维普资讯 http://www.cqvip.com

云 南 植 物 研 究 1990; 12(3): 335—339
Acta Botanica Yunnanica

俯卧前胡的化学成分*

饶高雄 林中文 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 从伞形科植物俯卧前胡（*Peucedanum decumbens* Maxiam）的根中分离鉴定了13个成分，其中化合物（1）是一个新的二氢呋喃香豆素，经各项光谱测定，确定其结构为：顺式-2′-（1″-甲基，1″-千里光酰氧基-乙基）-3′-羟基-线型二氢呋喃香豆素，命名为俯卧前胡素(decumbensol)。

关键词 俯卧前胡；香豆素；俯卧前胡素

CHEMICAL CONSTITUENTS OF PEUCEDANUM DECUMBENS

Rao Gaoxiong, Lin Zhongwei, Sun Handong

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

Abstract From the roots of *Peucedanum decumbens* Mexiam (Umbelliferae), a new coumarin decumbensol (1) was isolated and the structure was established as cis-2′-(1″-methyl, 1″-sencioyloxy-ethyl)-3′-hydroxy linear-dihydr-furanocoumarin by spectroscopic evidence. Five known coumarins, angenomalin(2), columbianadin (3), bergapten(4), umbelliferone(5) and nodakenin(7) were isolated together with ferulic acid(6), stearic acid, lignoceric acid, β-sitosterol and γ-sitosterol.

Key words *Peucedanum decumbens*; Coumarins; Decumbensol

俯卧前胡（*Peucedanum decumbens* Maxiam）系伞形科前胡属植物，在云南东北部为一味常用草药，因全根用于治疗跌打损伤等有特效，当地将其称为“刀口药”、“扑地爬”等名。其化学成分尚未曾研究过，本文作为中药前胡化学基础研究的一部分，为了比较一些近缘植物的的化学成分，对其根的化学成分进行了研究。

研究样品采自滇东北的奕良县小草坝乡（1988年7月），干燥的俯卧前胡根粉以95%的乙醇加热回流提取；乙醇提取物加适量的水搅匀后以乙酸乙酯萃取得脂溶性部分，此部分经硅胶柱层析分离了10个成分，经各项波谱测定，和文献或标准品对照，其

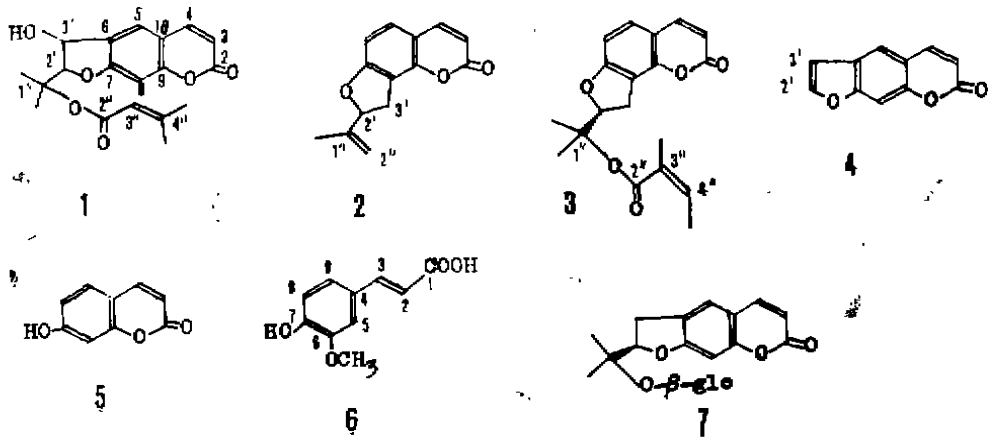
1989—09—14收稿
*国家自然科学基金资助项目；**通讯联系人

维普资讯 http://www.cqvip.com

中一个为新香豆素化合物，命名为俯卧前胡素（decumbensol）（1），4个已知香豆素化合物，即狭叶白芷素（angenomalin（2），columbianadin（3），佛手柑内酯(bergapten)（4），伞形花内酯（umbelliferone）（5）；另外还分离鉴定了阿魏酸（ferulic acid）（6），硬脂酸（stearic acid），廿四烷酸（lignoceric acid），β-谷甾醇（β-sitosterol），γ-谷甾醇（γ-itosterol）。

经乙酸乙酯萃取后残余的抽提物经活性碳柱常法划分为水洗脱部分和乙醇洗脱部分，从水洗脱部分得到蔗糖，D-甘露醇（D-mannitol），醇洗脱部分经反相硅胶（RP-8）柱层析得到已知香豆素紫花前胡甙（nodakenin）（7）。

俯卧前胡素（1）：无色块状晶体，紫外光下呈兰色荧光，mp 183—183.5℃，$[\alpha]_D^{20}+202°$（c 0.53，$CHCl_3$）。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}，3420（OH），1730—1710（ester C=O and δ-lactone），1625，1490，1445（aromatic ring）；UVλ_{max}^{EtOH}nm（log ε）：206（4.67），221（4.50），296（3.99），326（4.24）；示此化合物为香豆素化合物，分子内有酯基和羟基官能团。根据质谱，元素分析及^{13}C NMR 确定其分子式为 $C_{19}H_{20}O_6$。在其^{1}H NMR（$CDCl_3$）谱上，δ 7.63，6.22（each 1H，d，J=9.5 Hz）的信号从化学位移和偶合常数推定为香豆素母核上4-H和3-H组成的AB系统，低场的两个孤立单峰信号δ7.64，6.70（each 1H，s）说明此化合物是6、7二取代的香豆素化合物，两个孤立的单峰分别为5-H和8-H的信号。考虑到该化合物的不饱和度（Ω=10）以及δ5.07（1H，d，J=8.0 Hz），4.73（1H，dd，J=8.0，5.6Hz，D_2O交换后为d，J=8.0 Hz）的质子信号和^{13}C NMR（$CDCl_3$）谱上香豆素母核7-C的化学位移为δ161.1 ppm推断，俯卧前胡素（1）为2′，3′顺式取代的线型二氢呋喃香豆素[1，2]。δ4.72 ppm是3′-H的信号，它和2′-H，3′-OH均有偶合，故呈dd（J=8.0，5.6 Hz）峰，重水交换后3′-OH偶合消失，呈d（J=8.0 Hz）峰；3′-OH的信号为δ3.62（1H，d，J=5.6 Hz，D_2O交换后消失）；2′-H的信号为δ5.07(1H，d，J=8.0 Hz)。由2′-H和3′-H的偶合常数J=8.0 Hz可确定2′，3′为顺式取代[2]。1″位的酰氧基在^{1}H MNR谱上出现了3个信号：δ5.74（1H，br，s），2.15，1.91



维普资讯 http://www.cqvip.com

(each 3H, br.s)，示1″是千里光酰氧基（sencioyloxy）取代。至此，俯卧前胡素（1）的结构推定为：顺式-2′-(1″-甲基，1″-千里光酰氧基-乙基）-3′-羟基-线型二氢呋喃香豆素。

实 验 部 分

熔点用Kofler显微熔点仪测定，温度未经校正；比旋光度用J-20 C型旋光色散仪测定；红外光谱用P-E 577型红外光度计测定，KBr压片；紫外光谱用UV-210 A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）；核磁共振谱用AM-400型核磁共振波谱仪测定，^{1}H NMR在400 MHz测定，^{13}C NMR在100.6 MHz测定；TMS为内标；元素分析用EA-1106型元素分析仪测定。柱层析硅胶系青岛海洋化工厂产品；柱层析颗粒活性碳系中国人民解放军83305部队701厂产品；柱层析反相硅胶（RP-8）系Merck公司产品。

460克干燥的俯卧前胡根粉以95%乙醇加热回流提取3次，合并提取液回收完溶剂后得土黄色半固状提取物108克(按生药计得率为24%）。提取物加100 ml水搅匀后以乙酸乙酯萃取4次，合并萃取液，回收完溶剂后得脂溶性部分32克(7%)。脂溶性部分经硅胶柱层析，以石油醚－乙酸乙酯体系梯度洗脱，得到化合物（1）40 mg，（2）10 mg，（3）45 mg，（4）9 mg，（5）20 mg，（6）35 mg，脂硬酸20 mg，廿四烷酸，12 mg、β-谷甾醇20 mg，γ-谷甾醇20 mg。

经乙酸乙酯萃取后的水层母液回收溶剂后得约76克（17%）糖浆状物，上活性碳柱（150克颗粒活性碳），分别以水和乙醇洗脱。水洗脱部分浓缩后经结晶处理得到蔗糖（250 mg）和D-甘露醇（40 mg）；乙醇洗脱部分经反相硅胶柱层析，以水-甲醇体系梯度洗脱，得到化合物（7）360 mg。

1.俯卧前胡素（1）：$C_{19}H_{20}O_8$，无色块状晶体。mp 183—183.5℃，$[\alpha]_D^{20}$ +202°（c 0.53，$CHCl_3$），IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3420，1730—1710，1645，1625，1490，1445，837；UVλ_{max}^{EtOH} nm (logε)：206 (4.67)，221(4.50)，296(3.99)，326 (4.24)；MS m/z：344[M]$^+$，326，244，229 (100)，83，55；^{1}H NMR（$CDCl_3$）δ ppm：7.64 (1H，s，5-H)，7.63 (1H，d，J=9.5 Hz，4-H)，6.70（1H，s，8-H)，6.22 (1H，d，J=9.5 Hz，3-H)，5.74 (1H，br.s，3″-H)，5.07（1H，d，J=8.0 Hz，2′-H)，4.73 (1H，dd，J=8.0，5.6 Hz，D_2O交换后d，J=8.0 Hz，3′-H)，3.62 (1H，d，J=5.6 Hz，D_2O交换后消失，3′-OH)，2.15，1.91 [each 3H，br.s，4″-gem $(CH_3)_2$]，1.41，1.34[each 3H，s，1″-gem $(CH_3)_2$]，^{13}C NMR（$CDCl_3$）δ ppm：166.3（s，2″-C），161.1（s，7-C），159.5（s，2-C)，155.6（s，9-C)，155.1（s，4″-C)，143.4（d，4-C)，128.3（d，5-C)，121.3（s，6-C)，115.2（d，3″-C)，113.4（d，3-C)，113.3（s，10-C)，104.4（d，8-C)，78.5（s，1″-C)，75.5（d，2′-C)，67.2（d，3′-C)，27.5、20.5[q，4″-gem $(CH_3)_2$]，25.9，21.2[q，1″-gem $(CH_3)_2$]。元素分析（%）计算值C66.27，H5.85；实测值C66.26，H5.93。

维普资讯 http://www.cqvip.com

2.狭叶白芷素（2）：$C_{14}H_{12}O_3$，无色针晶，mp 105—105.5℃，$[\alpha]_D^{20}+48°$（c 0.20，$CHCl_3$）。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：1715，1610，1570，1480，1450，830；UVλ_{max}^{EtOH} nm（log ε）：206（4.53），216（4.17），327（4.16）；MS m/z：228$[M]^+$，213（100）；^1H NMR（$CDCl_3$）δ ppm：7.64（1H，d，J＝9.6 Hz，4-H），7.28（1H，d，J＝8.0 Hz，5-H），6.78（1H，d，J＝8.0 Hz，6-H），6.21（1H，d，J＝9.6 Hz，3-H），5.36（1H，dd，J＝10.0，8.0 Hz，2′-H），5.11，4.96（each 1H，br.s，2″-H_2），3.52（1H，dd，J＝16.0，10.0 Hz，3′-Ha），3.19（1H，dd，J＝16.0，8.0 Hz，3′-Hb），1.78（3H，br. s，1″-CH_3）。以上数据和文献[3]报道一致。

3. Columbianadin（3）：$C_{19}H_{20}O_6$无色针晶，mp 118—119℃，$[\alpha]_D^{20}+264°$（c 0.61，$CHCl_3$）。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：1730—1710，1610，1570，1450，830；UVλ_{max}^{EtOH} nm（log ε）：206（4.60），218（4.38），327.5（4.16）；MS m/z：328$[M]^+$，228，213（100）；^1H NMR（$CDCl_3$）δ ppm：7.65（1H，d，J＝10.0 Hz，4-H），7.28（1H，d，J＝8.3 Hz，5-H），6.75（1H，d，J＝8.3 Hz，6-H），6.20（1H，d，J＝10.0 Hz，3-H），5.99（1H，br.q，J＝7.2 Hz，4″-H），5.12（1H，dd，J＝9.3，8.0 Hz，2′-H），3.40（2H，m，3′-H_2），1.88（3H，br.d，J＝7.2 Hz，4″-CH_3），1.67（3H，br.s，3″-CH_3），1.60，1.57［each 3H，1″-gem（CH_3）$_2$］。以上数据和文献[4]一致。

4.佛手柑内酯（4）：$C_{12}H_8O_4$，无色针晶，mp 187—190℃。薄层层析，IR，UV，MS、^1H NMR和佛手柑内酯（bergapten）标准品对照一致，混合熔点不下降[5]。

5.伞形花内酯（5）：$C_9H_6O_3$ 无色针晶，mp 221—223℃。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3180，1700，1675，1600，1555，1500，1450，835；UVλ_{max}^{EtOH}nm（log ε）：204（4.42），215（4.06），327（4.16）；MS m/z：162$[M]^+$，134（100）；^1H 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）。以上数据和文献[3，6]一致。

6.阿魏酸（6）：$C_{10}H_{10}O_4$，无色针晶，mp 164—167℃。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3440 2600，1690，1660，1615，1600，1510，1460，850；UVλ_{max}^{EtOH}nm(log ε)：217(4.20)，230（4.12），289（4.16），314（4.21）；MS m/z：194$[M]^+$（100），179；^1H NMR（C_5D_5N）δ ppm：12.5（2H，br.s，D_2O交换后消失，OH，COOH），7.50（1H，d，J＝16.0 Hz，3-H），7.30（1H，s，5-H），7.20（1H，d，J＝8.0 Hz，9-H），7.09（1H，d，J＝8.0 Hz，8-H），6.77（1H，d，J＝16.0 Hz，2-H），3.69（3H，s，6-OCH_3）。以上数据和文献[7，8]一致。

7.紫花前胡甙（7）：$C_{20}H_{24}O_9$，白色无定形粉末，mp 215—220℃。$[\alpha]_D^{20}+56.1°$（c 0.50，H_2O）。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3500—3200，1715，1620，1560，1450，1130—1030；UVλ_{max}^{EtOH} nm（log ε）：204（4.50），225（3.96），336（4.10）；MS m/z：408$[M]^+$，229，188（100）；^1H NMR（C_5D_5N）δ ppm：7.62（1H，d，J＝9.6

维普资讯 http://www.cqvip.com

Hz, 4-H), 7.04 (1H, s, 5-H), 6.77 (1H, s, 8-H), 6.30 (1H, d, J = 9.6 Hz, 3-H), 5.50 (4H, br.s, D_2O交换后消失, 4OH), 5.16 (1H, d, J = 7.6 Hz, glucosyl anomeric H), 5.11 (1H, dd, J = 9.3, 7.6 Hz, 2′-H), 4.60-3.97 (6H, m, glucosyl 6 C-H), 3.50 (1H, dd, J = 16.0, 7.6 Hz, 3′-Ha), 3.26 (1H, dd, J = 16.0, 9.3 Hz, 3′-Hb), 1.59, 1.44 [each 3H, s, 1″-gem$(CH_3)_2$]。^{13}C NMR (C_5D_5N) δppm: aglycone moiety: 164.0 (s, 7-C), 161.1 (s, 2-C), 156.2 (s, 9-C), 144.2 (d, 4-C), 125.8 (s, 6-C), 124.0 (d, 5-C), 112.9 (s, 10-C), 112.1 (d, 3-C), 99.0 (d, 8-C), 90.9 (d, 2′-C), 78.0 (s, 1″-C), 30.3 (t, 3′-C), 24.0, 21.5 [q, 1″-gem $(CH_3)_2$]; sugar moiety (glucosyl: g-): 97.6 (d, g-1C), 75.2 (d, g-2C), 78.7 (d, g-3C), 71.9 (d, g-4C), 78.5 (d, g-5C), 63.1 (t, g-6C)。以上数据和文献[1]一致。

致谢　各项波谱数据均由本研究室仪器分析组测定。

参 考 文 献

1 Sakakibara I, Okuyama T, Shibata S. *Planta Med* 1982; 44, 199—203.
2 Asahara T, Sakakibara I, Okuyama T et al. *Planta Med* 1984; 50, 488—492.
3 Hata K, Kozowa M, Ikeshiro Y. *Yakugaku Zasshi* 1967; 87(9), 1118—1124.
4 王志学，沈玉强，陈英杰等. 沈阳药学院学报 1988; 5 (3): 183—187.
5 邓汉董，林中文，钮芳娣. 云南植物研究 1982; 4 (1): 65—67.
6 Sadtler Research Laboratories. INC. The Sadtler Standard Spectra——^{1}H NMR Spectra 1975; No. 18132.
7 Sadtler Research Laboratories. INC. The Sadtler Standard Spectra——^{1}H NMR Spectra 1973; No. 16883.
8 林启寿编. 中草药成分化学. 北京: 科学出版社, 1977: 145