

中药前胡核磁共振氢谱法鉴定*

吴美玉

叶锦生 刘启新

(江苏省化工研究所, 南京 210024)

(江苏省植物研究所, 南京 210014)
(中国科学院)

摘要 使用 $^1\text{H-NMR}$ 法对19种前胡(*Peucedanum* L.)乙醚提取物进行了测试和解析,其中9种前胡的化学成分未见报道。根据主要化学成分香豆素的类型,将含角型二氢吡喃香豆素的10种前胡归入白花前胡类;含线型二氢吡喃香豆素或线型二氢呋喃香豆素的8种前胡归为紫花前胡类。研究表明, $^1\text{H-NMR}$ 法是鉴别中药前胡的快速、简便而可靠的检测方法。

关键词 前胡;香豆素;核磁共振氢谱法;化学分类

Identification of Chinese crude drug "Qian-Hu" (Radix Peucedani) by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy Wu Mei-Yu (Institute of Chemical Industry Research of Jiangsu, Nanjing 210024), Ye Jin-Sheng and Liu Qi-Xin (Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014), *J. Plant Resour. & Environ.* 1996, 5(3): 14~17

The $^1\text{H-NMR}$ spectra of etherial extracts of 19 wild Qian-Hu (*Radix Peucedani*) were tested and analyzed. According to the coumarin types of main chemical component, the identification for 19 species were completed, in which 9 species were firstly reported. The 10 Qian-Hu containing angular-type dihydropyrano coumarins should be grouped into Bei-Hua Qian-Hu type (*Radix Peucedani praeruptori* type) and the 8 Qian-Hu containing linear-type dihydropyrano coumarins or linear-type dihydrofurano coumarins should be grouped into Zi-Hua Qian-Hu type (*Radix Peucedani decursivi* type). The results showed that the $^1\text{H-NMR}$ method is a quick, simple and reliable test method for identification Chinese crude drug of *Peucedanum* L.

Key words Qian-Hu; *Peucedanum* L. coumarin; $^1\text{H-NMR}$; chemotaxonomy

前胡(*Radix Peucedani*)是我国传统中药,需求量大,原植物为伞形科前胡属(*Peucedanum* L.)药用部分是根,药材鉴别困难。据作者初步调查,全国各地收购、市售和使用的“前胡”并非都是我国药典记载的原植物种类(白花前胡和紫花前胡),品种混乱,严重影响药材的质量和疗效,而常规的化学方法整个过程费用大,周期长,不利于大批量样品分析。本课题对19种前胡野生品的乙醚提取物进行了 $^1\text{H-NMR}$ 测试和解析,根据所含特征性化学成分——香豆素的类型,作了比较和归纳,鉴别真伪品,进行化学分类,为中药前胡的鉴别提供了一种快速而简便的检测方法。

* 江苏省科学技术委员会应用基础资助项目

收稿日期 1996-01-23

1. 实验部分

1.1 样品制备 样品名称及采集地见表1。样品制备:分别取生药末2~5g,加乙醚60~100ml(分析纯)冷浸15d,滤取乙醚液,使溶剂挥发,得样品提取物。

表1 供试样品名称及采集地

Tab 1 Names of sample and sampling localities

编号 No.	样品名称 Name of sample	采集地 Sampling locality
1	白花前胡 <i>P. praeruptorum</i> Dunn	浙江天目山 Tianmushan, Zhejiang
2	长前胡 <i>P. turgeniifolium</i> Wolff	四川马尔康 Maerkang, Sichuan
3	泰山前胡 <i>P. waworii</i> (Wolff) Su	江苏江浦老山 Laoshan, Jiangsu
4	武隆前胡 <i>P. wulongense</i> Shan et Sheh	四川武隆 Wulong, Sichuan
5	南岭前胡 <i>P. longshengense</i> Shan et Sheh	广西猫耳山 Maoershan, Guangxi
6	滨海前胡 <i>P. japonicum</i> Thunb.	浙江普陀山 Putuoshan, Zhejiang
7	华北前胡 <i>P. harry-smithii</i> Fedde ex Wolff	陕西华山 Huashan, Shanxi
8	少毛北前胡 <i>P. harry-smithii</i> var. <i>subglarum</i> Shan et Sheh	陕西山阳县 Shanyangxian, Shanxi
9	中甸前胡 <i>P. zhongdianense</i> Sp.	云南中甸五凤山及纳帕海 and Napashi, Yunnan Wufengshan
10	华中前胡 <i>P. medicum</i> Dunn	湖北恩施 Enshi, Hubei
11	红前胡 <i>P. rubricanle</i> Shan et Sheh	四川会东 Huidong, Sichuan
12	鸭巴前胡 <i>P. deursivun</i> var. <i>albiflorum</i> Maxin	吉林安图 Antu, Jilin
13	岩前胡 <i>P. medicum</i> var. <i>gracile</i> Dunn ex Shan et Sheh	湖北恩施 Enshi, Hubei
14	南川前胡 <i>P. dissolutum</i> (Diels) Wolff	四川金佛山 Jinfushan, Sichuan
15	刺尖前胡 <i>P. elegans</i> Komarov	吉林安图 Antu, Jilin
16	宽叶石防风 <i>P. terebinthaceum</i> (Fisch) Fisch ex Turez	辽宁千山 Qianshan, Liaolin
17	紫花前胡* <i>P. decursivum</i> (Miq.) Maxin	江苏江浦 Jiangpu, Jiangsu
18	广西前胡* <i>P. guangxiense</i> Shan et Sheh	广西武鸣 Wuming, Guangxi
19	马山前胡* <i>P. mshanense</i> Shan et Sheh	广西马山 Mashan, Guangxi

* 作者前已报道的种类^[1]。 The species reported priorly by the authors^[1]

1.2 仪器和测定条件 仪器用FX-90Q核磁共振波谱仪。以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂,以四甲基硅烷(TMS)为内标,观察频率为90MHz,谱宽为1000Hz,测定温度为30℃。

2. 结果和讨论

2.1 19种前胡的¹H-NMR数据和解析 19种前胡乙醚提取物的¹H-NMR数据和解析见表2。可看出,多数前胡的乙醚提取物均为混合物,但都含1种或2种香豆素成分。

2.2 19种前胡的化学成分和分类 从¹H-NMR谱解析可知,除刺尖前胡外其余18种前胡均含香豆素,其类型可分为4种:Ⅰ,角型二氢吡喃香豆素;Ⅱ,角型二氢呋喃香豆素;Ⅲ,线型二氢吡喃香豆素;Ⅳ,线型二氢呋喃香豆素。经与文献^[2-7]比较可知各所含的主要化学成分。18种前胡乙醚提取物的香豆素类型、取代基及主要化学成分见表3。其中武隆前胡、南岭前胡、华北前胡、少毛北前胡、鸭巴前胡、南川前胡、刺尖前胡、马山前胡及宽叶石防风等9种植物

的化学成分均为首次报道。

表 2 19 种前胡乙醚提取物的¹H-NMR 数据和分析

Tab 2 ¹H-NMR spectra data and analysis of ethereal extracts for 19 Qian-Hu (Radix Peucedani)

编号* No.	香豆素母核的化学位移(δ, ppm)和偶合常数(J, Hz) Chemical shift and coupling constant of nucleus coumarin									取代基的化学位移(δ, ppm) Chemical shift of substituents		
	H-4	H-3	J _{3,4}	H-5	H-6 (8)	J _{5,6}	H-4' (3')	H-3'(2')	J _{3',4'} (J _{2',3'})	C2'(1')- CH ₃ ×2		
1	7.58	6.22	9.5	7.35	6.80	9.5	6.63	5.46	5.0	1.46	6.08, 1.91, 1.87, 2.10	
2	7.59	6.21	9.5	7.36	6.79	9.0	6.63	5.35	5.0	1.45, 1.44	5.63, 2.19, 2.14, 1.88, 6.07, 1.95, 1.88	
3	7.61	6.22	9.5	7.37	6.81	9.0	6.63	5.35	5.0	1.43	6.03, 1.95, 1.86, 0.94, 0.87	
4	7.58	6.21	9.5	7.36	6.79	9.0	6.63	5.35	5.0	1.45, 1.44	6.03, 1.95, 1.87, 0.94, 0.87	
5	7.61	6.23	9.5	7.37	6.81	9.0	6.64	5.34	5.0	1.46, 1.44	6.03, 2.00, 1.86, 0.89	
6	7.56	6.20	9.5	7.32	6.79	8.5	6.62	5.35	5.0	1.46, 1.42	5.61, 2.16, 1.88, 2.08, 2.02, 0.85, 0.89	
7	7.61	6.23	9.5	7.38	6.82	9.0	6.67	5.45	5.0	1.50, 1.46	5.65, 2.18, 1.85, 6.13, 1.98, 1.87	
8	7.58	6.21	9.5	7.34	6.79	9.0	6.65	5.34	5.0	1.46	5.62, 2.09, 1.88, 6.05, 1.99, 1.88, 3.93	
9	7.61	6.22	9.5	7.25	6.78	9.0	5.20	3.29, 2.97	5.0, 18.0	1.38	6.08, 1.95, 1.88	
10	7.58	6.21	9.5	7.36	6.79	9.0	6.60	5.35	5.0	1.45	6.02, 1.86, 1.68, 2.08	
	7.58	6.22	9.5	7.21	6.73	-	5.07	3.27	8.5	1.61		
11	7.64	6.23	9.5	7.43	6.83	9.0	6.99	5.32	6.8	1.74, 1.67	6.06, 1.98, 1.86, 2.04	
	7.60	6.21	9.5	7.22	6.72	-	5.04	3.26	8.5	1.61	5.87, 1.87, 1.66	
12	7.59	6.25	9.5	7.35	6.81	-	6.12	5.30	5.4	1.45, 1.40	0.09, 5.69, 2.23, 2.14, 1.98, 1.90, 1.20, 1.13, 1.00, 0.93	
[13, 14, 16, 18, 19]												
	7.59	6.21	9.5	7.20	6.73	-	5.07	3.27	8.5	1.62	5.98, 1.90, 1.68	
17	7.60	6.25	9.5	7.39	6.81	-	6.11	5.36	6.0	1.47, 1.40	6.1~6.3, 2.00, 1.88, 2.10	
15	无显著吸收峰											

* 1 = *P. praeruptorum*; 2 = *P. turgeniifolium*; 3 = *P. wawrii*; 4 = *P. wulongense*; 5 = *P. longshengense*; 6 = *P. japonicum*; 7 = *P. harry-smithii*; 8 = *P. harry-smithii* var. *subglarum*; 9 = *P. zhongdianense*; 10 = *P. medicum*; 11 = *P. rubicandae*; 12 = *P. decursivum* var. *albiflorum*; 13 = *P. medicum* var. *gracile*; 14 = *P. dissolutum*; 15 = *P. elegans*; 16 = *P. terebinthaceum*; 17 = *P. decursivum*; 18 = *P. guangxiense*; 19 = *P. mahanense*

从表 3 可见,白花前胡、长前胡、泰山前胡、武隆前胡、南岭前胡、滨海前胡、华北前胡、少毛北前胡以及 2 种中甸前胡等均含角型二氢吡喃香豆素,此为白花前胡的特征化学成分,故上述 9 种前胡均属白花前胡类。岩前胡、南川前胡、宽叶石防风以及前已报道的广西前胡和马山前胡均含线型二氢吡喃香豆素,而鸭巴前胡和紫花前胡相似,均含线型二氢吡喃香豆素,这两种香豆素均为紫花前胡的特征化学成分,故上述 7 种前胡可归为紫花前胡类。华中前胡与红前胡的主要化学成分均是角型和线型香豆素的混合物,然而前者角型含量较高,而后者线型含量高,且不含角型二氢吡喃香豆素,遂将华中前胡归入白花前胡类,而将红前胡归为紫花前胡类。另从有无香豆素来判断是否属前胡的角度出发,刺尖前胡则不属于前胡药材。

2.3 前胡正品的鉴定 根据《中华人民共和国药典 1990 年版一部》中药前胡(Qian-Hu)项下确认本品为伞形科植物白花前胡(*Peucedanum praeruptorum* Dunn)或紫花前胡(*P. decursivum* Maxim)的干燥根。但目前全国各地收购、市售和民间使用的“前胡”并非都是药典上记载的原植物种类。本课题测定的 19 种野生植物(刺尖前胡除外)在当地均作为前胡或前胡代用品使用,而它们的¹H-NMR 谱表明,除白花前胡和紫花前胡外其余 16 种前胡虽含有与白花前胡或与紫花前胡相类似的香豆素成分,但没有一种与之完全一致,因而认为白花前胡、

紫花前胡按药典所示应为正品, 其余均不是正品。

2.4 核磁共振氢谱法鉴定的评价 本方法研究的是前胡野生品乙醚提取物的¹H-NMR谱, 该提取物中不含极性较大的化合物和易挥发的化合物, 这是本方法的不足之处, 但作为特征化学成分的香豆素大都能被提取出来, 因而对鉴定和化学分类没有影响。

表3 18种前胡乙醚提取物的香豆素类型、取代基及主要化学成分

Tab 3 Coumarin types, substituents and main chemical components of ethereal extracts for 18 Qian-Hu (*Radix Peucedani*)

编号* No.	香豆素类型 Coumarin type	取代基 Substituents	主要化学成分 Main chemical components
1	I	angeloyloxy, acetoxy	praeruptorin A (C)
2	I	seneciolyoxy, isovaleryloxy	diseneciolykhellactone, peuformosin
3	I	angeloyloxy, isovaleryloxy	praeruptorin E
4, 5	I	angeloyloxy, isovaleryloxy	praeruptorin E
6	I	seneciolyoxy, isovaleryloxy	diseneciolykhellactone, diisovalerylkhellactone
7, 8	I	angeloyloxy, seneciolyoxy	peuformosin
9	I	angeloyloxy	selinidin
10	I, IV	angeloyloxy, acetoxy	praeruptorin A (C), deltoin
11	IV, II	angeloyloxy, acetoxy	deltoin, isoedultin
12	III	angeloyloxy, acetoxy, seneciolyoxy, isovaleryloxy	Pd-C-III, Pd-C-IV, Pd-C-Va, Pd-C-Vb
13, 14, 16, 18, 19	IV	angeloyloxy	deltoin
17	III	angeloyloxy, acetoxy	Pd-C-III
15	无明显香豆素成分		

* 1 = *P. praeruptorum*; 2 = *P. turgeniifolium*; 3 = *P. wawrii*; 4 = *P. wulongense*; 5 = *P. longshengense*; 6 = *P. japonicum*; 7 = *P. harry-smithii*; 8 = *P. harry-smithii* var. *subglarum*; 9 = *P. zhongdianense*; 10 = *P. medicum*; 11 = *P. rubricanle*; 12 = *P. decursivum* var. *albiflorum*; 13 = *P. medicum* var. *gracile*; 14 = *P. dissolutum*; 15 = *P. elegans*; 16 = *P. terebinthaceum*; 17 = *P. decursivum*; 18 = *P. guangxiense*; 19 = *P. mshanense*

另提取物多为混合物, 峰形复杂, 还有一些杂质峰, 影响识别, 因而有时取代基的确切位置, 特别是立体构型难以确定, 但香豆素的芳 H 和酯 H 部位干扰较小, 因而确认是否含香豆素、香豆素的类型及主要取代基基本不受影响, 再通过与文献对比, 就可鉴别出其所含的主要化学成分。无须进行分离, 总之¹H-NMR法为鉴定中药前胡及其分类提供了一种快速而简便的检测方法。

致谢 华北前胡样品由李新华同志采集, 红前胡样品由余孟兰先生提供, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 叶锦生, 吴美玉, 刘启新. 1995; 植物资源与环境 4(3): 61~62.
- 2 叶锦生, 张涵庆, 袁昌齐. 1989; 植物学报 31(9): 735~736.
- 3 孙汉董, 林中文, 钮芳娣. 1983; 云南植物研究 5(4): 433~436.
- 4 陈政雄, 黄宝山, 余其龙等. 1979; 药学报 14(8): 486~496.
- 5 饶高雄, 钮芳娣, 孙汉董. 1990; 云南植物研究 12(4): 434~438.
- 6 Hata K, M Kozawa, K Baba *et al.* 1971; *Chem. Pharm. Bull.* 19: 640.
- 7 Yamada Y, C S Hsu, K Iguchi *et al.* 1974; *Tetrahedron Letters* (29): 2513~2516. (责任编辑: 许定发)