

马山前胡化学成分研究[△]

广西中医药研究所(南宁 530022) 黄平* 卢春琼** 赖茂祥 郑学忠

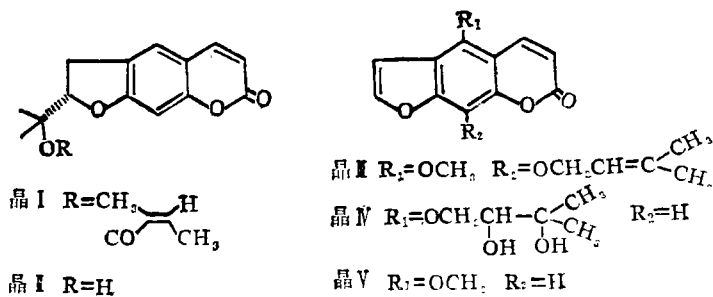
摘要 首次从前胡属新种马山前胡 *Peucedanum mshanense* 根的脂溶性部分中分得6个化合物, 经理化常数和光谱分析, 鉴定为石防风素(deltoidin)、印度枸桔素(marmesin)、珊瑚菜素(phellopterin)、水合氧化前胡素(oxypeucedanin hydrate)、佛手柑内酯(bergapten)和 β -谷甾醇。

关键词 马山前胡 石防风素 印度枸桔素 水合氧化前胡素 珊瑚菜素 佛手柑内酯

马山前胡 *Peucedanum mshanense* Shan et Sheh 是1986年报道发现的伞形科前胡属的一个新种, 分布于广西壮族自治区马山县和武鸣县等地, 生长于海拔300m左右的山坡灌木丛中或阴处岩缝^[1]。当地居民俗称为“防风”, 用其治疗感冒、头痛等症。个别厂家也曾一度误作防风收购。有关马山前胡的化学研究, 迄今尚未见报道。为澄清前胡和防风的植物来源与质量研究, 更好地开发利用广西中草药资源, 对其根的化学成分进行了研究。

马山前胡根的脂溶性部分经柱层析分离得到6个化合物结晶, 其中晶I和晶II为主成分, 紫外灯下显紫色荧光, 异羟肟酸铁试验阳性。晶I用常法碱水解后得到的产物与晶II的熔点和薄层层析 R_f 值一致, 说明晶I为晶II的酯类衍生物。经光谱分析晶I~VI, 分别鉴定为石防风素、印度枸桔素、珊瑚菜素、水合氧化前胡素、佛手柑内酯和 β -谷甾醇。

从外观来看马山前胡与泰山前胡 *P. wawrnm* 近似, 仅在叶片方面有所区别^[1]。文献报道泰山前胡所含香豆素成分主要为白花前胡素E和F (praeruptorin E and F)^[2], 均为角型吡喃香豆素类化合物。现从马山前胡中分到的成分主要为线型呋喃香豆素类化合物。因而从化学成分的角度, 进一步阐明了2种植物的差异。晶I~V的化学结构式见图。



晶I~V的化学结构式

1 材料和仪器

马山前胡生药1993—04采自广西马山县, 原植物由本所中药室郑学忠、赖茂祥同志鉴定。熔点用Wetzlar显微熔点测定仪测定, 温度计未经校正; Ferkin-Elmer554型紫外分光光度计; Shimadzu 470型红外分光光度计, 溴化钾压片; MAT 311 A型质谱仪; EM 360

*Address, Huang ping, Guangxi Institute of Traditional Medical and pharmaceutical Science, Nanning

**广西中医学院89届实习生 Δ 国家科委八五攻关资助项目

型核磁共振仪, TMS为内标; 柱层析和薄层层析硅胶系青岛海洋化工厂产品。

2 提取和分离

马山前胡根粗粉1840g, 用95%乙醇加热回流提取3次, 合并提取液, 减压回收乙醇得浸膏, 加水适量将浸膏搅匀后用醋酸乙酯萃取得脂溶性部分。经硅胶柱层析以石油醚-醋酸乙酯为混合溶剂梯度洗脱, 先后得结晶I~VI。

3 鉴定

晶I: 无色块状, mp102~104°C (石油醚-醋酸乙酯), $[\alpha]_D^{27} = -24.8^\circ$ (c, 1.13, CHCl₃), 异羟肟酸铁反应阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 206, 223, 334; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1730~1705, 1620, 1560, 1481, 1116, 820; MS m/z (%): 328 (M⁺, 3), 228 (26), 213 (100), 160 (5), 159 (4), 131 (8), 83 (26), 55 (12); ¹HNMR (60MHz, CDCl₃) δ : 1.53 [6H, s, C₄'-gem(CH₃)₂], 1.63 (3H, br, s, C₆'-CH₃), 1.83 (3H, d, J=7.0Hz, C₇'-CH₃), 3.26 (2H, d, J=8.5Hz, C₃'-H), 5.11 (1H, t, J=8.5Hz, C₂'-H), 6.02 (1H, br, q, J=7.0Hz, C₇'-H), 6.22 (1H, d, J=10Hz, C₃-H), 6.77 (1H, s, C₃-H), 7.30 (1H, s, C₅-H), 7.69 (1H, s, J=10Hz, C₄-H)。取晶I 100mg加5% KOH甲醇溶液10ml回流4h后, 用稀H₂SO₄酸化, 氯仿萃取, 石油醚-醋酸乙酯重结晶, 所得结晶的熔点及薄层层析R_f值与晶I相符。综上分析并与文献对照^[3], 确定晶I为石防风素。

晶II: 无色棱柱状, mp184~186°C (石油醚-醋酸乙酯), $[\alpha]_D^{27} +28.49$ (c, 0.28, CHCl₃); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 206, 224, 248, 258, 298 (sh), 335; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3440, 1702, 1623, 1562, 1479, 1124, 1088, 888, 820; MS m/z (%): 246 (M⁺, 28), 1213 (23), 188 (53), 187 (100), 160 (50), 131 (64), 102 (23), 59 (66); HNMR (60MHz, CDCl₃) δ : 1.19, 1.33 [各3H, s, C₄'(CH₃)₂], 2.00 (1H, br, s, OH), 3.22 (2H, d, J=9Hz, C₃'-H), 4.80 (1H, t, J=9Hz, C₂'-H), 6.25 (1H, d, J=10Hz, C₃-H), 6.79 (1H, s, C₅-H), 7.30 (1H, br, s, C₃-H), 7.69 (1H, d, J=10Hz, C₄-H)。综上分析并与文献对照^[4,5], 确定晶II为印度枸橼素。

晶III: 浅黄色针状, mp 102~103°C (石油醚-醋酸乙酯), 异羟肟酸铁反应阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 222, 240, 248, 268, 312; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2935, 1732, 1626, 1600, 1590, 1547, 1471, 1349, 1208, 1142, 1060, 892, 865; MS m/z (%): 232 (M-C₅H₈, 93), 217 (100), 189 (17), 175 (6), 160 (14), 145 (5), 132 (5), 104 (5), 69 (9); ¹HNMR (60MHz, CDCl₃) δ : 1.69 [6H, s, =C-(CH₃)₂], 4.19 (3H, s, C₅-OCH₃), 4.89 (2H, d, J=7Hz, O-CH₂-C=), 5.68 (1H, t, J=7Hz, O-C<CH=), 6.24 (1H, d, J=10Hz, C₃-H), 7.10 (1H, d, J=2Hz; C₂'-H), 7.75 (1H, d, J=2Hz, C₃'-H), 8.23 (1H, d, J=10Hz, C₄-H)。综上分析并与文献对照, 确定晶III为珊瑚素。

晶IV: 浅黄色棱柱状, mp132~134°C (乙醇), 异羟肟酸铁反应阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 219, 248, 256, 263, 307; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3405, 2970, 1716, 1613, 1570, 1459, 1368, 1342, 1281, 1207, 1101, 1072, 863, 743; MS m/z (%): 304 (M⁺, 4), 245 (2), 202 (79), 174 (19), 145 (13), 118 (4), 89 (16), 59 (100); ¹HNMR (60M-

Hz, COCl_2) δ : 1.29和1.33 [各3H, s, $>\text{C}-(\text{CH}_3)_2$], 2.43 (2H, s, 加 D_2O 后消失), 73.89 (1H, m, $\text{HO}>\text{CH}-$, 4.55 (2H, m, $-\text{OCH}_2-$), 6.24 (1H, d, $J=10\text{Hz}$, C_3-H), 7.00 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, $\text{C}_3'-\text{H}$), 8.18 (1H, d, $J=10\text{Hz}$, C_4-H)。综上分析并与文献对照^[8,9]确定晶IV为水合氧化前胡素。

晶V: 无色针状, mp185~187°C (乙醇), 异羟肟酸铁反应阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 220, 248, 267, 309; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3085, 1725, 1621, 1576, 1464, 1354, 1213, 864, 755; MS m/z (%): 216 (100), 201 (38), 173 (92), 145 (45), 89 (26), 63 (15), 28 (28)。综上分析并与文献及IR标准图谱对照^[10,11], 确定晶V为佛手柑内酯。

致谢: 本所仪器室代测各种光谱, 中药室饶伟源同志协助采集生药。

参 考 文 献

- 1 单人骅, 等. 植物分类学报, 1986, 24 (4): 308
- 2 叶锦生, 等. 植物学报, 1989, 31 (9): 735
- 3 饶高雄, 等. 药科学报, 1991, 26 (1): 30
- 4 斋木保久, 等. 药学杂志, 1971, 91 (12): 1313
- 5 Sasaki H, et al. Chem Pharm Bull, 1980, 28 (6): 30
- 6 Saiki Y, et al. Chem Pharm Bull, 1974, 22: (6): 1227
- 7 Lee K H, et al. J Pharm Sci, 1969, 58 (6): 675, 681
- 8 Mendez J, et al. Planta Medica, 1979, 36 (3): 219
- 9 孙汉董, 等. 植物学报, 1978, 20 (3): 244
- 10 Barnes C S, et al. Aust J Chem, 1964, 17 (6): 975
- 11 Sadtler Research Laboratories Inc. The Standard Spectra IR Grating 59028 (1993-11-04收稿)

欢迎订阅1996年《新药与临床》

《新药与临床》由中国药学会和上海市医药管理局科技情报研究所共同主办, 为全国性期刊, 被确认为全国中文核心期刊(临床医学、内科学、药理学)。《新药与临床》报道国内外新药, 着重报道国产新药的临床研究、合并用药、合理用药和不良反应等。《新药与临床》1982年创刊, 双月刊, 每单月19日出版, 64页, 电脑排版、彩色、胶印。向国内外公开发售, 欢迎在11月份向当地邮局订阅。1996年定价5.00元。本刊代号: 4-347, 国外发行: 中国国际图书贸易总公司(北京399信箱), 国外代号: BM4297。编辑部地址: 上海市愚园路532弄50号。邮政编码: 200040。电话: 021-62525690。传真: 021-62103970, 0213-6256。

《药科学报》1996年征订启事

《药科学报》由中国药学会主办, 国内外公开发售。本刊内容包括药理学、天然药物学、合成药物化学、药物分析、药剂、生药学与抗生素等方面的研究论文、研究简报、学术动态、综述与述评等。

本刊为月刊, 每期80页; 每期定价6元(全年72元)。国内读者请到当地邮局订阅, 也可直接汇款寄本刊编辑部。国内期刊代号: 2-233; 国外读者请向中国国际图书贸易公司(中国国际书店, 北京399信箱)订阅。国外期刊代号: M105。

欢迎订阅1996年《中药材》杂志

《中药材》杂志是经国家科委和新闻出版署批准出版的国内外发行的国家级中药科技学术刊物。由国家医药管理局主管, 国家医药管理局中药材情报中心站主办。主要报道中药材的种(养)技术, 资源开发和利用, 药材的加工炮制与养护, 鉴别, 成分, 药理, 剂型, 用药, 考证, 动态与信息。内容丰富, 信息面广, 创刊十几年来, 质量不断提高, 为我国的中药事业做出了突出贡献。1987—1988年, 1991—1993年度两次荣获全国医药信息成果二等奖, 并入选最新的“1992—1993年中国自然科学核心期刊。”《中药材》发行全国各省、市、自治区和计划单列市, 国外发行日本等二十几个国家和地区。是发行量大的科技杂志。

本刊1996年的收订工作已经开始, 各地邮局(所)均可订阅, 邮局发行代号46-74, 月刊, 每期定价3.50元, 全年价格42元, 也可直接汇款到广州市东山竹丝岗马路2号《中药材》杂志编辑部购买。国外发行: 中国国际图书贸易总公司(中国国际书店)北京399信箱。

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Studies on the Chemical Constituents of Balsampear (*Momordica charantia*)

Chang Fenggang

Four compounds were isolated from 80% EtOH extract of the fruits of *Momordica charantia* L., and identified by chemical reactions and spectral data (UV, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR and MS). They were momordicoside F1, I, G and daucosterol. This was the first reported isolation of daucosterol from this plant.

(Original article on page 507)

Studies on the Chemical Constituents of Mashaqianhu

(*Peucedanum mshanense*)

Huang Ping, Lu Chunqiong, Lai Maoxiang, et al

Six compounds isolated from the root of *Peucedanum mshanense* Shan et Sheh, were identified as deltoin, marmesin, phellopterin, oxypeucedanin hydrate, bergapten and β -sitosterol on the basis of physical and chemical properties and spectral data.

(Original article on page 511)

Determination of γ -Aminobutyric Acid in Manyinflorescenced Sweetvetch

(*Hedysarum polybotrys*) and Its Granular Preparation

Zhou Libong, Hu Gengyong

Isolation of γ -aminobutyric acid in *Hedysarum polybotrys* was accomplished by HPT-LC and the content of the said component in the herb and its preparation determined by dual wave length scanning at λ_S 530 nm and λ_R 700 nm. The method was simple and accurate.

(Original article on page 518)

Studies on the Fatty Acid Composition of Seed Oil of Several Plants in Changbaishan Region

Yang Shijie, Chen Guangrong, Li Qianmei, et al

Fatty acid composition and content in seed oil of plants in Changbaishan region was studied by gas chromatography and reported.

(Original article on page 519)

Determination of Tanshinone II_A in "Prostate Healthcare Bag" by TLC Scanning

Li Xiangyang, Tu Wanqian

TLC scanning technique was used for the determination of tanshinone II_A in "Prostate Healthcare Bag" at λ_S = 470 nm, and λ_R = 620 nm. This method is simple and highly sensitive, with an average recovery of 97.45% and a variation coefficient of 1.28%.

(Original article on page 520)

Biological Effect of Fiveleaf Gynostemma (*Gynostemma pentaphyllum*) on Thorny Nude Belly Water Flea —A Model for the Screening of Antiaging

Chen Qingyao, Ji Yuantang, Sun Yulin, et al