

## 云防风的化学成分研究<sup>\*</sup>

林玉萍, 杨 艳, 虎春艳, 饶高雄<sup>△</sup>

(云南中医学院药学院, 云南昆明 650500)

**摘要:** 目的 研究云防风主要来源竹叶防风(*Seseli mairei* Wolff)地下部分的化学成分。方法 利用硅胶、葡聚糖凝胶 LH-20 等色谱方法分离纯化,通过理化性质和波谱分析方法进行结构鉴定。结果 从竹叶防风的地下部分中分离得到 9 个化合物,经光谱测试鉴定为:falcarindiol(1),falcarinol(2),(8E)-heptadeca-1,8-dien-4,6-diyn-3,10-dinol(3),硬脂酸(4),香柑内酯(5),谷甾醇(6),胡萝卜苷(7),甘露醇(8),蔗糖(9)。结论 化合物 1、2、8-9 首次从竹叶防风中分离得到。

**关键词:** 云防风; 竹叶防风; 化学成分

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2723(2014)03-0022-03

“云防风”是云南道地中药材,地方本草《滇南本草》(明朝)记其“味辛、性温,以性味能治风,通十二经络,疗一切风寒湿痹”。云防风药材来源于伞形科植物竹叶西风芹(*Seseli mairei*)和松叶西风芹(*S. yunnanese*),药用干燥根及根茎,药材行业分别称为竹叶防风、松叶防风。资源分布云南各地,生于荒坡、草地、灌木丛、流石滩等<sup>[1]</sup>。

目前,我国中医药行业的主流防风药材品种是“关防风”,为防风 *Saposhnikovia divaricata* 的根和根茎,行销全国各地和东南亚国家。“云防风”作为西南地区防风品种使用,主要在云南和贵州、四川的部分地区使用。现代研究表明,关防风含有香豆素、色原酮、挥发油、聚乙炔、有机酸、多糖等化学成分;具有镇痛、抗炎、解热、抗过敏、镇静等方面的药理活性<sup>[2-3]</sup>。竹叶防风的解热、镇痛、抗炎、抗过敏等作用与关防风基本一致<sup>[4]</sup>,为进一步从内在成分上比较云防风和关防风的区别,寻找具有镇痛活性的成分,我们对竹叶防风的化学成分进行了研究。

### 1 实验仪器与材料

EI-MS 用 Finnigan MAT-95 质谱仪测定;NMR 用 Bruker AM-400 核磁共振仪测定,TMS 内标。柱色谱和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂分厂产

品,Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。乙醇等溶剂用工业溶剂或化学纯溶剂。竹叶防风样品于 2003 年采自云南省大理市,由江苏植物研究所刘启新研究院鉴定为竹叶西风芹 *Seseli mairei* Wolff,植物标本保存于云南中医学院标本馆,本论文研究材料为竹叶西风芹的根茎。

### 2 提取与分离

干燥的竹叶防风根茎 2kg 粉碎后用 90%乙醇加热回流提取 4 次,合并提取液减压回收溶剂得到浸膏 362.8g。乙醇浸膏以水溶解,依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取,分别得到浸膏 90.1g、77.7g。乙酸乙酯萃取部分用硅胶拌样后,用硅胶柱色谱分离,洗脱系统用环己烷-环己烷-乙酸乙酯(50:1 至 5:1)、环己烷-乙酸乙酯-甲醇(5:1:0 至 5:1:3)梯度洗脱,适当合并成 7 份。组分 1、2 经过反复的硅胶柱层析,以环己烷-丙酮(50:1 至 10:1)不同的溶剂系统洗脱后,分离得到化合物 1(0.6g)、2(1.6g)、3(2.4g)、4(3.8g)。组分 4 经反复硅胶柱层析,以环己烷-丙酮(10:1 至 2:1)不同的溶剂系统洗脱、葡聚糖凝胶 LH-20(以丙酮洗脱)柱色谱分离,得到化合物 5(300mg)、6(200mg)。组分 7 经反复硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(50:1 至 5:1)不同的溶剂系统洗脱后,分

<sup>\*</sup> 基金项目: 云南省自然科学基金(2003C0023Q)

收稿日期: 2014-04-17

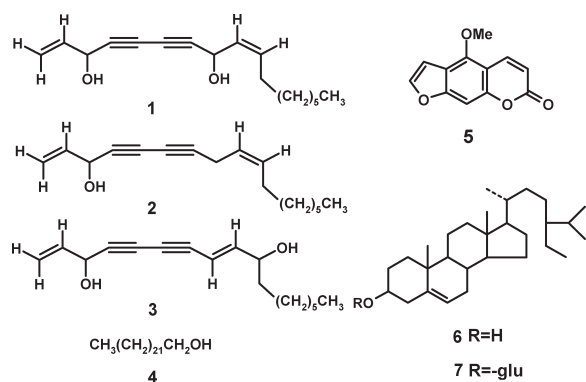
作者简介: 林玉萍(1975-),女,云南开远人,副教授,主要从事中药化学及药物化学方向的研究。

<sup>△</sup>通信作者: 饶高雄, E-mail: rao13987124569@qq.com

离得到化合物 **7** (15mg)。正丁醇萃取部分用硅胶拌样后,用硅胶柱色谱分离,洗脱系统用氯仿-氯仿-甲醇(50:1 至 5:1)、氯仿-甲醇-水(5:1:0 至 6:4:1)梯度洗脱,适当合并成 5 份。根据各组分情况,再经反复硅胶(以氯仿-丙酮系统洗脱)、葡聚糖凝胶 LH-20 (以甲醇洗脱)柱色谱分离,分离得到化合物 **8** (210mg), **9** (200mg)。

### 3 结构鉴定

分离得到的 9 个化合物经光谱测试分析,分别鉴定为 faltarindiol (**1**), faltarinol (**2**), (8E)-heptadeca-1,8-dien-4,6-diyn-3,10-diol (**3**), 硬脂酸 (**4**), 香柑内酯 (**5**), 谷甾醇 (**6**), 胡萝卜苷 (**7**), 甘露醇 (**8**), 蔗糖 (**9**)。其结构如下:



化合物 **1**:  $C_{17}H_{24}O_2$ , 浅红色油状物。EI-MS  $m/z$ : 260  $[M]^+$ , 243, 227, 157, 129, 83 (100), 55。 $^1H$ NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 5.93 (1H, ddd,  $J=17.2, 10.2, 5.2$  Hz, H-2), 5.58 (1H, br. dd,  $J=11.0, 8.0$  Hz, H-9), 5.55 (1H, br. dt,  $J=11.0, 8.0$  Hz, H-10), 5.44 (1H, br. d,  $J=17.3$  Hz, H-1b), 5.23 (1H, br. d,  $J=10.2$  Hz, H-1a), 5.19 (1H, br. d,  $J=8.0$  Hz, H-8), 4.92 (1H, br. d,  $J=10.2$  Hz, H-3), 2.11 (2H, br. d,  $J=6.8$  Hz, H-11), 1.35 (10H, br. s, H-12~16), 0.88 (3H, t,  $J=6.8$  Hz, H-17)。 $^{13}C$ NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 135.9 (d, C-10), 134.0 (d, C-2), 127.8 (d, C-9), 116.7 (t, C-1), 79.8 (s, C-4), 78.3 (s, C-7), 70.0 (s, C-5), 68.5 (s, C-6), 63.1 (d, C-3), 58.3 (d, C-8), 31.6 (t, C-15), 29.1 (t, C-12), 29.0 (t, C-13), 28.9 (t, C-14), 27.5 (t, C-11), 22.4 (t, C-16), 13.7 (q, C-17)。以上数据与文献[5]报道一致,故鉴定为 faltarindiol。

化合物 **2**:  $C_{17}H_{24}O$ , 浅红色油状物。EI-MS  $m/z$ : 244  $[M]^+$ , 227, 157, 129, 83 (100), 55。 $^1H$ NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 5.95 (1H, ddd,  $J=16.6, 10.1, 5.4$  Hz, H-2),

5.51 (1H, ddt,  $J=11.4, 7.7, 1.4$  Hz, H-10), 5.45 (1H, dt,  $J=16.6, 1.1$  Hz, H-1b), 5.39 (1H, ddt,  $J=11.4, 6.7, 1.4$  Hz, H-9), 5.25 (1H, dt,  $J=10.1, 1.1$  Hz, H-1a), 4.93 (1H, br. d,  $J=5.3$  Hz, H-3), 3.04 (1H, dd,  $J=6.7, 0.4$  Hz, H-8), 2.03 (2H, q,  $J=7.1$  Hz, H-11), 1.37 (2H, qui,  $J=6.9$  Hz, H-12), 1.28 (8H, br. s, H-13~16), 0.89 (3H, t,  $J=7.0$  Hz, H-17)。 $^{13}C$ NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 136.06 (d, C-2), 132.98 (d, C-10), 121.85 (d, C-9), 116.93 (t, C-1), 80.12 (s, C-4), 74.18 (s, C-7), 71.16 (s, C-6), 63.97 (s, C-5), 63.46 (d, C-3), 31.73 (t, C-15), 29.14 (t, C-12), 29.09 (t, C-13), 29.06 (t, C-14), 27.18 (t, C-11), 22.56 (t, C-16), 17.59 (t, C-8), 14.01 (q, C-17)。以上数据与文献[6]报道一致,故鉴定为 faltarinol。

化合物 **3**:  $C_{17}H_{24}O_2$ , 浅红色油状物。EI-MS  $m/z$ : 260  $[M]^+$ , 243, 227, 157, 129, 83 (100), 55。 $^1H$ NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 6.31 (1H, dd,  $J=15.7, 5.7$  Hz, H-9), 5.91 (1H, ddd,  $J=16.3, 10.2, 5.5$  Hz, H-2), 5.75 (1H, d,  $J=15.9$ , H-8), 5.46 (1H, dd,  $J=16.7, 0.7$  Hz, H-1b), 5.23 (1H, dd,  $J=10.2, 0.8$  Hz, H-1a), 4.95 (1H, d,  $J=5.4$  Hz, H-3), 4.17 (1H, q,  $J=6.1$  Hz, H-10), 1.52 (2H, t,  $J=5.8$  Hz, H-11), 1.26 (10H, br. s, H-12~16), 0.86 (3H, t,  $J=6.5$  Hz, H-17)。 $^{13}C$ NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 149.75 (d, C-9), 135.93 (d, C-2), 117.06 (t, C-1), 108.08 (d, C-8), 80.49 (s, C-4), 77.46 (s, C-7), 73.58 (s, C-6), 72.02 (d, C-10), 70.77 (s, C-5), 63.43 (d, C-3), 36.73 (t, C-11), 31.87 (t, C-15), 29.64 (t, C-14), 29.14 (t, C-13), 25.17 (t, C-12), 22.63 (t, C-16), 14.01 (q, C-17)。以上数据与文献[6]报道一致,故鉴定为 (8E)-heptadeca-1,8-dien-4,6-diyn-3,10-diol。

化合物 **4**:  $C_{18}H_{36}O_2$ , 白色粉末(丙酮)。EI-MS  $m/z$ : 284  $[M]^+$ , 241, 185, 129, 73, 60, 43 (100)。 $^1H$ NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.22 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2), 1.53 (2H, m, H-17), 1.18 (28H, br. s, H-3~16), 0.83 (3H, t,  $J=6.8$  Hz, H-18)。 $^1H$  NMR 数据与文献[7]报道一致,故鉴定为硬脂酸(stearic acid)。

化合物 **5**:  $C_{12}H_8O_4$ , 白色针晶(丙酮)。 $^1H$ NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.13 (1H, d,  $J=9.8$  Hz, H-4), 7.58 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-2'), 7.11 (1H, s, H-8), 7.01 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-3'), 6.25 (1H, d,  $J=9.8$  Hz, H-3), 4.3 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>)。  $^1H$  NMR 数据与文献[8]报道一致,

故鉴定为香柑内酯(bergapten)。

化合物 6: 白色针晶(甲醇)。与  $\beta$ -谷甾醇标准品进行 TLC 对照 Rf 值一致, 确定其结构为  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 7: 白色粉末(甲醇)。与胡萝卜苷标准品进行 TLC 对照 Rf 值一致, 确定其结构为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 8:  $C_6H_{14}O_6$ , 白色方晶(丙酮)。 $^1H$ NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.38 (2H, d,  $J=5.3$ Hz, H-3, 4OH), 4.29 (2H, t,  $J=5.3$ Hz, H-1, 6OH), 4.11 (2H, d,  $J=7.0$ Hz, H-2, 5OH), 3.61 (2H, m, H-3, 4), 3.55 (2H, m, H-2, 5), 2.46 (2H, m, H-1b, 6b), 3.38 (2H, m, H-1a, 6a)。 $^1H$  NMR 数据与文献[9]报道一致, 故鉴定为甘露醇(mannitol)。

化合物 9: 白色方晶(乙醇-水), mp160~162℃, 有甜味。与标准品混熔, 熔点不下降, 故鉴定为蔗糖(sucrose)。

#### 4 结果与讨论

为进一步阐明竹叶防风中镇痛的有效成分, 本实验对竹叶防风的化学成分进行研究, 利用硅胶、葡聚糖凝胶 LH-20 等色谱方法和光谱方法分离鉴定 9 个化合物, 其中化合物 1、2、8-9 首次从竹叶防风中分离得到。与文献[10]报道地上部分的化学成分, 共同的成分仅有香柑内酯(1)、(7); 与关防风中的镇痛活性成分基本一致, 为客观评价竹叶防风的要药用价值, 促进资源的开发利用有一定的意义。

#### 参考文献:

- [1] 桂镜生, 韦群辉, 杨树德. 云南防风品种论述[J]. 云南中医学院学报, 1991, 14(2): 23-25.
- [2] Baba K, Yoneda Y, Kozawa M, et al. Studies on Chinese Traditional Medicine "Fang-Feng" (II) Comparison of Several Fang -Feng by Coumarins, Chromones and Polyacetylenes[J]. Shoyakugaku Zasshi, 1989, 43(3): 216-221.
- [3] Okuyama E, Hasegawa T, Matsushita T, et al. Analgesic Components of Saposhnikovia (Saposhnikovia divaricata) [J]. Chem. Pharm. Bull., 2001, 49(2): 154-160.
- [4] 桂镜生, 韦群辉. 竹叶防风与正品防风的药效学比较[J]. 云南中医学院学报, 1991, 14(4): 3-6.
- [5] 林玉萍, 宗亚丽, 贺辉, 等. 松叶叶防风地上部分的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 798-800, 836.
- [6] Baba K, Yoneda Y, Kozawa M, et al. Studies on Chinese Traditional Medicine "Fang-Feng" Structures and Physiological Activities of Polyacetylene Compounds from Saposhnikovia Radix [J]. Shoyakugaku Zasshi, 1987, 41(3): 189-194.
- [7] 舒任庚, 徐昌瑞, 刘庆华, 等. 青钱柳化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1995, 20(11): 680-682.
- [8] 饶高雄, 戴云华, 张芳, 等. 旱前胡的化学成分[J]. 云南植物研究, 1991, 13(2): 209-215.
- [9] Sasaki H, Taguchi H, Endo T, et al. The Constituents of Ledebouriella seseloides Wolff. I. Structure of Three New Chromones [J]. Chem. Pharm. Bull., 1982, 30(10): 3555-3563.
- [10] 宗亚丽, 林玉萍, 丁琼娥, 等. 竹叶防风地上部分的化学成分研究[J]. 中药材, 2007, 30(1): 42-44.

(编辑: 杨阳)

### Study on the Chemical Constituents of the Yunfangfeng

LIN Yu-ping, YANG Yan, HU Chun-yan, RAO Gao-xiong  
(Yunnan University of TCM, Kunming 650500, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the chemical constituents of the roots of *seseli mairei* Wolff. **Methods** The chemical constituents have been separated with manifold chromatography methods, and their structures were determined by spectral analysis. **Results** Nine compounds were isolated and identified as faltarindiol(1), faltarinol(2), (8E)-heptadeca-1, 8-dien-4, 6-diyn-3, 10-dinol(3), stearic acid(4), bergapten(5),  $\beta$ -sitosterol(6), daucosterol(7), mannitol(8), sucrose(9). **Conclusion** The compounds 1, 2, 8-9 were isolated from the roots of *seseli mairei* Wolff. for the first time.

**KEY WORDS:** Yunfangfeng; *Seseli mairei* Wolff; chemical constituents