

异叶前胡的化学成分研究^{*}

阎乾顺¹, 张 森³, 王延俊³, 肖伟烈², 饶高雄^{3△}

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

3 云南中医学院, 云南昆明 650200)

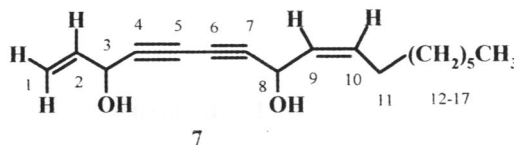
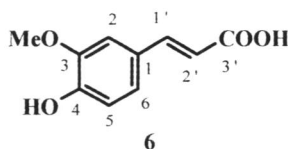
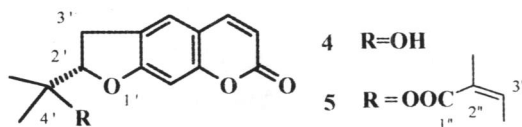
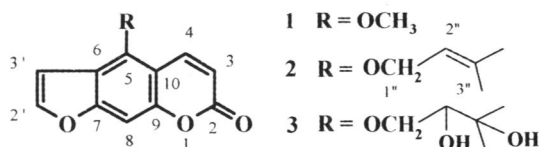
摘 要: 目的: 研究异叶前胡 *P. heterophyllum* Franch 的化学成分。方法: 用色谱方法分离所含化学成分, 经波谱分析鉴定结构。结果: 分离鉴定了佛手柑内酯 (Bergapten, 1)、异欧前胡素 (Isoimperatorin, 2)、氧化前胡素水合物 (Oxypeucedanin hydrate, 3)、异紫花前胡苷元 (Mammosin, 4)、石防风素 (Deltoidin, 5)、阿魏酸 (Ferulic acid, 6)、Falcarindiol (7)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 8) 等 8 个化合物。结论: 以上 8 个化合物均是首次从异叶前胡中得到。

关键词: 异叶前胡; 化学成分; 香豆素

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-2723(2008)02-0004-02

前胡是发散风热、化痰止咳的中药, 中国药典以白花前胡 *Peucedanum praeruptorum* Dunn 及紫花前胡 *P. decursivum* Maxim. 为正品。但由于物种地域分布等区别, 有 50 余种伞形科植物在中国、日本等作为前胡应用^[1~2]。在云南西部地区, 异叶前胡 *P. heterophyllum* Franch 的根及根茎也作前胡应用, 称旱前胡、前胡^[3]。其化学成分未见报道, 作为云南前胡类中草药化学研究工作的一部分, 我们研究了其药用部位的化学成分。

从异叶前胡根及根茎的乙醇提取物中, 利用硅胶及葡聚糖凝胶 LH-20 色谱分离得到 8 个化合物, 经光谱测试鉴定为佛手柑内酯 (Bergapten, 1)、异欧前胡素 (Isoimperatorin, 2)、氧化前胡素水合物 (Oxypeucedanin hydrate, 3)、异紫花前胡苷元 (Mammosin, 4)、石防风素 (Deltoidin, 5)、阿魏酸 (Ferulic acid, 6)、Falcarindiol (7)、 β -谷甾醇 (β -Sitosterol, 8)。



化合物 1~8 均是首次在异叶前胡中分离得到, 化合物 1~5 是香豆素类。就化学成分与药典正品相比较, 异叶前胡含有和紫花前胡类似的线型呋喃香豆素类, 但具体化合物的差别较大。香豆素类化合物是中药前胡的有效成分, 从化学成分比较的角度来看,

异叶前胡和正品前胡有较大差别, 是否可以作为前胡应用, 还需进一步结合药理学研究等确定。

1 仪器与材料

EI-MS 用 Finnigan MAT-95 质谱仪测定; NMR 用 Bruker AM-400 核磁共振仪测定, TMS 内标; 旋

^{*}基金项目: 云南省中青年学术和技术带头人培养项目资助 (饶高雄)。

收稿日期: 2008-01-04 修回日期: 2008-03-04

作者简介: 阎乾顺 (1963~), 男, 宁夏银川人, 副教授, 从事天然产物化学研究。△通讯作者: 饶高雄, Tel: 0871

- 6212194, E-mail: rao13987124569@qq.com

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, 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。异叶前胡样品采自洱源县 (2005 年 10 月), 经钱子刚教授鉴定为异叶前胡 *Peucedanum heterophyllum* Franch, 本论文研究材料为异叶前胡的根及根茎。

2 提取与分离

干燥的异叶前胡根及根茎 370g 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液减压回收溶剂得浸膏 73g。用适量硅胶拌样后以 1 000g 硅胶柱色谱分离, 用环己烷 - 乙酸乙酯 (100 ∶ 1 至 100 ∶ 50) 梯度洗脱, 适当合并为 9 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 1 (31mg)、2 (65mg)、3 (103mg)、4 (66mg)、5 (177mg)、6 (114mg)、7 (133mg)、8 (79mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶 (甲醇), Mp. 188~190℃。MS m/z 216 $[M]^+$ (100), 201, 173, 145。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.12 (1H, d, $J = 10.0\text{Hz}$, H - 4), 7.62 (1H, d, $J = 2.3\text{Hz}$, H - 2'), 7.14 (1H, s, H - 8), 7.03 (1H, d, $J = 2.3\text{Hz}$, H - 3'), 6.26 (1H, d, $J = 10.0\text{Hz}$, H - 3), 4.17 (3H, s, 5 - OCH_3)。以上数据与文献报道^[4]一致, 确定为佛手柑内酯 (Bergapten)。

化合物 2: 无色片状结晶 (丙酮), Mp. 110~111℃。MS m/z 270 $[M]^+$, 202 (100), 174, 145, 118, 89, 69。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.10 (1H, d, $J = 9.6\text{Hz}$, H - 4), 7.58 (1H, d, $J = 2.2\text{Hz}$, H - 2'), 7.18 (1H, s, H - 8), 7.07 (1H, d, $J = 2.3\text{Hz}$, H - 3'), 6.27 (1H, d, $J = 9.6\text{Hz}$, H - 3), 5.60 (H, br t, $J = 7.0\text{Hz}$, H - 2''), 5.01 (2H, br d, $J = 7.0\text{Hz}$, H - 1''), 1.80、1.72 [各 3H, br s, gem (CH_3)₂ - 3'']。以上数据与文献报道^[5]一致, 确定为异欧前胡素 (Isomperatorin)。

化合物 3: 浅黄色针晶 (丙酮), Mp. 130~132℃。MS m/z 304 $[M]^+$, 289, 264, 256, 228, 202 (100), 185, 129, 97, 83。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.13 (1H, d, $J = 9.6\text{Hz}$, H - 4), 7.60 (1H, d, $J = 2.4\text{Hz}$, H - 2'), 7.17 (1H, s, H - 8), 7.00 (1H, d, $J = 2.4\text{Hz}$, H - 3'), 6.25 (1H, d, $J =$

9.6Hz, H - 3), 4.51 (1H, dd, $J = 10.6$ 、 3.2Hz , H - 1'' - a), 4.39 (1H, dd, $J = 10.6$ 、 7.6Hz , H - 1'' - b), 4.04 (1H, dd, $J = 7.6$ 、 3.2Hz , H - 2''), 1.40、1.34 [各 3H, br s, gem (CH_3)₂ - 3'']。以上数据与文献报道^[5]一致, 确定为氧化前胡素水合物 (Oxypeucedanin hydrate)。

化合物 4: 无色针晶 (丙酮), Mp. 186~188℃。 $[\alpha]_D^{20} = + 17^\circ$ (c 0.12, CHCl_3)。MS m/z 246 $[M]^+$, 187 (100), 59。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{Py} - d_5$) δ : 7.65 (1H, d, $J = 9.6\text{Hz}$, H - 4), 7.15 (1H, s, H - 5), 6.77 (1H, s, H - 8), 6.30 (1H, $J = 9.4\text{Hz}$, 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 (CH_3)₂ - 4']。以上数据与文献报道^[4]一致, 确定为异紫花前胡苷元 (Mamesin)。

化合物 5: 无色块状晶体 (丙酮), Mp. 105~106℃, $[\alpha]_D^{20} = - 31^\circ$ (c 0.21, CHCl_3)。MS m/z 328 $[M]^+$, 228, 213 (100), 83, 55。与石防风素^[4]进行 TLC 对照 Rf 值和显色情况一致, 确定为石防风素 (Deltoin)。

化合物 6: 无色簇状晶体 (丙酮), Mp. 169~170℃。MS m/z 194 $[M]^+$ (100), 179, 87。与阿魏酸^[4]进行 TLC 对照 Rf 值和显色情况一致, 确定为阿魏酸 (Ferulic acid)。

化合物 7: 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)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.89 (3H, t, $J = 6.7\text{Hz}$, H - 17), 1.34 (10H, br s, H - 12~16), 2.10 (2H, m, H - 11), 4.90 (1H, br d, $J = 5.7\text{Hz}$, H - 3), 5.19 (1H, br d, $J = 8.0\text{Hz}$, H - 8), 5.23 (1H, br d, $J = 10.3\text{Hz}$, H - 1a), 5.43 (1H, br d, $J = 17.1\text{Hz}$, H - 1b), 5.56 (1H, br dt, $J = 11.0$ 、 7.5Hz , H - 10), 5.60 (1H, br dd, $J = 11.0$ 、 8.0Hz , H - 9), 5.93 (1H, ddd, $J = 17.1$ 、 10.3 、 5.7Hz , H - 2)。以上数据与文献报道^[6]一致, 确定为 Falcarindiol。

化合物 8: 白色针晶 (甲醇), Mp. 138~140℃。与 β -谷甾醇标准品进行 TLC 对照 Rf 值和显色现象一致, 确定为 β -谷甾醇 (β -Sitosterol)。

参考文献

[1] 梁晓天. 常用中药基础研究 (第 2 卷) [M]. 北京:

(下转第 14 页)

生不同的病理改变。临床也会根据其病变特点进行诊断 (傣医称之为辨地域病)、治疗。如久居于山区丛林之中。空气偏寒冷, 火不足, 可致四塔失调而产生疾病, 其中多见风 (气) 过盛、火不足为病理改变特点, 故易患拢梅兰申 (风寒湿病)、拢贺接 (头风痛)、或拢旧 (肢体痉挛) 等风寒之病, 治疗大多数宜用涩味药, 微苦药来调节风 (气) 和水塔。另外, 傣医的天文诊断也是这一方面颇具特色的应用。

总之, 傣医生命观认为人与自然界是统一的整体, 人体的生命活动、四塔变化与自然界四时气候、地理环境之间保持动态平衡, 人体只有与之相

适应, 才能保障正常的生理功能活动, 否则就会产生病理变化。这种时空特性的认识是傣医天人合一思想的体现, 是傣族人民在长期与自然界相处中, 通过实践和智慧总结出来的, 是傣族古代天文气象学知识在医学领域的应用。它在傣医生命观理论中具有重要地位, 并对临床诊疗具有巨大的指导作用。因此, 对它的研究不仅是对时间医学的补充, 更是对傣医学理论的完善和提升。

[参考文献]

- [1] 伍琼华. 傣族医药与文化 [J]. 云南民族学院学报, 2001, 18 (6): 53

(编辑: 左媛媛)

The Space - time Characteristic of Traditional Dai Medicine Life View

ZHOU Hong - li, CHEN Pu, MA Jun, ZHENG Jin[△]

(Yunnan University of TCM, Kunming Yunnan 650200, China)

ABSTRACT: The space - time characteristic of traditional Dai medicine life view stems from the relevant adaptation of man and nature, which describes human life activities and physiological changing with age, season, and geography, etc. This thought is widely applied in such fields as pathological elaboration, clinical diagnosis, treatment, and prevention. This is, some extent, the further consummation and development of traditional Dai medicine.

KEY WORDS: Traditional Dai Medicine Life View; Space - time Characteristic; Applying

(上接第 5 页)

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 [J]. 云南中医学院学报, 1995, 18 (1): 1 - 6
- [3] 饶高雄, 吴帆, 新启新, 等. 云南药用前胡品种调查 [J]. 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 [J]. 药学学报, 1991, 26 (1): 30 - 36
- [5] 梁波, 徐李珍, 邹忠梅, 等. 川白芷化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36 (8): 1132 - 1135
- [6] 饶高雄, 林中文, 孙汉董. 俯卧前胡的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1990, 12 (3): 335 - 339.

(编辑: 岳胜难)

Studies on Chemical Constituents of *Peucedanum heterophyllum* Franch

YAN Qian - shun¹, ZHANG Sen³, WANG Yan - jun³, XIAO Wei - lie², RAO Gao - xiong³

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

ABSTRACT: Objective: To study the chemical constituents of the radix and rhizome of *Peucedanum heterophyllum* Franch. Methods: The chemical constituents have been separated with manifold chromatography methods, and their structures were determined by spectral analysis. Results: Eight compounds were isolated and identified as Bergapten (1), Isoimperatorin (2), Oxypeucedanin hydrate (3), Mamesin (4), Deltoin (5), Ferulic acid (6), Falcariindiol (7), β - sitosterol (8). Conclusion: All these compounds were isolated from *Peucedanum heterophyllum* Franch. for the first time.

KEY WORDS: *Peucedanum heterophyllum* Franch; Chemical Constituents; Coumarins