

· 基础研究 ·

中药药对“都梁丸”化学成分的研究[△]韦玮¹, 王力^{2a}, 梁丽^{2a}, 王逾珍^{2a}, 海丽娜³, 杨秀伟^{1*}

(1. 北京大学药学院天然药物学系, 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191;

2. 长治医学院, 山西 长治 046000; 3. 北京振东光明药物研究院有限公司, 北京 100120)

[摘要] 目的: 研究中药药对“都梁丸”的化学成分。方法: 采用硅胶、高效液相等柱色谱方法进行分离纯化, 通过质谱、核磁共振等谱学数据鉴定化合物结构。结果: 从“都梁丸”环己烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取部位中共鉴定了41个化合物, 分别为5-羟甲基糠醛(1), 香草醛(2), 阿魏酸(3), 松柏醛(4), 花椒毒素(5), 佛手酚(6), 镰叶芹二醇(7), 洋川芎内酯H(8), 洋川芎内酯I(9), 洋川芎内酯D(10), 4-羟基-3-丁基苯酞(11), 洋川芎内酯A(12), Z-藁本内酯(13), 3-丁烯基苯酞(14), 新蛇床内酯(15), 欧当归内酯A(16), β-谷甾醇(17), 异茴芹内酯(18), 邻苯二甲酸正丁酯(19), 邻苯二甲酸异丁酯(20), 川芎二内酯R₁(21), 白术内酰胺(22), 香柑内酯(23), 补骨脂素(24), 异氧化前胡内酯(25), 珊瑚菜内酯(26), 独活属醇(27), 牧草栓翅芹酮(28), 异白当归脑(29), 欧前胡素(30), 异欧前胡素(31), 别异欧前胡素(32), 水合氧化前胡内酯(33), 白当归素(34), 印枳苷(35), (2'S, 3'R)-3'-羟基印枳苷(36), 仲-O-β-D-吡喃葡萄糖基白当归素(37), 叔-O-β-D-吡喃葡萄糖基白当归素(38), (2'R, 3'S)-3'-羟基紫花前胡苷(39), 花椒毒酚-8-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(40), 腺苷(41)。结论: 香豆素以及香豆素类成分应来源于复方中的白芷; 藁本内酯类化合物应来源于复方中的川芎。

[关键词] 都梁丸; 药对; 白芷; 川芎; 化学成分

Chemical Constituents from Couplet Medicine of “Duliang” Pill

WEI Wei¹, WANG Li^{2a}, LIANG Li^{2a}, WANG Yuzhen^{2a}, HAI Lina³, YANG Xiuwei^{1*}

(1. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Department of Natural Medicines,

School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China;

2. Changzhi Medical College, Changzhi 046000, China;

3. Beijing Zhendong Guangming Pharmaceutical Research Institute Co. Ltd., Beijing 100120, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the couplet medicine of “Duliang” Pill. **Methods:** Repeated column chromatography on silica gel and HPLC were applied to the separation of compounds and their structures were determined by spectroscopic data analyses of MS and NMR. **Results:** Forty-one compounds were obtained and identified as 5-hydroxymethylfurfural (1), vanillin (2), ferulic acid (3), coniferyl aldehyde (4), xanthotoxin (5), bergaptol (6), falcarindiol (7), senkyunolide H (8), senkyunolide I (9), senkyunolide D (10), 4-hydroxy-3-butyl-phthalide (11), senkyunolide A (12), Z-ligustilide (13), 3-butylidenephthalide (14), neocnidilide (15), levistolide A (16), β-sitosterol (17), isopimpinellin (18), dibutyl-O-phthalate (19), diisobutyl phthalate (20), chuanxiongdiolide R₁ (21), atractylenolactam (22), bergapten (23), psoralen (24), isooxypeucedanin (25), phellopterin (26), heraclenol (27), pabularinone (28), anhydrobyakangelicin (29), imperatorin (30), isoimperatorin (31), alloisoimperatorin (32), oxypeucedanin hydrate (33), byakangelicin (34), (-)-marmesinin (35), (2'S, 3'R)-3'-hydroxymarmesinin (36), sec-O-β-D-glucopyranosylbyakangelicin (37), tert-O-β-D-glucopyranosylbyakangelicin (38), (2'R, 3'S)-3'-hydroxynodakenin (39), xanthoxol-8-O-β-D-glucopyranoside (40), and adenosine (41), respectively. **Conclusion:** Originally, coumarins and coumarin glycosides were from Angelicae Dahuricae Radix, and phthalides were from Chuanxiong Rhizoma.

[Keywords] The couplet medicine; Duliang Pill; Angelicae Dahuricae Radix; Chuanxiong Rhizoma; chemical constituents

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.2017.7.009

[△] [基金项目] 国家自然科学基金项目(81473321)

* [通信作者] 杨秀伟, 教授, 博士生导师, 研究方向: 中药有效物质基础和药物代谢; Tel: (010)82801569, E-mail: xw-yang@bjmu.edu.cn

^a共同第二作者

单味中药是组成方剂的核心,药有个性之特长,方有合群之妙用。单味中药配伍成复方是中医用药的主要形式,亦是中医治法治则在组方用药上的具体应用,显示了传统医药防病治病的特色。因此,中药物质基础的研究,中药材、饮片应突出全成分分析和稳定性物质基础研究,中药复方应突出药效物质基础研究^[1]。在系列研究中,我们报道了“黄连解毒汤”^[2-4]、“通脉方”^[5-9]、“左金方”和“反左金方”^[10-13]、“吴茱萸汤(精制吴茱萸胶囊)”^[14-16]等物质基础的研究;“都梁丸”是由白芷和川芎以4:1质量配比组成的蜜丸剂,已被《中华人民共和国药典》2015版收载^[17]。方中以白芷为君药,辛温发散、芳香走窜,善入头部祛风散寒、通窍止痛;辅以辛散之川芎活血行气散风,使风除寒散、气血和调、祛风散寒、活血止痛。二味药合用,共奏祛风散寒、活血通络之功。本方治疗风寒之邪上犯头部、清阳之气受阻、气血凝滞引起的头痛。以传统蜜丸为基础的“都梁滴丸”现代中药已开发上市。现代药理学研究证明“都梁丸”具有显著的镇痛作用,可能与影响痛觉调节的神经递质5-羟色胺(5-HT)和5-羟吲哚乙酸(5-HIAA)等的含量有关^[18-19];与抑制外周组织c-fos基因的表达有关^[20]。本文报道“都梁丸”物质基础研究。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Bruker AV III 400型核磁共振波谱仪(Bruker BioSpin AG Facilities, Fällanden, Switzerland),四甲基硅烷为内标;Finnigan TRACE 2000 GC-MS质谱仪(EI-MS; Thermo Finnigan, San Jose, CA, USA);MDS SCIEX API QSTAR型质谱仪(ESI-TOF-MS; Applied Biosystems/MDS Sciex, Foster City, CA, USA);LC 3000半制备型高效液相色谱(SP-HPLC)仪系统(北京创新通恒科技有限公司),配置P3050二元泵,CXTH-3000色谱工作站;中压液相色谱柱(46 cm × 2.6 cm,北京元宝山色谱科技有限公司);柱色谱硅胶(200~300目,青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20为Pharmacia公司产品;MCI-gel CHP 20(75~150 μ)为日本三菱化学产品;GF254薄层色谱(TLC)硅胶板分别为青岛海洋化工厂和Merck公司(Darmstadt, Germany)产品。分析纯乙醇、甲醇、乙酸乙酯、三氯甲烷、丙酮、环己烷等为北京化工厂

产品。

1.2 材料

杭白芷药材于2012年8月采自杭白芷道地产地浙江省磐安县深泽乡仰头村,为伞形科植物*Angelica dahurica* cv. Hangbaizhi的干燥根;川芎药材于2015年5月采自四川省彭州市敖平镇兴全村,为伞形科藁本属植物*Ligusticum chuanxiong* Hort.的干燥根茎。杭白芷(HBZ201208)和川芎(20150520CXR)药材凭证标本存放在北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室,均经本文作者之一杨秀伟教授鉴定为《中华人民共和国药典》2015版规定的正品。

2 提取与分离

都梁丸药材粉末(10 kg,其中杭白芷8 kg,川芎2 kg)用70%乙醇水溶液回流提取,料液比为1:3,共提取8次,合并提取液,过滤后减压回收有机溶剂至无乙醇味,加适量水,然后依次采用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,萃取液分别旋干得到石油醚萃取部位(120 g)、乙酸乙酯萃取部位(181 g)、正丁醇萃取部位(207 g)。

石油醚萃取部位采用硅胶柱进行分离,以石油醚-乙酸乙酯(50:1→1:1)为洗脱体系进行梯度洗脱,经TLC检视,合并相同的流分,得到12个流分(Fr. 1~Fr. 12)。Fr. 10(12 g)采用硅胶柱(环己烷:乙酸乙酯=9:1)进行分离得到4个流分(Fr. 10-1~Fr. 10-4)。Fr. 10-4(1 g)经HPLC制备(甲醇:水=45:55)分离得到7个流分(Fr. 10-4-1~Fr. 10-4-7)。其中Fr. 10-4-3为水合氧化前胡内酯(**33**, $t_R = 30.9$ min, 5 mg), Fr. 10-4-4(300 mg)经HPLC制备(乙腈:水=15:85)分离得到独活属醇(**27**, $t_R = 62.1$ min, 25 mg)。Fr. 10-4-6为洋川芎内酯I(**9**, $t_R = 49.1$ min, 15 mg), Fr. 10-4-7为白当归素(**34**, $t_R = 55.1$ min, 200 mg)。Fr. 3(2 g)经HPLC制备(乙腈:水=60:40)分离得到3-丁烯基苯酐(**14**, $t_R = 50.5$ min, 300 mg)。Fr. 4(1.5 g)采用硅胶柱(环己烷:乙酸乙酯=9:1)进行分离得到5个流分(Fr. 4-1~Fr. 4-5)。Fr. 4-2(100 mg)经过HPLC(乙腈:水=60:40)制备分离得到新蛇床内酯(**15**, $t_R = 31.4$ min, 33 mg)。Fr. 4-3(195 mg)采用硅胶柱色谱(乙酸乙酯:三氯甲烷=1:99)进行分离得到4个流分(Fr. 4-3-1~Fr. 4-3-4)。其中Fr. 4-3-3(88 mg)采用硅胶柱色谱(环己烷:乙酸乙酯=9:1)进行分离得到2个流分(Fr. 4-3-3-1~

Fr. 4-3-3-2)。Fr. 4-3-3-2(45 mg)经 HPLC(乙腈:水 = 55:45) 制备分离得到洋川芎内酯 A (**12**, $t_R = 41.8$ min, 11 mg)。Fr. 7(5 g)经 HPLC 制备(甲醇:水 = 70:30) 分离得到 7 个流分(Fr. 7-1 ~ Fr. 7-7)。Fr. 7-5(3 g) 采用硅胶柱色谱(环己烷:乙酸乙酯 = 9:1) 进行分离得到 4 个流分(Fr. 7-5-1 ~ Fr. 7-5-4)。Fr. 7-5-2(2 g) 经 HPLC(乙腈:水 = 45:55) 制备分离得到异欧前胡素(**31**, $t_R = 25.1$ min, 1.0 g)。Fr. 7-2(200 mg) 经 HPLC(甲醇:水 = 55:45) 制备分离得到 4-羟基-3-丁基苯酚(**11**, $t_R = 21.6$ min, 5 mg)。Fr. 7-4(22 mg) 经 HPLC(甲醇:水 = 60:40) 制备分离得到补骨脂素(**24**, $t_R = 34.5$ min, 4 mg)。Fr. 8(1.5 g) 经 HPLC(乙腈:水 = 60:40) 制备分离得到 4 个流分(Fr. 8-1 ~ Fr. 8-4)。Fr. 8-3(550 mg) 经 HPLC(乙腈:水 = 45:55) 制备分离得到 4 个流分(Fr. 8-3-1 ~ Fr. 8-3-4), 欧前胡素(**30**, $t_R = 81.7$ min, 330 mg), 珊瑚菜内酯(**26**, $t_R = 102.7$ min, 22 mg)。

乙酸乙酯萃取部位用硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯(100:0 → 0:1) 为洗脱体系进行梯度洗脱, 经 TLC 检视, 合并相同的流分, 得到 10 个流分(Fr. 1 ~ Fr. 10)。Fr. 1(1 g) 经硅胶柱色谱(环己烷:丙酮 = 10:1) 等度洗脱, 分别得到 5-羟甲基糠醛(**1**, 5 mg)、香草醛(**2**, 7 mg) 和松柏醛(**4**, 3 mg)。Fr. 2(3 g) 经硅胶柱色谱(三氯甲烷:甲醇 = 100:1 → 10:1) 梯度洗脱, TLC 检视后合并得到 3 个流分(Fr. 2-1 ~ 3), Fr. 2-1(1.5 g) 流分采用中压制备得到 11 个流分(Fr. 2-1-1 ~ 11)。Fr. 2-1-6(200 mg) 经 HPLC 制备纯化得到花椒毒素(**5**, $t_R = 56$ min, 5 mg)。Fr. 2-1-7(300 mg) 经硅胶柱色谱, 以环己烷-丙酮(30:1) 进行分离得到异茴芹内酯(**18**, $t_R = 212$ min, 8 mg)。Fr. 2-1-9(700 mg) 经硅胶柱色谱(环己烷:丙酮 = 49:1) 得到 4 个流分(Fr. 2-1-9-1 ~ 4)。Fr. 2-1-9-4(100 mg) 经 HPLC(乙腈:水 = 50:50) 制备分离得到牧草栓翅芹酮(**28**, $t_R = 26$ min, 7 mg)。Fr. 2-1-10(200 mg) 经 HPLC(甲醇:水 = 45:55) 制备分离得到香柑内酯(**23**, $t_R = 167$ min, 5 mg)。Fr. 2-1-11(450 mg) 经硅胶柱色谱(环己烷:丙酮 = 30:1) 得到 8 个流分(Fr. 2-1-11-1 ~ 8)。Fr. 2-1-11-5(55 mg) 经制备 HPLC(甲醇:水 = 60:40) 分离得到异白当归脑(**29**, $t_R = 51$ min, 5 mg)。Fr. 3(1.6 g) 经硅胶柱色谱(石油醚:丙酮 = 30:1) 等度洗脱得到佛手酚(**6**, 3 mg)、镰叶芹二醇(**7**, 1 g)、洋川芎内酯 D(**10**, 15 mg)。Fr. 4(4 g) 经硅胶柱色谱(石油醚:乙酸乙酯 = 10:1) 等度洗脱得到

Z-藁本内酯(**13**, 400 mg)、3-丁烯基苯酚(**14**, 100 mg)、欧当归内酯 A(**16**, 20 mg)、 β -谷甾醇(**17**, 1 g)。Fr. 5(600 mg) 经 HPLC(乙腈:水 = 70:30, 检测波长: 254 nm, 流速: 8 mL·min⁻¹, 进样 0.2 mL) 制备, 得到川芎二内酯 R₁(**21**, $t_R = 3.1$ min, 5 mg)、白术内酰胺(**22**, $t_R = 5.0$ min, 6 mg)、邻苯二甲酸正丁酯(**19**, $t_R = 43.1$ min, 23 mg)、邻苯二甲酸异丁酯(**20**, $t_R = 45.2$ min, 13 mg)。Fr. 6(1 g) 经硅胶柱色谱(环己烷:乙酸乙酯 = 10:1) 等度洗脱得到别异欧前胡素(**32**, 11 mg) 和水合氧化前胡内酯(**33**, 33 mg)。

正丁醇萃取部位用硅胶柱进行分段, 以三氯甲烷-甲醇(20:1 → 1:1) 为洗脱体系进行梯度洗脱, 经 TLC 分析后合并相似组份, 共得到 4 个流分(Fr. 1-4)。Fr. 4(100 g) 经制备 HPLC 以乙腈水为洗脱体系(10:90 → 100:0) 分段得到 10 个流分(Fr. 4.5-1 ~ 10)。将以上流分 Fr. 4.5-1 ~ 10 经过 TLC 检视, 选择流分进行分离。Fr. 4.5-1(2 g) 经 HPLC(乙腈:水 = 10:90, 波长: 254 nm, 流速: 8 mL·min⁻¹, 进样 0.2 mL) 制备分段得到 3 个流分(Fr. 4.5-1-1 ~ 3), Fr. 4.5-1-3(250 mg) 经 HPLC(乙腈:水 = 15:85, 波长: 254 nm, 流速: 5 mL·min⁻¹, 进样 0.5 mL) 制备分离, 进一步纯化得到腺苷(**41**, $t_R = 13.1$ min, 55 mg)。Fr. 4.5-2(13.5 g) 经硅胶柱(三氯甲烷:甲醇 = 95:5 → 80:20) 进行分段得到 4 个流分(Fr. 4.5-2-1 ~ 4)。Fr. 4.5-2-3(7 g) 经 HPLC(乙腈:水 = 20:80, 波长: 254 nm, 流速: 15 mL·min⁻¹, 进样 1 mL) 制备分段得到 7 个流分(Fr. 4.5-2-3-1 ~ 7)。Fr. 4.5-2-4(950 mg) 经 HPLC(乙腈:水 = 20:80, 波长: 254 nm, 流速: 15 mL·min⁻¹, 进样 1 mL) 制备分段得到 4 个流分(Fr. 4.5-2-4-1 ~ 4)。其中, Fr. 4.5-2-4-3 为印楝苷(**35**, $t_R = 59.3$ min, 15 mg)。Fr. 4.5-3(1.5 g) 经 HPLC(甲醇:酸水 = 25:75, 波长: 254 nm, 流速: 8 mL·min⁻¹, 进样 0.1 mL) 制备分段得到 4 个流分(Fr. 4.5-3-1 ~ 4)。其中 Fr. 4.5-3-3(400 mg) 经 HPLC(乙腈:水 = 12:88, 波长: 320 nm, 流速: 8 mL·min⁻¹, 进样 0.2 mL) 纯化得到洋川芎内酯 H(**8**, $t_R = 79.3$ min, 8 mg)。Fr. 4.5-4(900 mg) 经 HPLC(甲醇:水 = 30:70) 制备分离得到 2 个流分(Fr. 4.5-4-1 ~ 2)。Fr. 4.5-4-1 与 Fr. 4.5-4-2 两个流分均经 HPLC(乙腈:水 = 15:85, 波长: 280 nm, 流速: 8 mL·min⁻¹, 进样 0.5 mL), 制备纯化, 得到(2'R, 3'S)-3'-羟基

紫花前胡苷(**39**, $t_R = 53.9$ min, 30 mg)、花椒毒酚-8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(**40**, $t_R = 55.1$ min, 11 mg)。Fr. 4.5-5与Fr. 4.5-6两个流分合并为Fr. 4.5-(5.6)(10 g), 此流分经硅胶柱色谱(三氯甲烷:甲醇=95:5 \rightarrow 80:20)进行分段得到6个流分[Fr. 4.5-(5.6)-1~6], 其中, Fr. 4.5-(5.6)-5(300 mg)经HPLC(乙腈:水=30:70, 波长:320 nm, 流速:8 mL \cdot min $^{-1}$, 进样0.2 mL)制备分段, 得到5个流分[Fr. 4.5-(5.6)-5-1~5]。Fr. 4.5-(5.6)-6再经HPLC(乙腈:水=15:85, 波长:254 nm, 流速:15 mL \cdot min $^{-1}$, 进样0.5 mL)制备分段, 得到5个流分[Fr. 4.5-(5.6)-6-1~5]。Fr. 4.5-7(600 mg)经HPLC(甲醇:水=45:55, 波长:254 nm, 流速:10 mL \cdot min $^{-1}$, 进样0.4 mL)制备分段, 得到异氧化前胡内酯(**25**, $t_R = 57.3$ min, 27 mg)、仲-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基白当归素(**37**, $t_R = 61.4$ min, 7 mg)、叔-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基白当归素(**38**, $t_R = 64.1$ min, 5 mg)。Fr. 4.5-7-1(100 mg)经HPLC(乙腈:水=17:83, 波长:254 nm, 流速:8 mL \cdot min $^{-1}$, 进样0.2 mL)纯化, 得到阿魏酸(**3**, $t_R = 9.3$ min, 50 mg)和(2'*S*, 3'*R*)-3'-羟基印楝苷(**36**, $t_R = 15$ min, 5 mg)。

3 化合物结构鉴定

化合物1: 黄色油状物; EI-MS m/z 126 [M] $^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.50 (1H, s, CHO), 7.47 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-3), 6.59 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-4), 4.50 (2H, s, CH $_2$ OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.0 (CHO), 162.2 (C-5), 151.8 (C-2), 124.5 (C-3), 109.9 (C-4), 56.0 (CH $_2$ OH)。NMR数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物1为5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural)。

化合物2: 白色固体(甲醇); mp 80 $^{\circ}\text{C}$; EI-MS m/z 152 [M] $^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$, 400 MHz) δ : 9.83 (1H, s, CHO), 7.44 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.42 (1H, dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, H-2), 7.05 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.16 (1H, s, OH), 3.97 (3H, s, OCH $_3$)。NMR数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物2为香草醛(vanillin)。

化合物3: 无色油状物; EI-MS m/z 194 [M] $^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.49 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.27 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-

2), 7.07 (1H, dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.37 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.81 (3H, s, 3-OCH $_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.1 (C-9), 149.1 (C-3), 148.0 (C-4), 144.4 (C-7), 125.9 (C-1), 122.8 (C-8), 115.9 (C-6), 115.6 (C-5), 112.2 (C-2), 55.7 (3-OCH $_3$)。NMR数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物3为阿魏酸(ferulic acid)。

化合物4: 黄色固体(乙酸乙酯); mp 372 $^{\circ}\text{C}$; EI-MS m/z 178 [M] $^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$, 400 MHz) δ : 9.65 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, CHO), 7.40 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.13 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-5), 7.07 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-3), 6.96 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.60 (1H, dd, $J = 15.8, 7.7$ Hz, H-8), 5.97 (1H, s, OH), 3.95 (3H, s, OCH $_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$, 100 MHz) δ : 196.4 (C-9), 156.1 (C-7), 150.9 (C-1), 149.8 (C-2), 127.2 (C-8), 127.0 (C-4), 125.1 (C-5), 116.8 (C-6), 111.5 (C-3), 56.1 (OCH $_3$)。NMR数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物4为松柏醛(coniferyl aldehyde)。

化合物5: 无色针晶(乙酸乙酯); mp 150 $^{\circ}\text{C}$; EI-MS m/z 216 [M] $^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$, 400 MHz) δ : 7.77 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.35 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.38 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.30 (3H, s, 8-OCH $_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$, 100 MHz) δ : 160.6 (C-2), 147.9 (C-7), 146.8 (C-2'), 144.4 (C-4), 143.2 (C-8a), 133.0 (C-8), 126.3 (C-6), 116.7 (C-4a), 115.0 (C-3), 113.0 (C-5), 106.9 (C-3'), 61.5 (8-OCH $_3$)。NMR数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物5为花椒毒素(xanthotoxin)。

化合物6: 无色针晶(乙酸乙酯); mp 276 $^{\circ}\text{C}$; EI-MS m/z 202 [M] $^{+}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.31 (1H, s, 5-OH), 8.26 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.91 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 7.20 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 7.16 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3)。NMR数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物6为佛手酚(bergaptol)。

化合物7: 淡黄色油状物; EI-MS m/z 260

[M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 5.89 (1H, ddd, *J* = 17.0, 10.1, 5.4 Hz, H-2), 5.58 ~ 5.54 (1H, m, H-10), 5.48 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-9), 5.41 (1H, d, *J* = 17.1 Hz, Hb-1), 5.20 (1H, d, *J* = 10.1 Hz, Ha-1), 5.15 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-8), 4.89 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-3), 2.05 (2H, q, *J* = 7.4 Hz, H-11), 1.30 ~ 1.39 (m, 2H), 1.20 ~ 1.30 (m, 8H), 0.84 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-17); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 135.9 (C-2), 134.2 (C-10), 127.8 (C-9), 117.2 (C-1), 79.8 (C-4), 78.4 (C-7), 70.2 (C-5), 68.7 (C-6), 63.2 (C-3), 58.4 (C-8), 31.8 (C-15), 29.3 (C-12), 29.2 (C-13), 29.1 (C-14), 27.7 (C-11), 22.6 (C-16), 14.1 (C-17)。NMR 数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **7** 为镰叶芹二醇 (falcarindiol)。

化合物 **8**: 无色油状物; EI-MS *m/z* 224 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 5.27 (1H, t, *J* = 7.7 Hz, H-8), 4.57 (1H, brs, H-7), 3.95 (1H, brs, H-6), 2.61 (1H, m, Hb-4), 2.40 (1H, m, Ha-4), 2.33 (2H, m, H-9), 2.04 (1H, brs, Hb-5), 1.83 (1H, brs, Ha-5), 1.46 (2H, sext, H-10), 0.92 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-11); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 169.5 (C-1), 153.8 (C-3), 148.3 (C-3a), 125.9 (C-7a), 114.5 (C-8), 68.2 (C-6), 62.8 (C-7), 28.2 (C-9), 25.3 (C-5), 22.3 (C-10), 19.1 (C-4), 13.9 (C-11)。NMR 数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **8** 为洋川芎内酯 H (senkyunolide H)。

化合物 **9**: 淡黄色油状物; EI-MS *m/z* 224 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.94 (3H, t, *J* = 7.4 Hz, H-11), 1.51 (2H, m, H-10), 1.91 (1H, m, H-5), 2.10 (H, m, H-5), 2.31 (2H, q, H-9), 2.39 (2H, m, H-4), 3.98 (1H, m, H-6), 4.48 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-7), 5.27 (1H, t, *J* = 8.4 Hz, H-8); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 169.3 (C-1), 151.9 (C-3), 151.1 (C-3a), 125.8 (C-7a), 115.5 (C-8), 71.1 (C-6), 67.6 (C-7), 28.0 (C-9), 26.8 (C-5), 22.1 (C-10), 19.6 (C-4), 13.8 (C-11)。NMR 数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **9** 为洋川芎内酯 I (senkyunolide I)。

化合物 **10**: 淡黄色油状物; EI-MS *m/z* 222

[M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6.26 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-7), 6.09 (1H, m, H-6), 5.34 (1H, s, OH), 2.67 (2H, m, H-9), 2.27 (2H, m, H-6), 2.48 (1H, m, H-5), 2.23 (1H, m, H-5), 1.65 (2H, m, H-10), 0.92 (3H, t, *J* = 7.3 Hz, H-11); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 202.7 (C-9), 168.7 (C-1), 155.1 (3a), 131.8 (C-6), 129.07, 116.3 (C-7), 102.8 (C-3), 36.6 (C-9), 22.6 (C-6), 19.1 (C-4), 17.1 (C-10), 13.6 (C-11)。NMR 数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **10** 为洋川芎内酯 D (senkyunolide D)。

化合物 **11**: 白色结晶(甲醇); mp 190 °C; ESI-MS *m/z* 207.1 [M + H]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.48 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-5), 7.37 (1H, t, *J* = 7.6 Hz, H-6), 7.01 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-7), 5.68 (1H, s, 7-OH), 5.56 (1H, dd, *J* = 7.9, 2.9 Hz, H-3), 2.30 (1H, m, H-8), 1.78 (1H, m, H-8), 1.48 ~ 1.28 (4H, m, H-9, 10), 0.90 (3H, t, *J* = 6.5 Hz, H-11); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 171.4 (C-1), 136.4 (C-3a), 152.5 (C-4), 120.2 (C-5), 130.4 (C-6), 115.9 (C-7), 127.9 (C-7a), 80.9 (C-3), 32.7 (C-8), 27.0 (C-9), 22.9 (C-10), 14.0 (C-11)。NMR 数据与文献报道一致^[30], 故鉴定化合物 **11** 为 4-羟基-3-丁基苯酞 (4-hydroxy-3-butyl-phthalide)。

化合物 **12**: 无色油状物; EI-MS *m/z* 192 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6.20 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-7), 5.95 ~ 5.86 (1H, m, H-6), 4.92 (1H, dd, *J* = 7.3, 3.5 Hz, H-3), 2.55 ~ 2.39 (2H, m, H-4), 2.55 ~ 2.39 (2H, m, H-5), 1.87 (1H, m, H-8), 1.59 ~ 1.46 (1H, m, H-8), 1.47 ~ 1.31 (2H, m, H-9), 1.47 ~ 1.31 (2H, m, H-10), 0.90 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-11); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 171.4 (C-1), 161.5 (C-3a), 128.4 (C-6), 124.7 (C-7a), 117.0 (C-7), 82.6 (C-3), 32.1 (C-8), 26.9 (C-9), 22.6 (C-5), 22.4 (C-10), 20.9 (C-4), 14.0 (C-11)。NMR 数据与文献报道一致^[31], 故鉴定化合物 **12** 为洋川芎内酯 A (senkyunolide A)。

化合物 **13**: 淡黄色油状物; EI-MS *m/z* 190 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6.25 (1H, dt, *J* = 9.7 1.5 Hz, H-7), 5.95 (1H, m, H-6), 5.18

(1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-8), 2.57 (2H, t, $J = 13.5$ Hz, H-5), 2.55 ~ 2.39 (2H, m, H-4), 2.33 (2H, m, H-9), 1.47 ~ 1.31 (2H, m, H-10), 0.92 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 167.4 (C-1), 148.5 (C-3a), 147.4 (C-3), 129.7 (C-6), 123.7 (C-7a), 117.0 (C-7), 112.1 (C-8), 28.2 (C-9), 22.4 (C-10), 22.1 (C-5), 18.9 (C-4), 14.0 (C-11)。NMR 数据与文献报道一致^[32], 故鉴定化合物 **13** 为 *Z*-藁本内酯 (*Z*-ligustilide)。

化合物 **14**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z 189 $[\text{M} + \text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.13 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 6.00 (1H, m, H-6), 5.10 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-8), 2.60 (2H, m, H-9), 2.54 (2H, m, H-5), 2.39 (2H, m, H-4), 1.40 (2H, m, H-10), 0.96 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-11)。NMR 数据与文献报道一致^[33], 故鉴定化合物 **14** 为 3-丁烯基苯酞 (3-butylidenephthalide)。

化合物 **15**: 无色油状物; EI-MS m/z 194 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.74 (1H, dt, $J = 3.2, 3.2$ Hz, H-7), 3.94 (1H, ddd, $J = 8.8, 7.2, 5.6$ Hz, H-3), 2.53 ~ 2.41 (1H, m, H-3a), 2.32 (1H, m, H-6), 2.24 ~ 2.11 (1H, m, H-6), 2.08 ~ 2.00 (1H, m, H-4), 1.91 (1H, dddd, $J = 13.9, 6.8, 3.3, 3.1$ Hz, H-5), 1.82 ~ 1.65 (2H, m, H-8), 1.60 ~ 1.44 (2H, m, H-5, 9), 1.44 ~ 1.26 (2H, m, H-9, 10), 1.24 ~ 1.08 (1H, m, H-4), 0.89 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 170.2 (C-1), 135.2 (C-7), 131.2 (C-7a), 85.4 (C-3), 43.1 (C-3a), 34.4 (C-8), 27.6 (C-9), 25.4 (C-4), 25.0 (C-6), 22.6 (C-10), 20.8 (C-5), 13.9 (C-11)。NMR 数据与文献报道一致^[34], 故鉴定化合物 **15** 为新蛇床内酯 (neocnidilide)。

化合物 **16**: 白色固体 (丙酮); mp 114 °C; ESI-MS m/z 381.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.33 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7'), 5.05 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-8), 4.97 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-8'), 3.23 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-7), 2.97 (1H, m, H-6'), 2.53 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-6), 2.26 (2H, m, H-9), 2.19 ~ 2.11 (2H, m, H-9'), 0.91 (3H, t, $J = 7.3$, H-11), 0.90 (3H,

t, $J = 7.3$, H-11'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 168.5 (C-1), 165.0 (C-1'), 155.1 (C-3a), 150.6 (C-3'), 148.1 (C-3), 142.2 (C-7'), 134.2 (C-7'a), 126.6 (C-7a), 112.1 (C-8), 108.6 (C-8'), 47.7 (C-3'a), 41.6 (C-7), 41.6 (C-6'), 38.4 (C-6), 31.1 (C-4'), 29.8 (C-3), 28.1 (C-9), 27.5 (C-9'), 25.8 (C-5'), 22.5 (C-10), 22.4 (C-10'), 19.8 (C-4), 14.0 (C-11), 13.9 (C-11')。NMR 数据与文献报道一致^[33], 故鉴定化合物 **16** 为欧当归内酯 A (levistolide A)。

化合物 **17**: 白色粉末 (甲醇), 与对照品 β -谷甾醇 TLC 分析, 3 种展开剂展开, 色谱行为一致, 故鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 **18**: 黄色粉末 (乙酸乙酯); mp 152 °C; EI-MS m/z 246 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.12 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.62 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.29 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 4.17 (3H, s, OCH_3), 4.17 (3H, s, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 60.9 (5- OCH_3), 61.7 (8- OCH_3), 105.1 (C-3'), 107.7 (C-10), 113.0 (C-3), 114.9 (C-6), 128.3 (C-8), 139.4 (C-4), 143.7 (C-9), 144.3 (C-5), 145.1 (C-2'), 150.0 (C-7), 160.4 (C-2)。NMR 波谱数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **18** 为异茴芹内酯 (isopimpinellin)。

化合物 **19**: 无色油状物; EI-MS m/z 278 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, dd, $J = 5.3, 3.5$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J = 5.3, 3.5$ Hz, H-4, 5), 4.30 (4H, t, $J = 6.7$ Hz, H-9, 9'), 1.72 (4H, m, H-11, 11'), 1.44 (4H, m, H-10, 10'), 0.96 (6H, t, $J = 7.4$ Hz, 12, 12'- CH_3)。NMR 数据与文献报道一致^[35], 故鉴定化合物 **19** 为邻苯二甲酸正丁酯 (dibutyl-phthalate)。

化合物 **20**: 无色油状物; EI-MS m/z 278 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, dd, $J = 5.3, 3.5$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J = 5.5, 3.5$ Hz, H-4, 5), 4.09 (4H, d, $J = 6.7$ Hz, H-1', 1''), 2.04 (2H, m, H-2', 2''), 0.99 (12H, d, $J = 6.7$ Hz, H-3', 3'', 4', 4'')。NMR 数据与文献报道一致^[35], 故鉴定化合物 **20** 为邻苯二甲酸异丁酯 (diisobutyl phthalate)。

化合物 **21**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z 379.1 $[M + H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.76 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-7), 7.57 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7'), 7.53 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-5), 7.41 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-6), 7.15 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-4), 3.70 (3H, s, OCH_3), 2.90 (1H, m, H-6'), 2.62 (1H, m, H-4'), 2.44 (2H, m, H-8'), 2.13 (1H, m, H-5'), 1.83 (1H, m, H-8), 1.75 (1H, m, H-4'), 1.53 (1H, m, H-5'), 1.50 (2H, m, H-9), 1.23 (2H, m, H-9'), 1.13 (2H, m, H-10'), 0.83 (3H, $J = 7.2$ Hz, H-11'), 0.76 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 207.1 (C-3'), 170.4 (C-1), 165.4 (C-1'), 155.0 (C-3a), 148.6 (C-7'), 136.2 (C-7a'), 133.9 (C-5), 128.5 (C-6), 125.7 (C-7a), 124.6 (C-7), 122.0 (C-4), 89.0 (C-3), 58.2 (C-3a'), 52.1 (OCH_3), 49.1 (C-8), 40.9 (C-8'), 33.8 (C-6'), 28.1 (C-9), 26.3 (C-9), 25.6 (C-9'), 22.1 (C-10'), 20.7 (C-10), 17.9 (C-5'), 14.0 (C-11), 13.8 (C-11'). NMR 数据与文献报道一致^[36], 故鉴定化合物 **21** 为川芎二内酯 R_1 (chuanxiangdiolide R_1)。

化合物 **22**: 白色粉末(甲醇); mp 120 ~ 123 °C; ESI-MS m/z 230.2 $[M + H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.50 (1H, s, N-H), 4.63 (1H, brs, Ha-15), 4.89 (1H, brs, Hb-15), 5.45 (1H, s, H-9), 2.63 (1H, dd, $J = 3.8, 16.4$ Hz, Hb-6), 2.46 (1H, d, $J = 13.4$ Hz, Ha-6), 2.36 (1H, m, H-3), 2.34 (1H, m, H-1), 2.04 (1H, m, H-1), 1.64 (2H, m, H-2), 1.61 (1H, m, H-3), 1.58 (1H, m, H-5), 1.87 (3H, s, H-13), 0.91 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 173.3 (C-12), 148.8 (C-4), 141.8 (C-8), 135.4 (C-7), 124.9 (C-11), 120.9 (C-9), 107.2 (C-15), 49.2 (C-5), 39.5 (C-1), 38.2 (C-10), 36.4 (C-3), 23.3 (C-6), 22.5 (C-2), 18.7 (C-14), 8.3 (C-13)。NMR 数据与文献报道一致^[37], 故鉴定化合物 **22** 为白术内酰胺(atractylenolactam)。

化合物 **23**: 淡黄色结晶(甲醇); mp 188 °C; EI-MS m/z 216 $[M]^+$; 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 8.13 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.59 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.10 (1H, s, H-8), 7.02 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.25 (1H, d, $J =$

9.8 Hz, H-3), 4.27 (3H, s, 5- OCH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 161.2 (C-2), 158.3 (C-7), 152.7 (C-8a), 149.5 (C-5), 144.7 (C-2'), 139.2 (C-4), 112.7 (C-6), 112.5 (C-3), 106.4 (C-4a), 105.0 (C-3'), 93.8 (C-8), 60.1 (5- OCH_3)。NMR 数据与文献报道一致^[38], 故鉴定化合物 **23** 为香柑内酯(bergapten)。

化合物 **24**: 黄色固体; mp 186 °C; EI-MS m/z 186 $[M]^+$; 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.80 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, s, H-5), 7.47 (1H, s, H-8), 6.83 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.38 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3)。NMR 数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **24** 为补骨脂素(psoralen)。

化合物 **25**: 白色粉末(丙酮); mp 146 °C; EI-MS m/z 286 $[M]^+$; 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 8.32 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.61 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.17 (1H, s, H-8), 6.84 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.32 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 5.10 (2H, s, H-1''), 2.86 (1H, q, $J = 8.0$ Hz, H-3''), 1.18 (6H, d, $J = 6.9$ Hz, 3''- CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 208.9 (C-2''), 161.1 (C-2), 158.1 (C-7), 152.7 (C-8a), 148.0 (C-5), 145.6 (C-2'), 139.4 (C-4), 113.7 (C-6), 113.4 (C-3), 107.6 (C-4a), 104.2 (C-3'), 95.2 (C-8), 75.1 (C-1''), 37.5 (C-3''), 18.1 (3''- CH_3)。NMR 数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **25** 为异氧化前胡内酯(isooxypeucedanin)。

化合物 **26**: 淡黄色固体(乙酸乙酯); mp 102 °C; EI-MS m/z 300 $[M]^+$; 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 8.11 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.60 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.26 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 5.59 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 4.83 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.16 (3H, s, 5- OCH_3), 1.72 (3H, s, 3''- CH_3), 1.68 (3H, s, 3''- CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 160.7 (C-2), 150.9 (C-7), 145.2 (C-2'), 144.5 (C-8a), 144.4 (C-5), 139.8 (C-3''), 139.6 (C-4), 126.9 (C-8), 119.9 (C-2''), 114.6 (C-6), 112.8 (C-3), 107.6 (C-4a), 105.2 (C-3'), 70.5 (C-1''), 60.8 (5- OCH_3), 25.9 (3''-

CH₃), 18.2 (3''-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **26** 为珊瑚菜内酯(phellopterin)。

化合物 **27**: 白色粉末(乙酸乙酯); mp 130 °C; EI-MS m/z 304 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.74 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.69 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 7.35 (1H, s, H-5), 6.81 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-3'), 6.34 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 4.73 (1H, dd, $J=10.2, 2.7$ Hz, H_b-1''), 4.40 (1H, dd, $J=10.2, 7.9$ Hz, H_a-1''), 3.87 (1H, dd, $J=7.9, 2.7$ Hz, H-2''), 1.32 (3H, s, 3''-CH₃), 1.28 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 160.4 (C-2), 148.0 (C-7), 146.9 (C-2'), 144.5 (C-4), 143.3 (C-8a), 131.7 (C-8), 126.2 (C-6), 116.5 (C-4a), 114.8 (C-3), 113.8 (C-5), 106.9 (C-3'), 76.1 (C-2''), 75.7 (C-1''), 71.7 (C-3''), 25.2 (3''-CH₃), 26.7 (3''-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[38], 故鉴定化合物 **27** 为独活属醇(heraclenol)。

化合物 **28**: 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯); mp 133 °C; ESI-MS m/z 287.1 [M + H]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.76 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.66 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.36 (1H, s, H-5), 6.81 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 5.19 (2H, s, H-1''), 3.05 (1H, m, H-3''), 1.21 (3H, s, 3''-CH₃), 1.20 (3H, s, 3''-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[39], 故鉴定化合物 **28** 为牧草栓翅芹酮(pabularinone)。

化合物 **29**: 白色粉末(甲醇); mp 106 °C; ESI-MS m/z 317.1 [M + H]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.08 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-4), 7.59 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-3'), 6.23 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-3), 5.00 (2H, s, H-1''), 4.15 (3H, s, 5-OCH₃), 3.07 (1H, q, $J=6.9$ Hz, H-3''), 1.18 (6H, d, $J=6.9$ Hz, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 210.3 (C-2''), 160.2 (C-2), 149.5 (C-7), 145.3 (C-2'), 144.7 (C-5), 143.3 (C-8a), 139.5 (C-4), 126.4 (C-8), 114.7 (C-6), 112.8 (C-3), 107.5 (C-4a), 105.3 (C-3'), 75.9 (C-1''), 60.8 (5-OCH₃), 37.0 (C-3''), 18.0 (3''-CH₃)。NMR 数据与文献报

道一致^[25], 故鉴定化合物 **29** 为异白当归脑(anhydroyakangelicin)。

化合物 **30**: 无色针晶(乙酸乙酯); mp 102 °C; ESI-MS m/z 271.1 [M + H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.76 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.68 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 7.35 (1H, s, H-5), 6.80 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-3'), 6.35 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 5.60 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2''), 4.99 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 1.73 (3H, s, 3''-CH₃), 1.71 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 160.7 (C-2), 148.7 (C-7), 146.8 (C-2'), 144.5 (C-4), 143.9 (C-8a), 139.9 (C-3''), 131.8 (C-8), 126.0 (C-6), 119.9 (C-2''), 116.6 (C-4a), 114.8 (C-3), 113.3 (C-5), 106.8 (C-3'), 70.3 (C-1''), 25.9 (3''-CH₃), 18.2 (3''-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[38], 故鉴定化合物 **30** 为欧前胡素(imperatorin)。

化合物 **31**: 无色针晶(乙酸乙酯); mp 108 °C; ESI-MS m/z 271.1 [M + H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.16 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-4), 7.59 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.15 (1H, s, H-8), 6.95 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-3'), 6.27 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-3), 5.54 (1H, t, $J=7.0$ Hz, H-2''), 4.92 (2H, d, $J=7.0$ Hz, H-1''), 1.80 (3H, s, 3''-CH₃), 1.70 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.4 (C-2), 158.3 (C-7), 152.8 (C-9), 149.1 (C-5), 145.0 (C-2'), 140.0 (C-3''), 139.7 (C-4), 119.3 (C-2''), 114.4 (C-6), 112.7 (C-3), 107.7 (C-4a), 105.2 (C-3'), 94.4 (C-8), 69.9 (C-1''), 25.9 (3''-CH₃), 18.4 (3''-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[38], 故鉴定化合物 **31** 为异欧前胡素(isoimperatorin)。

化合物 **32**: 无色针晶(甲醇); mp 178 °C; ESI-MS m/z 271.5 [M + H]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.18 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-4), 8.04 (1H, br s, H-2'), 7.08 (1H, br s, H-3'), 6.40 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-3), 5.12 (1H, t, $J=6.6$ Hz, H-2''), 3.72 (2H, d, $J=6.6$ Hz, H-1''), 3.19 (1H, br s, 5-OH), 1.80 (3H, s, 3''-CH₃), 1.63 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 160.2 (C-2), 146.9 (C-2'), 145.4 (C-7), 142.0 (C-5, 9), 140.9 (C-4), 131.2 (C-

3"), 128.1 (C-6), 124.9 (C-8), 123.2 (C-2"), 113.9 (C-10), 113.6 (C-3), 106.6 (C-3'), 27.4 (3"-CH₃), 25.1 (C-1"), 18.0 (3"-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[40], 故鉴定化合物 **32** 为别异欧前胡素 (alloisoimperatorin)。

化合物 **33**: 淡黄色固体 (丙酮); mp 138 °C; EI-MS *m/z* 304 [M]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.16 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-4), 7.59 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 7.11 (1H, s, H-8), 6.98 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-3'), 6.24 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-3), 4.54 (1H, dd, *J* = 9.7, 2.5 Hz, H_b-1"), 4.43 (1H, t, *J* = 9.7 Hz, H_a-1"), 3.91 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2"), 1.36 (3H, s, 3"-CH₃), 1.31 (3H, s, 3"-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 161.3 (C-2), 158.2 (C-7), 152.6 (C-8a), 148.7 (C-5), 145.4 (C-2'), 139.3 (C-4), 114.3 (C-6), 113.1 (C-3), 107.4 (C-4a), 104.9 (C-3'), 94.8 (C-8), 76.7 (C-3"), 74.6 (C-2"), 71.8 (C-1"), 26.8 (3"-CH₃), 25.3 (3"-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[38], 故鉴定化合物 **33** 为水合氧化前胡内酯 (oxypeucedanin hydrate)。

化合物 **34**: 白色粉末 (甲醇); mp 118 °C; ESI-MS *m/z* 357.1 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.12 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-4), 7.63 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-2'), 7.02 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-3'), 6.29 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-3), 4.60 (1H, dd, *J* = 10.2, 2.6 Hz, H_b-1"), 4.26 (1H, dd, *J* = 10.2, 7.9 Hz, H_a-1"), 4.19 (3H, s, 5-OCH₃), 3.83 (1H, dd, *J* = 7.9, 2.6 Hz, H-2"), 1.32 (3H, s, 3"-CH₃), 1.28 (3H, s, 3"-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 160.3 (C-2), 150.3 (C-7), 145.4 (C-2'), 145.0 (C-5), 144.1 (C-8a), 139.6 (C-4), 126.9 (C-8), 114.7 (C-6), 113.0 (C-3), 107.7 (C-4a), 105.5 (C-3'), 76.2 (C-2"), 76.1 (C-1"), 71.7 (C-3"), 60.9 (5-OCH₃), 26.8 (3"-CH₃), 25.2 (3"-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **34** 为白当归素 (byakangelicin)。

化合物 **35**: 白色粉末 (乙酸乙酯); mp 260 °C; ESI-MS *m/z* 431 [M + Na]⁺, 407 [M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 7.95 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4), 7.48 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, s, H-8),

6.22 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 4.82 ~ 4.89 (4H, m, H-2', 4"-OH, 3"-OH, 2"-OH), 4.40 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1"), 4.30 (1H, t, *J* = 5.7 Hz, 6"-OH), 3.44 ~ 3.33 (2H, m, H_b-6", H_a-6"), 3.33 ~ 3.03 (5H, m, H-3', 3", 4", 5"), 2.88 ~ 2.83 (1H, m, H-2"), 1.26 (3H, s, 4'-CH₃), 1.23 (3H, s, 4'-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 163.2 (C-7), 160.6 (C-2), 155.1 (C-9), 144.8 (C-4), 125.7 (C-6), 124.0 (C-5), 112.3 (C-10), 111.4 (C-3), 97.4 (C-1"), 96.9 (C-8), 90.2 (C-2'), 77.0 (C-4'), 77.0 (C-5"), 76.6 (C-3"), 73.6 (C-2"), 70.1 (C-4"), 61.0 (C-6"), 28.9 (C-3'), 23.2 (4'-CH₃), 21.9 (4'-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[40], 故鉴定化合物 **35** 为印枳苷 [(−)-marmesinin]。

化合物 **36**: 白色针状结晶 (甲醇); mp 258 °C; ESI-MS *m/z* 447 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 8.00 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.66 (1H, s, H-5), 6.96 (1H, s, H-8), 6.28 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3), 5.20 ~ 5.27 (2H, m, H-3', 3'-OH), 4.99 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, 4"-OH), 4.89 (1H, br s, 3"-OH), 4.86 (1H, br s, 2"-OH), 4.52 ~ 4.55 (2H, m, H-1", H-2'), 4.31 (1H, br s, 6"-OH), 3.36 (1H, overlap, H_a-6", H_b-6"), 3.15 (1H, m, H-5"), 3.06 (2H, br s, H-3", 4"), 2.88 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2"), 1.47 (6H, s, 2 × 4'-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 162.4 (C-7), 160.4 (C-2), 156.1 (C-9), 144.9 (C-4), 128.6 (C-6), 125.7 (C-5), 112.9 (C-10), 111.8 (C-3), 97.7 (C-1"), 97.3 (C-8), 91.9 (C-2'), 77.5 (C-3'), 76.9 (C-3"), 76.7 (C-5"), 73.5 (C-2"), 70.1 (C-4"), 69.8 (C-4'), 60.8 (C-6"), 24.6 (4'-CH₃), 22.8 (4'-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[41], 故鉴定化合物 **36** 为 (2'S, 3'R)-3'-羟基印枳苷 [(2'S, 3'R)-3'-hydroxymarmesinin]。

化合物 **37**: 白色固体 (乙腈-水); mp 925 °C; ESI-MS *m/z* 496 [M + H]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 8.18 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-4), 8.10 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-2'), 7.34 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-3'), 6.34 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-3), 5.25-4.93 (3H, br s, 2"-OH, 3"-OH, 4"-

OH), 4.50-4.43 (4H, m, H-1'', H_a-1'', H_b-1'', 3''-OH), 4.18 (3H, s, 5-OCH₃), 4.12 (1H, br s, 6'''-OH), 3.73 (1H, t, $J = 4.9$ Hz, H-2''), 3.40 (2H, overlap, H-6'''), 3.19~3.08 (3H, m, H-3''', 4''', 5'''), 3.01 (1H, t, $J = 8.3$ Hz, H-2'''), 1.26 (3H, s, 3''-CH₃), 1.24 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 159.9 (C-2), 149.1 (C-7), 146.6 (C-2'), 144.3 (C-5), 143.1 (C-9), 139.8 (C-4), 126.6 (C-8), 114.8 (C-6), 112.8 (C-3), 107.1 (C-10), 105.9 (C-3'), 105.2 (C-1'''), 86.0 (C-2''), 76.8 (C-5'''), 76.6 (C-3'''), 74.4 (C-1''), 74.2 (C-2'''), 71.4 (C-3''), 70.0 (C-4'''), 61.0 (C-6'''), 61.0 (5-OCH₃), 26.6 (3''-CH₃), 25.3 (3''-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[41], 故鉴定化合物 **37** 为仲-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基白当归素(*sec-O- β -D-glucopyranosyl-byakangelicin*)。

化合物 **38**: 白色固体(甲醇); mp 944 °C; ESI-MS m/z 519 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.16 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 8.10 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.35 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.35 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.86 (2H, br s, 3'''-OH, 4'''-OH), 4.70 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'''), 4.66 (1H, dd, $J = 10.9, 2.8$ Hz, H_a-1''), 4.37 (1H, d, $J = 10.9, 6.2$ Hz, H_b-1''), 4.56 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, 2'''-OH), 4.34 (1H, s, 2''-OH), 4.36 (1H, s, 6'''-OH), 4.17 (3H, s, 5-OCH₃), 3.94 (1H, dd, $J = 6.2, 2.8$ Hz, H-2''), 3.69 (1H, dd, $J = 11.5, 2.7$ Hz, H_a-6'''), 3.44 (1H, m, H_b-6'''), 3.25~3.07 (3H, m, H-3''', 4''', 5'''), 3.01 (1H, m, H-2'''), 1.23 (3H, s, 3''-CH₃), 1.11 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 159.8 (C-2), 149.7 (C-7), 146.4 (C-2'), 144.3 (C-5), 143.2 (C-9), 139.9 (C-4), 126.3 (C-8), 114.6 (C-6), 112.7 (C-3), 107.1 (C-10), 105.9 (C-3'), 102.0 (C-1'''), 82.9 (C-3''), 76.9 (C-1''), 76.7 (C-2''), 75.3 (C-3'''), 75.6 (C-5'''), 73.9 (C-2'''), 70.2 (C-4'''), 61.6 (C-6'''), 60.7 (5-OCH₃), 27.4 (3''-CH₃), 25.5 (3''-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[41], 故鉴定化合物 **38** 为叔-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基白当归素(*tert-O- β -D-glucopyranosyl-byakangelicin*)。

化合物 **39**: 白色粉末(乙腈-水); mp 614 °C;

ESI-MS m/z 425 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.03 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.69 (1H, s, H-5), 6.93 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 5.25 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-3'), 5.24 (1H, s, 3'-OH), 5.01 (1H, s, 2''-OH), 4.93 (1H, s, 3''-OH), 4.88 (1H, s, 4''-OH), 4.53 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 3.36 (2H, overlap, H-6), 3.16 (1H, s, H-3''), 3.06 (1H, m, H-4), 3.05 (1H, m, H-5), 2.88 (1H, m, H-2'), 1.47 (6H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 162.2 (C-7), 160.3 (C-2), 156.0 (C-8a), 144.8 (C-4), 128.5 (C-6), 125.6 (C-5), 112.7 (C-4a), 111.7 (C-3), 97.6 (C-1''), 97.2 (C-8), 91.8 (C-2'), 77.4 (C-3'), 76.8 (C-3''), 76.6 (C-5''), 73.3 (C-2''), 70.0 (C-4''), 69.7 (C-3'), 60.7 (C-6''), 24.5 (3''-CH₃), 22.7 (3''-CH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[42], 故鉴定化合物 **39** 为(2'*R*, 3'*S*)-3'-羟基紫花前胡苷[(2'*R*, 3'*S*)-3'-hydroxynodakenin]。

化合物 **40**: 油状物(丙酮); ESI-MS m/z 387 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.15 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 8.11 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.69 (1H, s, H-5), 7.09 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.44 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 5.62 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 5.53 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, 4''-OH), 5.15 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, 3''-OH), 5.03 (1H, br s, 2''-OH), 4.34 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, H_a-6''), 3.53 (1H, dd, $J = 11.6, 4.9$ Hz, H_b-6'), 3.39 (2H, overlap, H-3'', 5''), 3.21 (2H, br s, H-2'', 4''); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 160.1 (C-2), 148.0 (C-2'), 146.3 (C-7), 145.4 (C-4), 142.3 (C-9), 128.9 (C-8), 126.1 (C-6), 116.5 (C-10), 114.4 (C-3), 114.2 (C-5), 107.1 (C-3'), 102.1 (C-1''), 77.7 (C-5''), 76.9 (C-3''), 74.1 (C-2''), 69.8 (C-4''), 60.7 (C-6'')。NMR 数据与文献报道一致^[41], 故鉴定化合物 **40** 为花椒毒酚-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(*xanthotoxol-8-O- β -D-glucopyranoside*)。

化合物 **41**: 白色粉末(乙腈-水); mp 236 °C; ESI-MS m/z 290 [M + Na]⁺。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.36 (1H, s, H-2), 8.14 (1H, s, H-8), 7.36 (2H, br s, -NH₂), 5.88 (1H, d, $J =$

6.1 Hz, H-1'), 5.47 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, 2'-OH), 5.44 (1H, m, 3'-OH), 5.21 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, 4'-OH), 4.64 (1H, q, $J = 5.5$ Hz, H-2'), 4.15 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-3'), 3.97 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-4'), 3.68 (1H, m, H_a-5'), 3.56 (1H, m, H_b-5'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 156.2 (C-6), 152.4 (C-2), 149.0 (C-4), 139.9 (C-8), 119.3 (C-5), 87.9 (C-1'), 73.4 (C-2'), 70.6 (C-3'), 85.9 (C-41'), 61.7 (C-5')。NMR 数据与文献报道一致^[43], 故鉴定化合物 **41** 为腺苷(adenosine)。

4 结果与讨论

“都梁丸”为中药复方中典型的药对之一, 组方精当。前期工作中, 我们首先对组方药味中的白芷^[25,38,40-41,44-49]和川芎^[50-51]的化学成分进行了详细研究, 本文首次把“都梁丸”作为单味药处理, 对其物质基础进行了化学成分的研究, 分离鉴定了41个化合物, 明确了其中的香豆素及香豆素苷类化合物应该来源于白芷, 藁本内酯类化合物应该来源于川芎。由于“都梁丸”临床疗效确切, 且组方简单, 易于采用现代化的分析检测手段对该复方进行研究, 从中找出规律, 阐明物质基础, 研制出现代中药。详细的研究工作嗣后进行。

参考文献

- [1] 杨秀伟. 中药物质基础研究是中药继承、发展、创新的关键科学问题[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(17): 3429-3434.
- [2] 马兆堂, 杨秀伟. 黄连解毒汤醋酸乙酯溶性化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(18): 2080-2086.
- [3] 马兆堂, 杨秀伟, 钟国跃. 黄连解毒汤中1个新的黄酮苷[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(9): 1097-1100.
- [4] Ma Z T, Yang X W, Zhang Y, et al. Pharmacology and integrated pharmacokinetics of six alkaloids after oral administration of Huang-Lian-Jie-Du-Tang decoction[J]. J Asian Nat Prod Res, 2014, 16(5): 483-496.
- [5] 王付荣, 葛喜珍, 杨秀伟. 通脉方化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20): 61-69.
- [6] Wang F R, Yang X W, Zhang Y, et al. Three new isoflavone glycosides from Tongmai granules[J]. J Asian Nat Prod Res, 2011, 13(4): 319-329.
- [7] 王付荣, 杨秀伟. HPLC法同时测定通脉方中6个异黄酮类成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(9):

- 1626-1630.
- [8] 吴帅, 徐菟, 杨秀伟. 人源肠内菌转化通脉方的化学研究[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(20): 3510-3519.
- [9] Wu S, Xu W, Wang F R, et al. Study of the biotransformation of Tongmai Formula by human intestinal flora and its intestinal permeability across the Caco-2 cell monolayer[J]. Molecules, 2015, 20(10): 18704-18716.
- [10] Qian P, Yang X W. New limonoids from Coptidis Rhizoma-Euodiae Fructus couple[J]. J Asian Nat Prod Res, 2014, 16(4): 333-344.
- [11] Qian P, Yang X W. Five new alkaloids from Coptidis Rhizoma-Euodiae Fructus couple and their cytotoxic activities against gastrointestinal cancer cells[J]. Fitoterapia, 2014, 93: 74-80.
- [12] 钱平, 杨秀伟. 左金方的生物碱类成分及其对肿瘤细胞的细胞毒活性[J]. 中草药, 2014, 25(1): 8-15.
- [13] Gao X, Yang X W, Marriott P J. Evaluation of Coptidis Rhizoma-Euodiae Fructus couple and Zuojin products based on HPLC fingerprint chromatogram and simultaneous determination of main bioactive constituents[J]. Pharm Biol, 2013, 51(11): 1384-1392.
- [14] 杨秀伟, 肖诗鹰, 杨智, 等. 精制吴茱萸胶囊化学成分的研究[J]. 北京大学学报(医学版), 2001, 33(3): 280-282.
- [15] Hu C Q, Yang X W. Simultaneous determination of seven alkaloids and two flavonoid glycosides in Wuzhuyu decoction by RP-HPLC-DAD[J]. J Chin Pharm Sci, 2012, 21(4): 338-344.
- [16] Hu C Q, Li F, Yang X W. Simultaneous determination and pharmacokinetic analysis of seven alkaloids and two flavonoids from rat plasma by HPLC-DAD after oral administration of Wuzhuyu decoction[J]. J Asian Nat Prod Res, 2012, 14(4): 370-381.
- [17] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 1325.
- [18] 韩笑, 徐祎, 许建阳, 等. 都梁丸提取液的镇痛作用及其对小鼠脑组织中5-HT、5-HIAA、DA及NE含量的影响[J]. 中国中西医结合杂志, 2004, 24(S1): 29-31.
- [19] 韩笑, 许建阳, 徐祎, 等. 都梁丸提取液镇痛作用及其对血清中5-HTP、5-HIAA含量的影响[J]. 中国中医基础医学杂志, 2003, 9(12): 41-42.
- [20] 韩笑, 刘文, 邱德文, 等. 都梁丸提取液镇痛作用及对外周组织c-fos基因表达影响的实验研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2003, 9(4): 34-36.
- [21] 王富乾, 张锦文, 姚广民, 等. 乌柏叶化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2013, 48(22): 1908-1911.
- [22] 王峰, 方振峰. 安息香化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(17): 89-92.

- [23] 钟吉强,狄斌,冯锋. 黄花倒水莲的化学成分[J]. 中草药,2009,40(6):844-846.
- [24] 廖金华,胡旭佳,苑春茂,等. 马槟榔果实的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发,2014,26(11):1780-1784.
- [25] 赵爱红,杨秀伟. 兴安白芷脂溶性部位中新的天然产物[J]. 中草药,2014,45(13):1820-1828.
- [26] 牛艳,王磊,黄晓君,等. 化橘红香豆素类的化学成分[J]. 暨南大学学报(自然科学与医学版),2012,33(5):501-505,515.
- [27] Lechner D, Stavri M, Oluwatuyi M, et al. The anti-staphylococcal activity of *Angelica dahurica* (Bai Zhi) [J]. Phytochemistry, 2004, 65(3):331-335.
- [28] 陈鸳谊,李行诺,张翠萍,等. 当归中的一个新苯酞类化合物[J]. 浙江工业大学学报,2011,39(5):524-527.
- [29] Kobayashi M, Fujita M, Mitsuhashi H. Components of *Cnidium officinale* Makino: occurrence of pregnenolone, coniferyl ferulate, and hydroxyphthalides [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32(9):3770-3773.
- [30] 郝淑娟,张振学,田洋,等. 川芎化学成分研究[J]. 中国现代中药,2010,12(3):22-25,38.
- [31] 魏倩,杨建波,王爱国,等. 茶芎地上部位化学成分研究[J]. 中草药,2014,45(14):1980-1983.
- [32] 肖永庆,李丽,游小琳,等. 川芎化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2002,27(7):42-45.
- [33] Liu Q, Zhou J D, Yu J G, et al. Systematic and efficient separation of 11 compounds from *Rhizoma Chuanxiong* via counter-current chromatography-solid phase extraction-counter-current chromatography hyphenation [J]. J Chromatogr A, 2014, 1364:204-213.
- [34] Tsukamoto T, Ishikawa Y, Miyazawa M. Larvicidal and adulticidal activity of alkylphthalide derivatives from rhizome of *Cnidium officinale* against *Drosophila melanogaster* [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(14):5549-5553.
- [35] 苏丽丽,唐旭利,张婧,等. 中国南海海底栉柳珊瑚化学成分研究[J]. 中国海洋药物,2011,30(5):18-22.
- [36] Huang J, Lu X Q, Zhang C, et al. Anti-inflammatory ligustilides from *Ligusticum chuanxiong* Hort. [J]. Fitoterapia, 2013, 91:21-27.
- [37] Wang X C, Wu W Q, Ma S P, et al. A new sesquiterpenoid from the roots of *Chloranthus fortunei* [J]. Chin J Nat Med, 2008, 6(6):404-407.
- [38] 赵爱红,杨秀伟,杨鑫宝,等. 祁白芷根中新的天然产物[J]. 中国中药杂志,2012,37(16):2400-2407.
- [39] 肖永庆,崔淑莲,刘晓宏,等. 云南羌活化学成分研究(I) [J]. 中国中药杂志,1995,20(7):423-424,448.
- [40] 邓改改,杨秀伟,张友波,等. 川白芷根脂溶性化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2015,40(11):2148-2156.
- [41] 邓改改,崔治家,杨秀伟. 川白芷根极性化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2015,40(19):3805-3810.
- [42] 肖永庆,李丽,谷口雅颜,等. 云南羌活的萜类成分[J]. 药学报,2001,36(7):519-522.
- [43] 游小琳,李丽,肖永庆. 白芷水溶性部分化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2002,27(4):279-280.
- [44] 韦玮,徐冕,杨秀伟,等. 杭白芷醋酸乙酯部位化学成分研究[J]. 中草药,2016,47(15):2606-2613.
- [45] Chen T L, Zhang Y B, Xu W, et al. Biotransformation of iso-imperatorin by rat liver microsomes and its quantification by LC-MS/MS method [J]. Fitoterapia, 2014, 93:88-97.
- [46] Deng G G, Wei W, Yang X W, et al. New coumarins from the roots of *Angelica dahurica* var. *formosana* cv. *Chuanbaizhi* and their inhibition on NO production in LPS-activated RAW264.7 cells [J]. Fitoterapia, 2015, 101:194-200.
- [47] Wei W, Wu X W, Deng G G, et al. Anti-inflammatory coumarins with short-and long-chain hydrophobic groups from roots of *Angelica dahurica* cv. *Hangbaizhi* [J]. Phytochemistry, 2016, 123:58-68.
- [48] 赵爱红,杨鑫宝,杨秀伟,等. 兴安白芷的挥发油成分分析[J]. 药物分析杂志,2012,32(5):763-768.
- [49] 赵爱红,杨秀伟,杨鑫宝,等. 祁白芷挥发油成分的GC-MS分析[J]. 中国中药杂志,2011,36(5):603-607.
- [50] Wei W, Wu X W, Yang X W. Novel phthalide derivatives from the rhizomes of *Ligusticum chuanxiong* and their inhibitory effect against lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in RAW 264.7 macrophage cells [J]. RSC Adv, 2016, 6(6):61037-61046.
- [51] 吴琦,杨秀伟. 国家中药材 GAP 基地产川芎挥发油化学成分 GC-MS 分析 [J]. 中国中药杂志,2008,33(3):276-280.

(收稿日期 2016-11-13)