

滇西前胡的化学成分研究

阎乾顺², 张森¹, 王延俊¹, 肖伟烈³, 饶高雄¹

(1. 云南中医学院, 云南昆明 650200; 2. 宁夏医学院, 宁夏银川 750004; 3. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650204)

摘要 目的: 研究滇西前胡(*Peucedanum delavayi* Franch.)根及根茎的化学成分。方法: 用色谱法分离并根据理化性质及波谱测试鉴定得到15个化合物。结果: 化合物分别为伞形花内酯(I)、Cumarin(II)、Mexicanin(III)、异紫花前胡苷元(IV)、异紫花前胡苷(V)、石防风素(VI)、Selinidin(VII)、异白花前胡丁素(VIII)、Isopertyxin(IX)、阿魏酸(X)、Ferulic acid(XI)、硬脂酸(XII)、 β -谷甾醇(XIII)、胡萝卜苷(XIV)、d-甘露醇(XV)。结论: 以上化合物中均是首次从滇西前胡中得到。

关键词 滇西前胡; 化学成分; 香豆素

中图分类号: R282.4.1/R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4454(2008)08-1157-03

Studies on Chemical Constituents of *Peucedanum delavayi*

YAN Qian shun², ZHANG Sen¹, WANG Yan jun¹, XIAO Wei lie³, RAO Gao xiong¹

(1. Yunnan College of TCM, Kunming 650200, China; 2. Ningxia Medical College, Yinchuan 750004, China; 3. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract Objective To study the chemical constituents of the radix and rhizome of *Peucedanum delavayi*. Methods The chemical constituents had been separated by manifold chromatography methods, and their structures were determined by spectral analysis. Results Fifteen compounds were isolated and identified as Umbelliferone(I), Cumarin(II), Mexicanin(III), Mamesin(IV), Ammijin(V), Delton(VI), Selinidin(VII), Anomalin(VIII), Isopertyxin(IX), Ferulic acid(X), Ferulic acid(XI), Stearic acid(XII), β -sitosterol(XIII), Daucosteroil(XIV) and d-Mannitol(XV). Conclusion All these compounds are isolated from *Peucedanum delavayi* for the first time.

Key words *Peucedanum delavayi* Franch.; Chemical constituents; Coumarins

前胡是传统中药, 具有发散风热、化痰止咳的功效, 用于风热感冒、支气管炎等。中国药典以白花前胡 *Peucedanum praeruptorum* Dunn 及 紫花前胡 *P. decursivum* Maxm. 为正品。但由于物种分布地域不同等因素, 有50余种伞形科植物在中国、日本、韩国、朝鲜等作为前胡应用^[1-2]。滇西前胡 *P. delavayi* Franch. 即是云南应用的前胡植物之一, 其根及根茎在滇西的大理、丽江等地作前胡应用^[3], 但化学成分尚未有报道, 作为云南前胡类中草药化学研究工作的一部分, 笔者系统研究了其药用部位的化学成分。

本实验从滇西前胡根及根茎的乙醇提取物中, 利用硅胶、反相硅胶 RP-18 葡聚糖凝胶 LH-20 等色谱方法分离得到15个化合物, 经光谱分析鉴定为伞形花内酯(Umbelliferone I)、Cumarin(II)、Mexicanin(III)、异紫花前胡苷元(Mamesin IV)、异紫花前胡苷(Ammijin V)、石防风素(Delton VI)、Selinidin(VII)、异白花前胡丁素(Anomalin VIII)、Isopertyxin(IX)、阿魏酸(Ferulic acid X)、Ferulic acid XI)、硬脂酸(Stearic acid XII)、 β -谷甾醇(β -Sitosterol XIII)、胡萝卜苷(Daucosteroil XIV)、d-甘露醇(d-Mannitol XV)。化合物 I ~ XV 均为首次从滇西前胡中分离得到。

1 仪器与材料

ELMS用 Finnigan MAT-95质谱仪测定; NMR(1D及2D)用 Gemini 300或Bruker AM-400核磁共振仪测定, TMS内标; 旋光用 JASCO-400X 旋光仪测定。柱色谱和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂分厂产品, 反相硅胶 RP-18 为日本富士硅化工产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia公司产品。乙醇等溶剂用工业溶剂或化学纯溶剂。滇西前胡样品采自云南省洱源县(2005年10月), 经钱子刚教授鉴定为滇西前胡 *P. delavayi* Franch., 植物标本保存于云南中医学院标本馆, 本文研究材料为滇西前胡的根及根茎。

2 提取与分离

基金项目: 云南省中青年学术和技术带头人培养项目资助

作者简介: 阎乾顺, 男, 宁夏银川人, 从事天然产物化学研究。

* 通讯作者: 饶高雄, Tel 0871-6212194, E-mail: rao_wfm@vip.sohu.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

干燥的滇西前胡根及根茎 1.7 kg 粉碎后用 90% 乙醇加热回流提取 3 次, 合并提取液减压回收溶剂得浸膏 275 g。乙醇浸膏用适量的水分散后依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取, 分别回收溶剂后得到乙酸乙酯部分 (FrA, 65 g)、正丁醇部分 (FrB 73 g)、水部分 (FrC, 约 130 g)。

FrA 以 1500 g 硅胶柱色谱分离, 用环己烷-乙酸乙酯 (100:0 至 100:40) 梯度洗脱, 适当合并为 13 个流分。根据各流分情况, 再用重结晶, 或硅胶柱色谱 (用环己烷-乙酸乙酯, 或氯仿-甲醇洗脱)、葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱 [以甲醇或甲醇-氯仿 (1:1) 洗脱] 反复分离纯化, 得到化合物 I (32 mg), II (76 mg), III (73 mg), IV (143 mg), VI (196 mg), VII (232 mg), VIII (477 mg), IX (142 mg), X (158 mg), XI (680 mg), XII (335 mg), XIII (374 mg)。

FrB 以 1000 g 硅胶柱色谱分离, 用氯仿-甲醇 (100:0 至 100:50) 梯度洗脱, 适当合并后从氯仿-甲醇 ((100:5) 部分) 得到化合物 XIV (310 mg)。合并大极性部分呈现较强兰色荧光斑点的流份, 以反相硅胶 RP-18 (水-甲醇梯度洗脱)、葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱 (以甲醇洗脱) 分离纯化得到化合物 V (310 mg)。

FrC 部分溶解于水中, 加入粉末活性炭 7 g 并回流 1 h 脱色, 减压回收溶剂得黄色浸膏, 浸膏经葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱, 合并 10% 硫酸-乙醇显色有明显斑点的流份, 经重结晶得到化合物 XV (7.6 g)。

3 结构鉴定

化合物 I: 微黄色针晶 (甲醇), mp 220~222°C。MS m/z 162[M]⁺ (100), 134, 106, 与伞形花内酯^[4]进行 TLC 对照 R_f 值和显色情况一致, 确定为伞形花内酯 (Umbellifeneone)。

化合物 II: 无色块状晶体 (丙酮), mp 153~154°C。MS m/z 274[M]⁺, 259 (100), 231, 202, 145。¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.02 (1H, d, J=9.5Hz, H-4), 6.34 (1H, s, H-6), 6.12 (1H, d, J=9.5Hz, H-3), 5.96 (1H, t, J=7.4Hz, H-2'), 3.95 (6H, br, s, 5-OCH₃, 7-OCH₃), 3.13 (2H, d, J=7.4Hz, H-2'), 1.85, 1.70 [各 3H, br, s, gem(CH₃)₂-3']。以上数据与文献^[4] 报道一致, 确定为 Coumarayin。

化合物 III 无色针晶 (丙酮), mp 190~192°C。MS m/z 308[M]⁺, 291, 207 (100)。¹H-NMR (Py-d₅) δ 7.98 (1H, d, J=9.5Hz, H-4), 6.42 (1H, s, H-6), 6.20 (1H, d, J=9.5Hz, H-3), 4.30 (1H, br, d, J=10.2Hz, H-2'), 3.51 (1H, dd, J=13.3, 10.2Hz, H-1'), 3.30 (1H, br, d, J=10.2Hz, H-1'-b), 3.85 (6H, br, s, 5-OCH₃, 7-OCH₃), 1.65 [6H, br, s, gem(CH₃)₂-3']。以上数据与文献^[5] 报道一致, 确定为 M exotisin。

化合物 IV: 无色针晶 (丙酮), mp 186~188°C。[α]_D²⁰ = +17° (c 0.12, CHCl₃)。MS m/z 246[M]⁺, 187 (100), 59。¹H-NMR (Py-d₅) δ 7.65 (1H, d, J=9.6Hz, H-4), 7.15 (1H, s, H-5), 6.77 (1H, s, H-8), 6.30 (1H, d, J=9.4Hz, H-3), 4.86 (1H, dd, J=9.2, 8.0Hz, H-2'), 3.48 (1H, dd, J=15.8, 8.0Hz, H-1'-a), 3.16 (1H, dd, J=15.8, 9.2Hz, H-1'-b), 1.51, 1.37 [各 3H, br, s, gem(CH₃)₂-4']。以上数据与文献^[4] 报道一致, 确定为异紫花前胡苷元 (M amesin)。

化合物 V: 白色粉末 (甲醇), mp 257~260°C。[α]_D²⁰ = -41° (c 0.17, 水)。MS m/z 408[M]⁺, 229, 188 (100), 145, 59。¹H-NMR (Py-d₅) δ 7.66 (1H, d, J=9.6Hz, H-4), 7.10 (1H, s, H-5), 6.76 (1H, s, H-8), 6.28 (1H, d, J=9.6Hz, H-3), 5.24 (1H, d, J=7.0Hz, 糖基 H-1), 4.95 (1H, dd, J=9.3, 8.1Hz, H-2'), 4.51~3.70 (6H, m, 糖基 H-2~6), 3.61 (1H, dd, J=16.0, 8.1Hz, H-1'-a), 3.20 (1H, dd, J=16.0, 9.3Hz, H-1'-b), 1.59, 1.52 [各 3H, br, s, gem(CH₃)₂-4']; ¹³C-NMR (Py-d₅) δ 163.5 (s, C-7), 161.4 (s, C-2), 155.8 (s, C-9), 143.8 (d, C-4), 126.0 (s, C-6), 124.7 (d, C-5), 113.3 (d, C-3), 112.1 (s, C-10), 99.2 (d, C-8), 90.7 (d, C-2'), 78.3 (d, C-4'), 29.8 (t, C-3'), 24.0, 22.1 [q, s, gem(CH₃)₂-4']; 糖基: 98.0 (d, C-1), 75.1 (d, C-2), 78.2 (d, C-3), 71.8 (d, C-4), 78.9 (d, C-5), 62.6 (t, C-6)。以上数据与文献^[4] 报道一致, 确定为异紫花前胡苷 (Amm ijin)。

化合物 VI: 无色块状晶体 (丙酮), mp 105~106°C。[α]_D²⁰ = -30° (c 0.21, CHCl₃)。MS m/z 328[M]⁺, 228, 213 (100), 83, 55。与石防风素^[4] 进行 TLC 对照 R_f 值和显色情况一致, 确定为石防风素 (D eltoin)。

化合物 VII 浅黄色玻璃状物, [α]_D²⁰ = -16° (c 0.30, CHCl₃)。MS m/z 328[M]⁺, 228, 213 (100), 83, 55。¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.70 (1H, d, J=9.9Hz, H-4), 7.31 (1H, d, H-8, 1Hz, H-5), 6.81 (1H, d, J=8.1Hz, H-6), 6.22 (1H, d, J=9.9Hz, H-3), 6.05 (1H, br, q, J=7.0Hz, H-3'), 5.18 (1H, br, t, J=5.7Hz, H-3'), 3.28 (1H, dd, J=18.1,

5.7 Hz H-4'-a), 2.98(1H, dd, J=18.1, 5.7 Hz H-4'-b), 1.96(3H, br. d, J=7.0 Hz CH₃-3''), 1.87(3H, br. s CH₃-2''), 1.42[6H, br. s, gem(CH₃)₂-2'']。以上数据与文献^[6]报道一致, 确定为 Selinilin。

化合物 VIII 无色块状晶体(丙酮), mp 175~176°C。[α]_D²⁰=-24°(c0.20, CHCl₃)。MS m/z 426 [M]⁺, 326 311, 229 228 83(100)。与异白花前胡丁素^[7]进行 TLC 对照 R_f值和显色情况一致, 确定为异白花前胡丁素(Anomalin)。

化合物 IX 浅黄色玻璃状物, [α]_D²⁰=-32°(c0.27, CHCl₃)。MS m/z 386[M]⁺, 326 311, 287, 229 83(100)。¹H-NMR(CDCl₃) δ 7.66(1H, d, J=9.6 Hz H-4), 7.39(1H, d, J=8.3 Hz H-5), 6.83(1H, d, J=8.3 Hz H-6), 6.56(1H, d, J=5.7 Hz H-4'), 6.20(1H, d, J=9.6 Hz H-3), 6.06(1H, br. q, J=6.8 Hz H-3''), 5.31(1H, d, J=5.7 Hz H-3''), 2.10(3H, s OCH₃), 1.98(3H, br. d, J=6.8 Hz CH₃-3''), 1.89(3H, br. s CH₃-2''), 1.46[6H, br. s, gem(CH₃)₂-2'']。以上数据与文献^[6]报道的 pteyxin 非常类似, 但 TLC 对照及旋光有区别, 经 HPLC(2D NMR)分析, 乙酰氨基的羰基和 H-4'相关, 当归酰氨基的羰基和 H-3'相关, 由此明确香豆素角型二氢吡喃环是 3'当归酰氨基、4'乙酰氨基取代, 故确定为 Isopenteixin。

化合物 X: 无色簇状晶体(丙酮), mp 169~170°C。MS m/z 194[M]⁺(100), 179 87。与阿魏酸^[4]进行 TLC 对照 R_f值和显色情况一致, 确定为阿魏酸(Ferulic acid)。

化合物 XI 浅黄色油状物, 置空气中逐渐变红色。MS m/z 260[M]⁺, 243 227 157, 129 83(100)。¹H-NMR(CDCl₃) δ 0.89(3H, t, J=6.7 Hz H-17), 1.34(10H, br. s H-12~16), 2.10(2H, m, H-11), 4.90(1H, br. d, J=5.7 Hz H-3), 5.19(1H, br. d, J=8.0 Hz H-8), 5.23(1H, br. d, J=10.3 Hz H-1a), 5.43(1H, br. d, J=17.1 Hz H-1b), 5.56

(1H, br. d, J=11.0, 7.5 Hz H-10), 5.60(1H, br. dd, J=11.0, 8.0 Hz H-9), 5.93(1H, ddd, J=17.1, 10.3, 5.7 Hz H-2)。以上数据与文献^[8]报道一致, 确定为 Falcarindiol。

化合物 XII 白色颗粒(丙酮), mp 69~70°C。MS m/z 284[M]⁺, 241, 185 129 73 60 43(100)。与硬脂酸进行 TLC 对照 R_f值和显色情况一致, 确定为硬脂酸(Stearic acid)。

化合物 XIII 白色针晶(甲醇), mp 138~140°C。与 β-谷甾醇标准品进行 TLC 对照 R_f值和显色现象一致, 确定为 β-谷甾醇(β-Sitosterol)。

化合物 XIV: 白色粉末(甲醇), mp 294~297°C。与胡萝卜苷标准品进行 TLC 对照 R_f值和显色现象一致, 确定为胡萝卜苷(Daucosterol)。

化合物 XV 白色针晶(甲醇), mp 165°C。和 D-甘露醇标准品进行 TLC 对照 R_f值和显色现象一致, 确定为 D-甘露醇(D-Mannitol)。

参 考 文 献

- [1] 梁晓天主编. 常用中药基础研究(第二卷). 北京: 科学出版社, 2004 358-381.
- [2] 饶高雄, 刘启新, 戴振杰, 等. 中药前胡的本草考证和现代品种论述. 云南中医学院院报, 1995, 18(1): 1-6.
- [3] 饶高雄, 吴帆, 刘启新, 等. 云南药用前胡品种调查. 中药材, 1996, 19(4): 177-179.
- [4] 饶高雄, 孙汉董, 林中文, 等. 中药云前胡的化学成分研究. 药学学报, 1991, 26(1): 30-36.
- [5] Turriva M., Bonomo S., Scora R. W.. Isolation of M exoticin from *Severinia buxifolia*. Plants Medica 1979, 37: 379-380.
- [6] 饶高雄, 钮芳娣, 孙汉董. 中甸前胡的化学成分研究. 云南植物研究, 1990, 12(4): 434-438.
- [7] 戴万生, 饶高雄, 刘启新, 等. 大理云前胡的化学成分. 云南中医学院学报, 1995, 18(2): 1-4.
- [8] 饶高雄, 林中文, 孙汉董. 俯卧前胡的化学成分. 云南植物研究, 1990, 12(3): 335-339.

(2008-01-09 收稿)

《中药材》杂志为国内外权威的中药科技学术期刊, 欢迎投稿!