

# 泰山前胡根的化学成分

吴献礼 孔令义 闵知大

(中国药科大学天然药物化学教研室, 南京 210038)

**摘要:** 从伞形科前胡属植物泰山前胡(*Peucedanum wawrii* (Wolff) Su)的根中分离得到8个化合物,通过理化常数和波谱学方法确定其结构,分别是: Pd-1b(V), peucedanocoumarin II(VI)、中甸前胡素(d-laserpitin VII)、佛手柑内酯(bergapten IV)、甘露醇(d-mannitol I)、二十六烷酸(hexacosanoic acid III)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol II)和胡萝卜甙(daucosterol VIII)。以上化合物均首次从该种植物中得到。

**关键词:** 泰山前胡;根;化学成分;香豆素

**中图分类号:** Q949.763.3;R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2000)02-0006-03

**The chemical constituents of *Peucedanum wawrii* (Wolff) Su root** WU Xian-li, KONG Ling-yi, MIN Zhi-da (Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038), *J. Plant Resour. & Environ.* 2000, 9(2): 6~8

**Abstract:** Eight compounds were isolated from the root of *Peucedanum wawrii* (Wolff) Su By means of physico-chemical data and spectra analysis (UV, IR,  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ NMR), their structures were elucidated as Pd-1b (V), peucedanocoumarin II (VI), d-laserpitin (VII), bergapten (IV), d-mannitol (I), hexacosanoic acid (III),  $\beta$ -sitosterol (II) and daucosterol (VIII). These compounds were found in this species for the first time.

**Key words:** *Peucedanum wawrii* (Wolff) Su; root; chemical constituents; coumarin

泰山前胡(*Peucedanum wawrii* (Wolff) Su)为伞形科(Umbelliferae)前胡属(*Peucedanum* L.)植物,别名狗头前胡,分布于山东、江苏、安徽等省。山东有的地区用根作“前胡”入药<sup>[1]</sup>。

泰山前胡的化学成分研究报道较少,目前仅叶锦生等从其根中分离得到两个单体化合物,分别是白花前胡E素(3'-angeloyl-4'-isovaleryl-cis-khellactone)和白花前胡F素(3'-angeloyl-4'-hydroxyl-trans-khellactone)<sup>[2]</sup>。另外,刘训红等对泰山前胡与药典收载的前胡品种(白花前胡和紫花前胡)进行了香豆素和挥发油成分的比较,结果表明两者成分比较一致<sup>[3,4]</sup>。

为了进一步探讨泰山前胡作为前胡代用品的可能性,并寻找新的活性成分,作者对泰山前胡药用部位根的化学成分进行了系统研究,从中分离得到8个化合物,通过理化分析和波谱学方法确定了其结构,其中4个为香豆素类化合物,分别是: Pd-1b(V)、peucedanocoumarin II(VI)、中甸前胡素(d-laserpitin VII)和佛手柑内酯(bergapten IV);其他4个化合物为:甘露醇(d-mannitol)(I)、二十六烷酸

(hexacosanoic acid)(III)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)(II)和胡萝卜甙(daucosterol)(VIII)。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

泰山前胡根于1998年7~10月采自南京江浦老山,由江苏省·中国科学院植物研究所余孟兰研究员鉴定。熔点用X4型双目镜显微熔点测定仪(温度未校正);红外用Nicolet Impact-400型红外光谱测定仪(KBr压片);紫外用Shimadzu UV-2501PC型紫外分光光度仪测定;核磁共振波谱用BRUKER ACF-300核磁共振波谱仪(TMS内标)测定;质谱用Finnigan FTBS-2000测定;旋光用Perkin-Elmer 241Me旋光测定仪测定。所用试剂均为分析纯,由南京化学试剂厂和上海化学试剂总厂提供。柱层析及薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品。

收稿日期:2000-01-20

作者简介:吴献礼,男,1969年3月生,江苏南京人,博士研究生,主要从事天然产物活性成分、植物化学分类学和中药学研究。

## 1.2 提取分离

泰山前胡干燥根 1.03 kg 打成粗粉,以 95% 工业乙醇提取 4 次,提取液合并减压浓缩,浓缩后得到的稀浸膏加适量水,分别用石油醚和乙酸乙酯萃取。萃取后剩余的水层放置至有结晶析出,以乙醇重结晶得到化合物 I (1.2 g);石油醚部分经反复柱层析得到 7 个化合物: II (27 mg), III (13 mg), IV (29 mg), V (20 mg), VI (31 mg), VII (15 mg), VIII (19 mg)。

## 1.3 结构鉴定

化合物 V (石油醚-乙酸乙酯) 白色方晶, mp: 208~211°C, 紫外光下显亮兰色荧光,  $[\alpha]_D^{20} + 23.2^\circ$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>)。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 267.8, 301.8, 335.2, 348.2。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1740~1702 (C=O), 1642, 1622 (C=O), 1600, 1560, 1488 (aromatic ring)。<sup>1</sup>HNMR 谱说明该化合物具有凯林内酯母核,但二氢吡喃环中 H-4' 信号消失,其<sup>13</sup>CNMR 谱出现 184.4 ppm 的羰基信号,且 C-2', C-3' 和 C-7 的化学位移值均向低场位移,提示 C-4' 为羰基碳。<sup>1</sup>HNMR 谱中的  $\delta$ : 1.97 (3H, m), 2.04 (3H, m) 和 6.23 (1H, m) 示有当归酰基存在,且只能连在 C-3' 上。其<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>) 谱和<sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>) 谱见表 1 和表 2。将该化合物理化常数和波谱数据与文献[5]比较,可知该化合物为 Pd-1b [(4), (+) 3'-angeloyloxy-4'-keto-3', 4'-dihydroseselin]。

化合物 VI (石油醚-乙酸乙酯) 白色蜡状物, mp: 133.5~135°C, 紫外光下显兰色荧光,  $[\alpha]_D^{20} + 5.6^\circ$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>)。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1736 (C=O), 1717 (C=O), 1623, 1607, 1489, 1230。<sup>1</sup>HNMR 谱说明该化合物具有凯林内酯母核,且有当归酰基和乙酰基存在。其<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>) 谱和<sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>) 谱见表 1 和表 2。将该化合物理化常数和波谱数据与文献[6]比较,可知该化合物为 peucedanocoumarin II [3'(S)-acetoxy-4'(R)-angeloyloxy-3', 4'-dihydroseselin]。

化合物 VII (石油醚-乙酸乙酯) 白色片晶, mp: 135~136°C。紫外光下显兰色荧光,  $[\alpha]_D^{20} - 43.7^\circ$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>)。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1745 (C=O), 1711 (C=O), 1612, 1487, 1160。<sup>1</sup>HNMR 谱说明该化合物具有凯林内酯母核, C-3' 和 C-4' 分别连羟

表 1 化合物 V~VII 的氢谱数据 ( $\delta$ , J = Hz, CDCl<sub>3</sub>)

Table 1 <sup>1</sup>HNMR spectral data of compounds V~VII ( $\delta$ , J = Hz, CDCl<sub>3</sub>)

Position	V	VI	VII
Khellactone			
H-3	6.32(d, J=9.4)	6.25(d, J=9.5)	6.23(d, J=9.5)
H-4	7.61(d, J=9.4)	7.61(d, J=9.5)	7.78(d, J=9.5)
H-5	7.56(d, J=8.7)	7.37(d, J=8.5)	7.31(d, J=8.6)
H-6	6.87(d, J=8.7)	6.81(d, J=8.5)	6.76(d, J=8.6)
H-3'	5.67(s)	5.35(d, J=3.6)	4.11(d, J=4.8)
H-4'		6.30(d, J=3.6)	6.49(d, J=4.8)
gem-(Me) <sub>2</sub>	1.59(s)	1.44(s)	1.49(s)
	1.42(s)	1.39(s)	1.45(s)
R <sub>1</sub>			
—OCH <sub>3</sub>		2.10(s)	
R <sub>2</sub>			
=CH—	6.15~6.23(m)	6.01~6.09(m)	6.02~6.12(m)
=CH—CH <sub>3</sub>	2.04(br, d)	2.02(br, d)	2.01(s)
—CH <sub>3</sub>	1.97(s)	1.88(s)	1.90(s)

表 2 化合物 V~VII 的碳谱数据 ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>)

Table 2 <sup>13</sup>CNMR spectral data of compounds V~VII ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>)

Position	V	VI	VII
Khellactone			
C-2	159.43	160.11	161.34
C-3	114.17	113.21	112.20
C-4	142.82	144.01	143.62
C-5	134.26	128.97	129.20
C-6	114.89	114.55	114.48
C-7	161.90	156.87	157.39
C-8	108.21	106.02	107.79
C-9	153.63	154.22	154.75
C-10	112.87	112.34	112.62
C-2'	82.41	77.10	77.80
C-3'	76.55	70.90	73.37
C-4'	184.46	63.71	68.71
gem-(Me) <sub>2</sub>	26.23	23.01	25.75
	20.49	22.98	20.12
R <sub>1</sub>			
C=O		170.25	
—OCOCH <sub>3</sub>		21.41	
R <sub>2</sub>			
C=O	166.07	166.38	166.57
=CH—	127.58	127.19	127.45
=C—	140.03	138.57	138.73
=CH—CH <sub>3</sub>	19.67	20.29	19.46
—CH <sub>3</sub>	15.92	16.12	16.82

基和当归酰基。其<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>) 谱和<sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>) 谱见表 1 和表 2。将该化合物理化常数和波谱数据与文献[7]比较,可知该化合物为中甸前胡素 d-laserpitin [3'(S)-hydroxy-4'(S)-angeloyloxy-3',

4'-dihydroseselin]。

化合物Ⅳ(石油醚-乙酸乙酯) 无色块晶, mp: 192~193℃, 紫外光下显浅亮兰色荧光。<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.27 (1H, d, J=9.8 Hz, H-3), 8.16 (1H, d, J=9.8 Hz, H-4), 7.15 (1H, s, 8-H), 7.56 (1H, d, J=2.4 Hz, H-2'), 7.05 (1H, d, J=2.4 Hz, H-3'), 4.38 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 161.01 (C-2), 112.58 (C-3), 139.29 (C-4), 149.57(C-5), 112.58(C-6), 158.70(C-7), 93.88(C-8), 153.11(C-9), 105.04(C-10), 144.79 (C-2'), 105.07(C-3'), 60.10 (-OCH<sub>3</sub>)。该化合物理化常数和波谱数据与文献[8,9]一致,故确定化合物Ⅳ为佛手柑内酯(bergapten)。

化合物Ⅰ(乙醇) 无色方晶, mp: 161~162℃。其 IR、<sup>1</sup>HNMR 和<sup>13</sup>CNMR 与甘露醇(d-mannitol) 标准品完全一致,二者混合熔点不下降,故化合物Ⅰ为甘露醇(d-mannitol)。

化合物Ⅲ(石油醚-乙酸乙酯) 白色片状固体, mp: 87~88℃, 点样于滤纸上, 喷溴酚蓝显色剂, 在蓝背景下显黄色斑点, 提示该化合物可能是脂肪酸。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)δ: 10.8(1H, s), 2.41(2H, t), 1.66(2H, m), 1.22~1.32(nH, m), 0.89(3H, t), 呈饱和长链脂肪酸特征, 结合 EI-MS 给出的分子离子峰 496 (M<sup>+</sup>), 可知化合物Ⅲ为二十六烷酸(hexacosanoic acid)。

化合物Ⅱ(石油醚-乙酸乙酯) 白色晶体, mp: 137~138℃, IR 与 β-谷甾醇标准图谱一致, 将其与 β-谷甾醇标准品在 TLC 上对照, 可知二者 R<sub>f</sub> 值一样, 显色和层析行为也一致, 二者混合熔点不下降,

故可确证化合物Ⅱ为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物Ⅷ(氯仿-甲醇) 熔点 282~284℃, Liebermann-Burchard 反应阳性, IR 与胡萝卜甙标准图谱一致, 将其与胡萝卜甙标准品在 TLC 上对照, 可知二者显色和层析行为一致, 混合熔点不下降, 故可确证化合物Ⅷ为胡萝卜甙(daucosterol)。

#### 参考文献

- [1] 吴征镒, 周太炎, 肖培根. 新华本草纲要(第一册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988. 372~373.
- [2] 叶锦生, 张涵庆, 袁昌齐. 泰山前胡化学成分的研究[J]. 植物学报, 1989, 31(9): 735~736.
- [3] 刘训红, 王玉玺, 陈邦元. 泰山前胡与前胡化学成分的比较研究[J]. 中草药, 1989, 20(1): 6~8.
- [4] 王玉玺, 刘训红, 杨巷菁. 泰山前胡与前胡挥发油化学成分的比较研究[J]. 中草药, 1992, 23(6): 329, 323.
- [5] Okuyama T, Shibata S. Studies on coumarins of Chinese drug "Qian-Hu"[J]. Planta Medica, 1981, 42(1): 89~96.
- [6] Takata M, Shibata S, Okuyama T. Structures of angular pyranocoumarins of Bai-Hua Qian-Hu, the root of *Peucedanum praeruptorum* [J]. Planta Medica, 1990, 56(3): 307~311.
- [7] 饶高雄, 钮芳娣, 孙汉董. 中甸前胡的化学成分研究[J]. 云南植物研究, 1990, 12(4): 434~438.
- [8] Sasaki H, Taguchi H, Endo T, et al. The constituents of *Glehnia littoralis* Fr. Schmidt et Miq. Structure of a new coumarin glycoside, ostheno-7-O-β-gentiobioside [J]. Chem Pharm Bull, 1980, 28(6): 1847~1852.
- [9] Elgamal M H A, Elewa N H, Elkhrisy E A M, et al. <sup>13</sup>C NMR chemical shifts and carbon - proton coupling constants of some furocoumarins and furochromones [J]. Phytochemistry, 1979, 18 (1): 139~143.

(责任编辑: 惠 红)