

白花前胡化学成分的研究(V)[△]

沈阳药科大学天然药物研究室(110015) 常海涛* 李 锐

摘 要 从中药白花前胡 *Peucedanum praeruptorum* 根中分得 4 个化合物,经理化常数和波谱数据测定,分别鉴定为 peucedanocoumarin I (I),angelicin(II),3'(R),4'(R)-3'-千里光酰基-4'-当归酰基-3',4'-二氢邪蒿素(III),arnocoumarin(IV)。I 为首次从该植物中分得,III 和 IV 为首次从前胡属植物中分得。

关键词 白花前胡 angelicin 3'(R),4'(R)-3'-千里光酰基-4'-当归酰基-3',4'-二氢邪蒿素 arnocoumarin

白花前胡 *Peucedanum praeruptorum* Dunn 的根为常用中药,有散风清热、止咳化痰的功效,其药材主产于浙江、湖南、四川三省,资源十分丰富。关于白花前胡的化学成分研究,迄今已分离鉴定了 20 多个香豆素类化合物^[1,2]。白花前胡水煎剂及其石油醚提取物在临床上和药理实验中都观察到有显著降低肺动脉高压的作用^[3,4]。我室在前期工作的基础上^[5~8],继续对其化学成分进行深入研究。通过运用氧化铝柱层析、硅胶柱层析及 HPLC 等手段分离鉴定了 4 个香豆素类化合物: peucedanocoumarin I (I),angelicin (II),3'(R),4'(R)-3'-千里光酰基-4'-当归酰基-3',4'-二氢邪蒿素(III),arnocoumarin (IV)。I 为从白花前胡中首次分离得到,III 和 IV 为从前胡属植物首次分离得到。

化合物 II:白色片晶,紫外灯下呈微蓝色荧光。¹HNMR 谱中,只出现 H-3(δ ppm6.40, d, J9.5 Hz),H-4(δ ppm7.82, d, J9.5 Hz),H-5(δ ppm7.39, d, J8.4 Hz)和 H-6(δ ppm7.45, d, J8.4Hz)的香豆素母核氢信号,表明 7,8 位被取代。 δ 7.14 ppm(1 H, br. s)和 δ 7.70 ppm(1 H, br. s)应为角型呋喃香豆素类化合物的呋喃环上的两个质子信号。在 HMQC 谱中,与这两个氢信号相关的两个碳信号化学位移分别为 δ 104.1 ppm 和 δ 145.9 ppm,

也证明了呋喃环的存在。综上分析,并将其理化常数及¹HNMR、¹³CNMR 波谱数据与文献^[9]对照,鉴定其为 angelicin,系统名称为 2H-furo-[2,3-h]-1-benzopyran-2-one。白花前胡多含角型二氢吡喃香豆素,这是首次从其中发现角型呋喃香豆素的存在。

化合物 III:白色针晶,紫外灯下显示兰紫色荧光。由¹HNMR 可判断为凯林内酯双酰化物, $J_{3',4'}$ 为 4.5 Hz,且连接在 C_{2'} 的两个角甲基化学位移值相差仅为 0.04 ppm,说明 C_{3'} 和 C_{4'} 为顺式构型^[10,11]。¹HNMR 谱中, δ ppm 5.61(1 H, br, s), 2.19(3 H, br, s), 1.87(3 H, br, s)为千里光酰基的质子信号; δ ppm 6.10(1 H, m), 1.96(3 H, br, s), 1.83(3 H, br, s)示为当归酰基的存在。综上分析,并将其波谱数据与文献^[12,13]对照,鉴定为 3'(R),4'(R)-3'-千里光酰基-4'-当归酰基-3',4'-二氢邪蒿素。化合物 I~IV 的化学结构式见图 1。

1 仪器和材料

熔点仪用 Yanaco 显微熔点测定仪(温度未校正);核磁共振光谱用 Bruker ARX-300 型光谱仪。HPLC 用 Shimadzu CTO-6A 高压液相色谱仪,层析柱用岛津 Shim-pack PPEP-ODS 柱。薄层层析用硅胶 H(10~40 μ),柱层析用硅胶(200~300 目)均为青岛海

* Address: Chang Haitao, Research Department of Natural Drugs, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang
[△] 国家科委“1035”工程资助项目

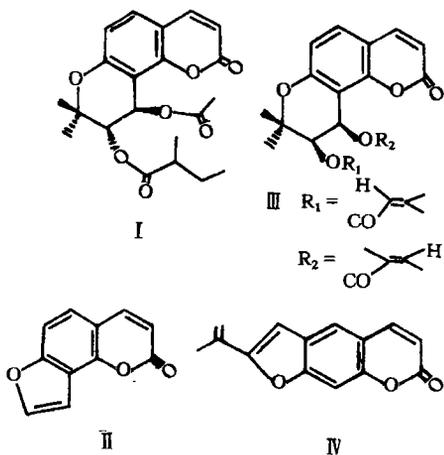


图1 化合物 I~IV 的化学结构式

洋化工厂生产。层析用试剂均为分析纯。药材购自沈阳中药饮片厂。

2 提取和分离

白花前胡根饮片 10 kg 用 95% 乙醇加热回流提取 2 次, 提到液浓缩后加水到总体积为 10 L, 静置, 抽滤, 所得沉淀再用 70% 乙醇冷浸, 搅拌, 倾出上清液, 回收乙醇浸膏 800 g, 取其中 200 g 进行中性氧化铝柱层析, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 得到 9 个部分, 其中 100:5 (PE4), 100:7 (PE6), 9:1 (PE8), 5:1 (PE9)。将 PE4 的第 270~300 流份合并后再经 HPLC 分离, 甲醇-水 (70%) 洗脱, 得化合物 I 11 mg; PE6 的第 328~390 流份经 HPLC 分离纯化, 72% 甲醇-水洗脱, 得化合物 III 8 mg; PE8 部分进行硅胶柱层析, 石油醚-丙酮 (15:1) 洗脱的第 105~111 流分再进行 HPLC 分离, 80% 甲醇-水洗脱, 得 IV 12 mg; PE9 经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯 (10:1) 洗脱, 第 122~125 流份经 HPLC 分离, 80% 甲醇洗脱, 得 I 6 mg。

3 鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 155.0 °C~156.5 °C (石油醚-丙酮), ^1H , ^{13}C NMR 数据与文献^[14]基本一致, 确定 I 为 peucedanocoumarin I。

化合物 II: 白色片晶, mp 137.0 °C~138.0 °C (石油醚-丙酮)。 ^1H NMR (300

MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.40 (1 H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_3\text{-H}$), 7.82 (1 H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$), 7.39 (1 H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$), 7.45 (1 H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{C}_6\text{-H}$), 7.70 (1 H, br. s, $\text{C}_{2'}\text{-H}$), 7.14 (1 H, br. s, $\text{C}_{3'}\text{-H}$)。 ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 160.86 (C_2), 114.14 (C_3), 144.52 (C_4), 123.82 (C_5), 108.82 (C_6), 157.37 (C_7), 116.94 (C_8), 148.51 (C_9), 113.52 (C_{10}), 145.88 ($\text{C}_{2'}$), 104.13 ($\text{C}_{3'}$)。

化合物 III: 白色针晶, mp 78.0 °C~79.5 °C (石油醚-乙酸乙酯)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.21 (1 H, d, $J=9.45$ Hz, $\text{C}_3\text{-H}$), 7.58 (1 H, d, $J=9.45$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$), 7.34 (1 H, d, $J=8.55$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$), 6.80 (1 H, d, $J=8.5$ Hz, $\text{C}_6\text{-H}$), 5.40 (1 H, d, $J=4.5$ Hz, $\text{C}_{3'}\text{-H}$), 6.65 (1 H, d, $J=4.5$ Hz, $\text{C}_{4'}\text{-H}$), 1.49, 1.44 (6 H, s, $\text{C}_{2'}\text{-gem CH}_3$, $\text{HC}=\text{CCCH}_3$), 5.61 (1 H, br. s), 2.19 (3 H, br. s), 1.87 (3 H, brs, $\text{CH}_3>\text{C}=\text{C}<\text{CH}_3$), 6.10 (1 H, m), 19.6 (3 H, brd), 1.83 (3 H, br. s)。 ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 159.8 (C_2), 113.2 (C_3), 143.1 (C_4), 129.0 (C_5), 114.3 (C_6), 156.7 (C_7), 107.6 (C_8), 153.9 (C_9), 112.4 (C_{10}), 77.4 ($\text{C}_{2'}$), 70.3 ($\text{C}_{3'}$), 59.5 ($\text{C}_{4'}$), 25.5, 22.4 ($\text{C}_{2'}\text{-gem CH}_3^{\text{gem}}>\text{C}=\text{C}<\text{CH}_3$), 166.3 ($\text{C}_{1'}$), 127.7 ($\text{C}_{2'}$), 139.4 ($\text{C}_{3'}$), 20.4 ($\text{C}_{4'}$), 15.7 ($\text{C}_{5'}$), 165.0 ($\text{C}_{1''}$), 115.1 ($\text{C}_{2''}$), 159.9 ($\text{C}_{3''}$), 27.4 ($\text{C}_{4''}$), 20.3 ($\text{C}_{5''}$)。

化合物 IV: 白色片晶, mp 180.0 °C~183.0 °C (石油醚-丙酮), 紫外灯下显示淡黄色荧光。理化常数及波谱数据与文献^[15,16]对照一致, 故鉴定其为 arnocoumarin, 系统命名为 2-(1-methylethenyl)-7H-Furo-[3,2-g]-1-benzopyran-7-one。

致谢: 光谱数据由沈阳药科大学分析测试中心测定, 原植物由沈阳药科大学中药系许春泉高工鉴定。

参考文献

- 1 孔令义, 等. 国外医药-植物药分册, 1991, 6(6): 243
- 2 饶高雄, 等. 天然产物研究与开发, 1993, 5(2): 1
- 3 康健, 等. 中国医科大学学报, 1993, 22(2): 120

4 魏敏杰,等. 中草药,1994,25(3):137
 5 孔令义,等. 药学学报,1993,28(6):432
 6 孔令义,等. 药学学报,1993,28(10):772
 7 孔令义,等. 药学学报,1994,29(1):49
 8 孔令义,等. 药学学报,1994,29(4):276
 9 于德泉,等. 分析化学手册(第五分册)核磁共振波谱分析. 北京:化学工业出版社:387,766
 10 Bohlmann F. *et al.* Tetrahedron Lett,1986,(36):3947

11 Lemmich J. *et al.* Acta Chem Scand,1966,20(9):2497
 12 Tim M, *et al.* Phytochemistry,1985,24(4):805
 13 Nielsen B, E, *et al.* Acta Chem Scand,1971,25:529
 14 Takata M, *et al.* Planta Med,1990,56(3):307
 15 Mudhamedova Kh, S. Khim Prir Soedin,1972,(5):656
 16 Hisashi I, *et al.* Chem Pharm Bull,1978,26(8):2598
 (1998-04-29 收稿)

野葛藤茎化学成分研究

中国药科大学天然药化教研室(南京 210038) 李石生* 邓京振 刘欣 赵守训

摘要 从野葛 *Pueraria lobata* 藤茎中分离得到 9 个化合物。经理化常数和波谱分析,分别鉴定为:尿囊素(allantoin, I),二十四酸- α -甘油酯(tetracosanoid acid-2,3-dihydroxypropyl ester, II), β -谷甾醇(β -sitosterol, III),6,7-二甲氧基-3',4'-次甲二氧基异黄酮(6,7-dimethoxy-3',4'-methylenedioxyisoflavone, IV),芒柄花异黄酮(formononetin, V),大豆苷元(daidzein, VI),大豆苷(daidzin, VII),葛根素(puerarin, VIII)和胡萝卜苷(daucosterol, IX)。其中化合物 II 和 IV 为首次从该植物中分离得到。

关键词 野葛 藤茎 化学成分

豆科葛属植物野葛 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 广泛布于全国各地。块根是常用中药,有解肌退热,生津止渴,透疹等功效。对块根所含有的化学成分及其药理活性等均已研究^[1,2]。而少有研究的藤茎有可能是一种可资利用的新资源^[3,4]。因此,我们对产自鄂西的野葛藤茎进行了较为系统的化学成分研究。

从野葛藤茎的醇提取物中,分离得到 9 个化合物,通过理化常数和波谱分析,分别鉴定为:尿囊素(allantoin, I),二十四酸- α -甘油酯(tetracosanoid acid-2,3-dihydroxypropyl ester, II), β -谷甾醇(β -sitosterol, III),6,7-二甲氧基-3',4'-次甲二氧基异黄酮(6,7-dimethoxy-3',4'-methylenedioxyisoflavone, IV),芒柄花异黄酮(formononetin, V),大豆苷元(daidzein, VI),大豆苷(daidzin, VII),葛根素(puerarin, VIII)和胡萝卜苷(daucosterol, IX)。其中化合物 II 和 IV 为首次从该植

物中分离得到。作者报道这些化合物的结构鉴定。

1 仪器和材料

熔点用 PHMK 显微熔点仪测定,温度未校正。UV 用 Shimadzu-3000 质谱仪测定。NMR 用 Bruker AF-300 核磁共振仪在 300 MHz(¹H) 和 75 MHz(¹³C, DEPT) 测定,以 TMS 为内标。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品。

样品采自湖北恩施(1995 年),经邓京振博士鉴定为野葛 *P. lobata* (Willd.) Ohwi 的藤茎。

2 提取和分离

野葛藤茎干品(1.25 kg)粉碎后以 95% 的乙醇回流提取 3 次,回收乙醇后得棕红色浸膏 90 g。该浸膏用水稀释后分别以乙酸乙酯和正丁醇萃取。剩余水层经浓缩后放置,容器底部析出棱柱状结晶,过滤后经水-乙醇(1:1)重结晶得到化合物 I 的纯品。乙酸乙酯

* Address: Li Shisheng, Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing
 李石生 中国药科大学药物化学专业 96 级博士研究生。