sourì E , Farsam H , Sarkheil P , et al. Antioxidant activity of some furanocoumarins isolated from *Heracleum persicum* [J]. *Pharm Biol* , 2008 , 42(6) : 396.
- [18] Cho H , Jun J Y , Song E K , et al. Bakuchiol: a hepatoprotective compound of *Psoralea corylifolia* on tacrine-induced cytotoxicity in Hep G2 cells [J]. *Planta Med* , 2001 , 67(8) : 750.
- [19] Khan S , Shehzad O , Cheng M S , et al. Pharmacological mechanism underlying anti-inflammatory properties of two structurally divergent coumarins through the inhibition of pro-inflammatory enzymes and cytokines [J]. *J Inflamm* , 2015 , 12(1) : 1.
- [20] Kim C T , Kim W , Jin M H , et al. Inhibitors of melanogenesis from the roots of *Peucedanum praeruptorum* [J]. *Korean J Pharm* , 2002 , 33(4) : 395.
- [21] Jaejoong K , Kang T H , Jaeuk S , et al. Libanoridin inhibits the mast cell-mediated allergic inflammatory reaction. [J]. *Immunopharmacol Immunotoxicol* , 2010 , 32(2) : 258.
- [22] Ahn B N , Kim J A , Kong C S , et al. Photoprotective effect of libanoridin isolated from *Corydalis heterocarpa* , on UVB stressed human keratinocyte cells [J]. *Exp Dermatol* , 2013 , 22 (2) : 155.
- [23] Kang K H , Kong C S , Seo Y , et al. Anti-inflammatory effect of coumarins isolated from *Corydalis heterocarpa* , in HT-29 human colon carcinoma cells [J]. *Food Chem Toxicol* , 2009 , 47(8) : 2129.
- [24] Li J L , Gao L X , Meng F W , et al. PTP1B inhibitors from stems of *Angelica keiskei* , (*Ashitaba*) [J]. *Bioorg Med Chem Lett* , 2015 , 25(10) : 2028.
- [25] OH Nautiyal. Anti-fungal activity of *Nardostachys jatamansi* essential oil beneficial for treating (dermatophytosis) ringworm [J]. *J Nat Prod* , 2013 , 9(6) : 241.
- [26] Menghini L , Epifano F , Genovese S , et al. Antiinflammatory activity of coumarins from *Ligusticum lucidum* Mill. subsp. *cuneifolium* (Guss.) Tammaro (*Apiaceae*) [J]. *Phytother Res* , 2010 , 24(11) : 1697.
- [27] Xie Q , Li S X , Liao D F , et al. Bio-pesticidal and antimicrobial coumarins from *Angelica dahurica* (*Fisch. ex Hoffm*) [J]. *Rec Nat Prod* , 2016 , 10(3) : 294.
- [28] Chen Y C , Tsai W J , Wu M H , et al. Suberosin inhibits proliferation of human peripheral blood mononuclear cells through the modulation of the transcription factors NF- κ B and NF-AT [J]. *Brit J Pharmacol* , 2007 , 150(3) : 298.

[责任编辑 丁广治]