

云前胡的萜类成分研究

饶高雄^{1*}, 黄浩², 孙汉董³

(1. 云南中医学院中药系, 昆明 650200; 2. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032;

3. 中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

摘要: 从云前胡(*Peucedanum rubricaulle* Sheh et Shan)的乙醇提取物中首次分离并鉴定了4个萜类化合物, 分别为 sinodielides A(1)、B(2), 积雪草酸(asiatic acid, 3)和乌苏酸(ursolic acid, 4)。

关键词: 云前胡; 化学成分; 萜类

中图分类号: R284; Q946.91

文献标识码: A

Terpenoids from *Peucedanum rubricaulle*

RAO Gao-xiong^{1*}, HUANG Hao², SUN Han-dong³

(1. Yunnan College of TCM, Kunming 650200, China; 2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, CAS,

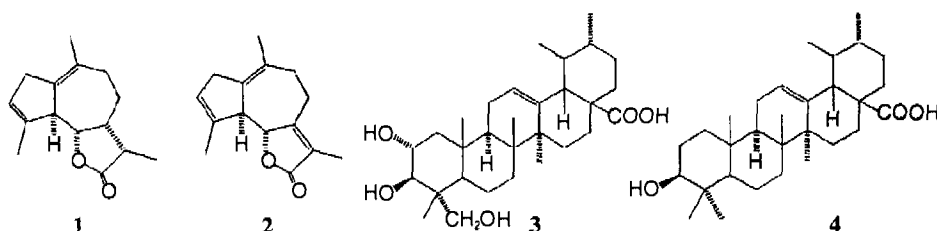
Shanghai 200032, China; 3. Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650204, China)

Abstract: Four terpenoid compounds were isolated from the roots of *Peucedanum rubricaulle* for the first time. On the basis of spectroscopic methods and X-ray analysis, they were determined as sinodielides A (1), B (2), asiatic acid (3) and ursolic acid (4).

Key words: *Peucedanum rubricaulle*; chemical constituents; terpenoids

云前胡(*Peucedanum rubricaulle* Sheh et Shan)是广泛分布于中国西南地区的伞形科植物, 其根及根茎在云南、四川用作中药前胡的地方品种, 具有发散风热、化痰止咳的功效, 用于风热感冒、支气管炎等症。在我们对中药前胡的系列化学研究工作中, 曾从四川凉山和云南大理产的云前胡药材中分离得到一系

列的香豆素类成分^[1,2], 在对大理产云前胡样品分离香豆素成分后残余浸膏的进一步研究中, 我们首次得到了4个萜类成分, 分别为倍半萜化合物 sinodielides A(1)、B(2), 三萜化合物积雪草酸(asiatic acid, 3)、乌苏酸(ursolic acid, 4)。



云前胡在分类上属前胡族(*Peucedaneae*)前胡属(*Peucedanum*), 前胡属植物化学成分一般以各种类型的香豆素类为主, 少数香豆素在7位氧上连有一单萜或倍半萜支链, 但以游离形式得到单萜或倍半萜, 尚未见报道, 本文报道的愈创木内酯成分 sinodielide A、B(1、2)是首次在前胡属植物中分离得到的倍半萜成分。三萜类成分主要分布于阿米芹族(*Ammineae*)的柴胡属(*Bupleurum*), 但曾有会议论文

报道从前胡属植物白花前胡(*Peucedanum pareurptorum*)中分离出皂苷 pd-saponins I ~ V^[3], 但并未明确结构, 也未见后续的详细报道, 本文报道的积雪草酸(3)和乌苏酸(4)是首次在前胡族植物中明确得到的三萜成分, 其结构类型和柴胡属植物所含三萜类似。这些微量萜类成分的发现, 将有益于对伞形科植物化学成分、系统发育与演化关系的认识与探讨。

1 实验部分

1.1 实验仪器

熔点用 Yanaco 显微熔点仪测定, 温度未校正。

收稿日期: 2004-12-23 接受日期: 2005-01-28

基金项目: 云南省中青年学术和技术带头人培养基金项目

* 通讯作者 Tel: 86-871-6212194; E-mail: raowufam@sohu.com

旋光用 JASCO-400X 旋光仪测定。IR 用 Perkin-Elmer 983 红外光谱仪测定, KBr 压片。 ^1H 、 ^{13}C NMR 和 2D NMR 用 Gemini-300 或 Bruker DRX-500 核磁共振波谱仪测定, TMS 内标。EIMS 用 HP5989A 或 Finnigan MAT-95 质谱仪测定。单晶 X 射线衍射用 Rigaku AFC7R 衍射仪测定。

1.2 提取分离

云南胡药材样品采于云南大理, 其植物来源鉴定, 提取和香豆素类成分的分离、分析等情况, 参见我们以前的研究报道^[2]。其分离香豆素类成分后的残余物多份, 以硅胶 G 薄层色谱检查, 薄层色谱喷雾 10% 硫酸乙醇溶液后烘烤显色, 将薄层色谱显示红色及紫红色斑点比较明显的部分合并, 减压浓缩, 得棕红色浸膏 17 g。

浸膏用丙酮溶解、硅藻土吸附拌样, 以硅胶 H 低压柱色谱分离, 环己烷-乙酸乙酯溶剂系统梯度洗脱(100:0~100:40), 流份经薄层色谱检查后适当合并, 保留 9 个红色或紫红色斑点较为明显的流份, 其余的流份弃去。这 9 个流份再分别经硅胶 H 低压柱色谱分离, 以二氯甲烷-丙酮溶剂系统梯度洗脱(100:0~100:10), 从流份 2、3、5、8 中分别得到斑点较为单一的部分 Fr.-1~Fr.-4。Fr.-1~Fr.-4 再分别以 Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 用丙酮洗脱, 得到化合物 1(26 mg)、2(70 mg)、4(17 mg)、3(11 mg)。

2 结构鉴定

Sinodiellide A (1) 无色针晶(EtOAc), mp. 98~100 °C, $[\alpha]_D^{25}$ -18.8°(c 0.35, MeOH), $[\alpha]_D^{25}$ -40.1°(c 0.42, CHCl₃)。IR (KBr) $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1760, 1650, 1352, 1190, 1026, 958。EI-MS m/z (%): 232(M^+ , 47), 159(100), 143(31), 133(30), 120(51), 105(60); HREIMS m/z : 232.1471(M^+ , calcd 232.1463, C₁₅H₂₀O₂)。其 $[\alpha]_D^{25}$ -40.1°(c 0.42, CHCl₃) 和文献^[4]报道 $[\alpha]_D^{25}$ -42.3°(c 0.51, CHCl₃) 相近, ^1H 、 ^{13}C NMR (CDCl₃) 数据和文献^[4]报道的数据一致。由于此化合物在 7 位为 α 取代, 是比较少见的愈创木内酯取代类型, 为确证其结构, 我们进行了 2D NMR 测试和单晶 X-射线衍射分析(晶体主要参数: 空间群 P2₁2₁2₁, $a = 7.903(6)$ Å, $b = 33.732(4)$ Å, $c = 4.795(4)$ Å, $Z = 4$, $D_x = 1.21$ g/cm³, $F(000) = 504$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.8$ cm⁻¹), 结果符合

sinodiellide A 结构。

Sinodiellide B (2) 无色针晶(EtOAc), mp. 83~85 °C, $[\alpha]_D^{25}$ -4.2°(c 0.43, MeOH), $[\alpha]_D^{25}$ -14.5°(c 0.34, CHCl₃)。IR (KBr) $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1743, 1671, 1317, 1095, 1024, 998。EI-MS m/z (%): 230(M^+ , 51), 215(19), 120(91), 105(100); HREIMS m/z : 230.1323(M^+ , calcd 230.1307, C₁₅H₁₈O₂)。其 $[\alpha]_D^{25}$ -14.5°(c 0.34, CHCl₃) 和文献^[4]报道 $[\alpha]_D^{25}$ -16.1°(c 0.51, CHCl₃) 相近, ^1H 、 ^{13}C NMR (CDCl₃) 数据和文献^[4]报道的数据一致。

积雪草酸 (3) 白色粉末(甲醇), mp. 236~239 °C。IR (KBr) $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3422, 2926, 2873, 1696, 1452, 1390, 1380, 1230, 1050, 960。EI-MS m/z (%): 488(M^+ , 3), 248(100)。其 ^1H 、 ^{13}C NMR (C₅D₅N) 数据和文献报道的数据一致^[5]。

乌苏酸 (4) 白色粉末(甲醇), mp. > 280 °C。IR (KBr) $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3440, 2938, 1692, 1455, 1388, 1378, 1229, 1049, 962。EI-MS m/z (%): 456(M^+ , 4), 248(100)。其 ^1H 、 ^{13}C NMR (C₅D₅N) 数据和文献报道的数据一致^[6], 和乌苏酸对照品(国家药品生物制品检定所, 编号 0709-9803)共 TLC, 斑点 R_f 值相同。

参考文献

- 1 Rao GX (饶高雄), Sun HD (孙汉董), Lin ZW (林中文), et al. Studies on the chemical constituents of the traditional Chinese medicine "Yun Qian-Hu" (*Peucedanum rubricaulis* Shan et Shch). *Acta Pharm Sin* (药学报), 1991, 26(1): 30-36.
- 2 Dai WS (戴万生), Rao GX (饶高雄), Liu QX (刘启新), et al. Chemical constituents of *Peucedanum rubricaulis*. *J Yunnan Coll Tradit Chin Med* (云南中医学院学报), 1995, 18(2): 1-4.
- 3 高田正光, 奥山微, 柴田承二. 前胡成分の研究 その10-白花前胡のクマリン配糖体につらて. 日本药学会第 106 次年会讲演要旨集, 1986. 2011-2012.
- 4 Wang NH, Taniguchi M, Tsuji D, et al. Four guaianolides from *Sinodielsia yunnanensis*. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51: 68-70.
- 5 He MF (何明芳), Meng ZM (孟正木), Wo LQ (沃联群). Studies on constituents of *Centella asiatica*. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2000, 31: 91-93.
- 6 Zhao H (赵恒), Wang BZ (王宝珍), Ma BR (马冰如), et al. The chemical constituents of the stem of *Actinidia arguta*. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 1994, 29: 523-524.