

10-12

1895/3

一九九六年九月

天然产物研究与开发
NATURAL PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT

Vol. 8 No. 3

马山前胡的香豆素*

饶高雄 王兴文 宋红燕

(云南中医学院中药系 昆明 650011)

刘启新

(江苏植物研究所 南京 210014)

孙汉董

(中科院昆明植物研究所 昆明 650201)

Q949.763.3

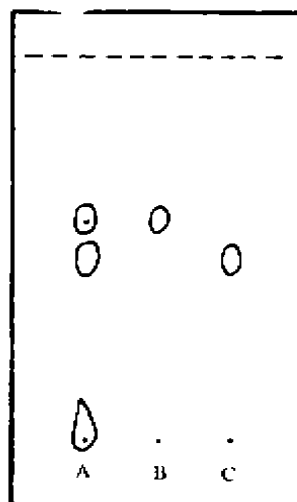
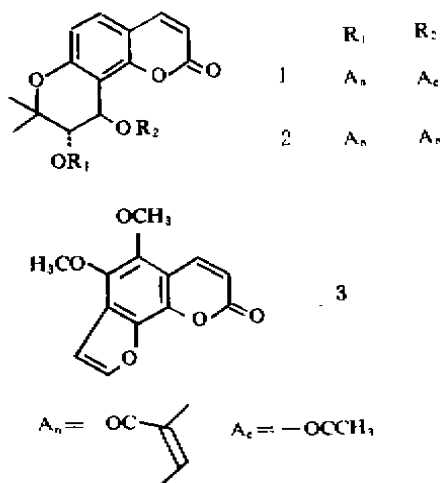
A 摘要 从马山前胡(*Peucedanum mashanense* Shan et Sheh)中分离得到4个化合物,鉴定为香豆素化合物白花前胡丙素[(+)-pareruptorin A],白花前胡丁素[(+)-anomalin],虎耳草素(pimpinellin)和β-谷甾醇(β-sitosterol).

关键词 马山前胡 香豆素

伞形科

马山前胡(*Peucedanum mashanense* Shan et Sheh)是中国伞形科前胡属一新种,也是前胡属植物中分布于华南的代表种、特有种之一,产于广西。其根及根茎在当地为民间草药,称土前胡、防风,用于感冒头痛,肌肉关节疼痛,皮肤瘙痒等。其化学成分未见报道,作为国产前胡属植物化学系统及中药前胡研究的一部分,我们研究了它的化学成分。

马山前胡根及根茎粉碎后以95%乙醇提取,醇提取物薄层层析(硅胶G)观察,斑点较少,在紫外光下主要有二个蓝紫色点。醇提取物以硅胶柱层析,得到4个化合物,分别鉴定为香豆素化



Merck 硅胶 G 硬板
展开剂为环己烷-乙酸乙酯(2:1)
薄层层析谱在紫外光下观察荧光
A, 马山前胡醇提取物
B, 白花前胡丙素
C, 白花前胡丁素

收稿日期:1995年10月9日

* 国家自然科学基金及中科院昆明植物所植物化学开放研究实验室基金资助。

合物:白花前胡丙素[(+)-pareruptorin A](1),白花前胡丁素[(+)-anomalin](2),虎耳草素(pimpinellin)(3)和 β -谷甾醇(β -sitosterol)。经薄层层析对照,醇提取物中二个主要蓝紫色荧光点分别为白花前胡丙素(1)和白花前胡丁素(2)(图1)。

马山前胡主要含角型二氢吡喃香豆素,这和我们研究过的一些同属植物是一致的^[1~2],和药用正品白花前胡比较,化学成分类似,均含角型二氢吡喃香豆素,但马山前胡中角型二氢吡喃香豆素含量很低(约0.2%),且药材性状不似前胡,所以,马山前胡不能作为中药前胡应用。

1 实验部分

1.1 实验仪器、材料和样品

熔点用 YANACO 显微熔点仪测定,温度未校正。旋光度用 WZZ-1 自动旋光仪测定,氯仿为溶剂。IR 用 PE-577 红外光谱仪测定,KBr 压片。MS 用 Finnigan-4510 质谱仪测定,EI, 70eV。¹H NMR 用 AM-400 核磁共振仪在 400MHz 测定,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标。柱层析硅胶为青岛化工厂产品。

样品采于广西马山(1992),植物标本经江苏植物所刘启新先生鉴定为马山前胡(*Peucedanum mashaense* Shan et Sheh)。

1.2 提取分离

马山前胡根及根茎 850g 粉碎后以 95% 的乙醇回流提取(1500ml×3),回收乙醇后得棕红色浸膏 76g(为生药的 8.9%)。乙醇提取物经硅胶柱层析,以环己烷-乙酸乙酯溶剂体系梯度洗脱,得到化合物 1(0.56g),2(1.12g),3(0.13g), β -谷甾醇(0.65g)。

1.3 结构鉴定

化合物 1:白色针晶(丙酮-环己烷),紫外光下显蓝紫色荧光,mp. 135 ~ 137℃. $[\alpha]_D^{25} + 34$ (c 0.12). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1740~1700, 1625, 1575, 1240~1040, 840. MS m/z(%): 386[M⁺](17), 286[M-HOAn](60)(证明 OAn 在 3'), 229(100), 83(80), 55(40). ¹H NMR δ ppm: 7.56(1H, d, J=9.5Hz, 4-H), 7.30(1H, d, J=8.4Hz, 5-H), 6.75(1H, d, J=8.4Hz, 6-H), 6.57(1H, d, J=5.0Hz, 4'-H), 6.20(1H, d, J=9.5Hz, 3-H), 6.00(1H, br. q, J=7.0Hz, OAn-CH₃), 5.22(1H, d, J=5.0Hz, 3'-H), 2.14(3H, s, acetoxy-CH₃), 1.98(3H, br. d, J=7.0Hz, OAn-CH₃), 1.87(3H, br. s, OAn-CH₃), 1.44, 1.41[each 3H, s, 2'-gem(CH₃)₂]. 以上数据和文献^[3,4]报道的白花前胡丙素基本一致。

化合物 2:无色块晶(丙酮-环己烷),紫外光下显蓝紫色荧光,mp. 172 ~ 175℃. $[\alpha]_D^{25} + 31$ (c 0.43). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1740~1700, 1625, 1600, 1575, 1450, 1240~1000, 850. MS m/z(%): 426[M⁺](10), 326[M-HOAn](85), 311(40), 229(75), 83(100), 55(60). ¹H NMR δ ppm: 7.57(1H, d, J=9.5Hz, 4-H), 7.33(1H, d, J=8.4Hz, 5-H), 6.79(1H, d, J=8.5Hz, 6-H), 6.67(1H, d, J=5.0Hz, 4'-H), 6.18(1H, d, J=9.5Hz, 3-H), 6.10, 6.02(each 1H, br. q, J=6.8Hz, OAn-CH), 5.42(1H, d, J=5.0Hz, 3'-H), 1.96, 1.93(each 3H, br. d, J=6.8Hz, OAn-CH₃), 1.82, 1.79(each 3H, br. s, OAn-CH₃), 1.46, 1.44[each 3H, s, 2'-gem(CH₃)₂]. 以上数据和文献^[3,4]报道的白花前胡丁素基本一致。

化合物 3:黄绿色针晶(丙酮-环己烷),紫外光下显黄绿色荧光,mp. 115~117℃. 和虎耳草素标准品^[5]对照,IR, TLC 一致。

参 考 文 献

- 1 饶高雄等. 天然产物研究与开发, 1993, 5(2): 1
- 2 戴万生等. 云南中医学院学报, 1995, 18(2): 1
- 3 陈政雄等. 药学学报, 1979, 14(8): 486
- 4 Takata M *et al.* *Planta Medica*, 1990, 56: 307
- 5 饶高雄等. 中国中药杂志, 1993, 18(12): 736

COUMARINS OF *PEUCEDANUM MASHANENSE* SHAN ET SHEH

Rao Gaoxiong, Wang Xingwen, Song Hongyan

(Yunnan College of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650011)

Liu Qixin

(Jiangsu Institute of Botany, Nanjing 210014)

Sun Handong

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

Abstract Three known coumarins, (+)pareruptorin A (1), (+)anomalin (2), pimpinellin (3), as well as β sitosterol have been isolated from the roots and rhizomes of *Peucedanum mashanense* Shan et Sheh.

Key words *Peucedanum mashanense*, Coumarins

《中国药学杂志》1994、1995 年增刊征购启事

本刊经国家科委批准于 1994 年 8 月编辑出版了《中国药学杂志》第 29 卷增刊。该增刊发表的文章,皆为本刊于 1994 年 8 月召开的《全国医院药学新进展新技术学术交流会》经评审录用的论文,共 237 篇。这些论文反映了我国医院药学各方面的新进展和新技术应用的现状,也反映了这次会议学术交流的丰富内容。该增刊共 181 页,每本定价 30 元(含邮费)。

中国药学会于 1995 年 11 月在北京举行了第三届全国青年药学工作者学术交流会。本刊为配合会议的召开,特经国家科委批准出版了《中国药学杂志》1995 年增刊。增刊收载该会议学术论文计有:全文 33 篇,科研简报 113 篇,其它 7 篇,共 153 篇,包括中药及天然药物、药剂学、药理学、临床药学、药物分析、生物工程、药事管理等学科,多为科研、教学、药检、医院等单位的青年药学工作者在导师指导下完成的研究论文,内容丰富,水平较高,学术价值较大,可供广大药学工作者参考。每本定价 30 元(含邮费),欢迎各医药单位和广大医院药学工作者惠购。

欲购以上两本增刊,请由邮局汇款(附言购增刊),款到即寄书,汇款地址:北京东四西大街 42 号中国药学杂志编辑部收。邮码:100710。