

刺壳椒化学成分研究*

张灿奎 郑庆安 糜留西 屠治本

(中国科学院武汉植物研究所 武汉 430074)

STUDIES ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF ZANTHOXYLUM ECHINOCARPUM HEMSL

Zhang Cankui Zheng Qing'an Miliuxi Tu Zhiben

(Wuhan Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences Wuhan 430074)

关键词 芸香科, 刺壳椒, 白藓碱, β -花椒碱

Key words Rutaceae, *Zanthoxylum echinocarpum*, Dictamnine, β -fagarine

中图分类号: Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-470X (2000) 05-0441-02

刺壳椒又名三百棒, 系芸香科花椒属植物。其根、茎、果实均可供药用^[1,2]。刺壳椒化学成分的研究尚未见报道。我们曾对数种原产于中国的花椒属植物进行过化学成分的研究^[3~12], 并讨论了花椒属中 *Zanthoxylum* 和 *Fagara* 2 个亚属合并为广义的 *Zanthoxylum* 的合理性^[13]。为了寻找新的生物活性成分, 并给花椒属的化学系统学提供一定依据, 我们初步研究了刺壳椒的化学成分, 从其茎的乙醇提取物中分得 9 个化合物, 其中 6 个分别鉴定为白藓碱 (I), β -花椒碱 (II), 6, 7, 8-三甲氧基香豆素 (III), β -谷甾醇 (IV), 胡萝卜甙 (V) 和一长链混合脂肪酸 (VI), 另有三种化合物结构尚在鉴定中。

1 实验部分

熔点用 Yanagimoto 显微熔点仪测定 (温度计未校正), 紫外光谱用 SHIMADZU-UV-265FW 型紫外分光光度计测定, 甲醇为溶剂。红外光谱用 PERKIN-ELMER 983 型红外光谱仪测定 (KBr 压片), 质谱用 VG-7070E-HF (70 eV) 型质谱仪测定, 核磁共振波谱用 Bruker ARX500 型核磁共振仪测定 (TMS 做内标), 柱层析所用硅胶为上海五四化学试剂厂生产, 薄层层析硅胶为青岛海洋化工厂出品。

植物材料于 1995 年夏采集于鄂西鹤峰县南渡江。取其茎部 7 kg, 阴干, 粉碎后用工业酒精回流提取, 减压回收乙醇得浸膏 500 g。将其溶于 500 mL 蒸馏水中, 先加石油醚萃取, 回收石油醚, 得石油醚部分提取物 20 g。再加氯仿萃取, 得氯仿部分提取物 30 g。石油醚部分经过硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得化合物 IV 和 VI。氯仿部分经过反复硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得化合物 I, II, III, V。

2 化合物的鉴定

白藓碱 (I): 浅黄色柱晶 (氯仿-甲醇), m. p. 127~129, Dragendorff 试剂显黄色, 分子式

收稿日: 1999-09-27, 修回日: 2000-04-04。第一作者: 男, 1971 年出生, 硕士, 从事植物化学方面的研究。

* 国家自然科学基金资助项目 (编号: 39470064)。

$C_{12}H_{9}NO_{2\alpha}$ UV λ_{max} (nm): 236, 293, 310, 329. 1H NMR δ (ppm): 4.45 (3H, S, C_4 -OM e), 7.08 (1H, d, J = 2.7 Hz, β -呋喃环质子), 7.60 (1H, d, J = 2.7 Hz, α -呋喃环质子), 7.43-8.26 (4H, m, 芳-H) 可分别归属为: 7.43 (1H, t, J = 7.6 Hz, C_6 -H), 7.67 (1H, t, J = 7.6 Hz, C_7 -H), 8.01 (1H, D, J = 8.5 Hz, C_8 -H), 8.26 (1H, d, J = 8.5 Hz, C_5 -H)。MS (m/z): 199 (M^+ , 100), 184 ($M^+ - CH_3$, 85), 156 (184-CO, 74), 128 (156-CO, 30), 130 (156- C_2H_2 , 17), 101 (128-HCN, 39), 76 (101- C_2H ·, 30)。

以上数据与文献 [11] 报道一致。

γ -花椒碱 (II): 无色针状结晶 (氯仿-甲醇), m. p. 147~149, 254 nm 紫外光下呈兰紫色荧光, Dragendorff 试剂呈棕黄色, 分子式 $C_{13}H_{11}NO_{3\alpha}$ UV λ_{max} (nm): 244, 310, 336. IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 1616 (呋喃环振动), 1578 (S, $V_{C=N}$); 1515 (S, A, r 骨架); 1095 (V = c-o-c)。 1H NMR δ (ppm): 4.16 (s, 3H, C_8 -OM e), 4.57 (s, 3H, C_4 -OM e), 7.21 (d, 1H, J = 2.8 Hz, 呋喃环上 β 质子), 7.78 (d, 1H, J = 2.8 Hz, 呋喃环上 α 质子), 7.20 (1H, C_7 -H), 7.48 (1H, C_6 -H), 7.87 (1H, C_5 -H)。MS (m/z): 229 (M^+ , 100), 228 ($M^+ - 1$, 45), 214 ($M^+ - CH_3$, 17), 200 ($M^+ - CHO$, 46), 199 ($M^+ - CH_2O$, 33), 184 (18), 156 (23)。

将本品与 γ -花椒碱标准品混合测熔点, 不下降, 以上数据与文献 [11] 报道一致。

6, 7, 8-三甲氧基香豆素 (III): 无色柱状晶 (甲醇), m. p. 106.5~107.5, 遇浓 H_2SO_4 产生强烈的蓝紫色荧光。分子式 $C_{12}H_{11}O_5$ UV λ_{max} (nm): 337, 294, 226, 209. IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 1720 (C=O), 1600, 1558, 1488 (芳环), 1240, 1040 ($\cdot OCH_3$)。 1H NMR δ (ppm): 3.87 (s, 3H, $\cdot CH_3$), 3.97 (s, 3H, $\cdot CH_3$), 4.01 (s, 3H, $\cdot CH_3$), 6.32 (d, 1H, C_3 -H, J = 9.5 Hz), 7.59 (d, 1H, C_4 -H, J = 9.5 Hz), 6.64 (s, 1H, C_5 -H)。MS (m/e): 236 (M^+ , 100), 221 ($M^+ - 15$, 51), 207 (221-15+ H, 4), 193 ($M^+ - 43$, 51), 178 (193-15, 20), 150 (178-28, 50)。

以上数据与文献 [14] 报道一致。

另外, 通过化学方法及光谱分析, 将本品与标准品同板 TLC, 并与文献 [9] 对照, 分别确证化合物 IV 为 β -谷甾醇 (IV), 化合物 V 为胡萝卜甙, 化合物 VI 为一长链混合脂肪酸。

致谢 植物材料由本所赵子恩高级工程师采集并鉴定, 红外光谱由本所技术室测定, 紫外光谱由武汉健民制药厂测定, 氢谱由中科院武汉物理与数学所姜丽红同志测定, 质谱由中科院水生生物所张银华工程师测定, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 黄成就 中国芸香科植物研究 植物分类学报 I, 1957, 6(1): 1~143
- 2 鄂西草药名录 中国科学院武汉植物园编 1964: 64
- 3 朱卫, 屠治本 单面针的生物碱研究 武汉植物学研究, 1986, 4(3): 253~255
- 4 朱克刚, 丁牧良, 屠治本等 刺异叶花椒化学成分研究 武汉植物学研究, 1987, 5(1): 59~63
- 5 黄天宝, 朱卫, 屠治本等 狹叶花椒化学成分研究 武汉植物学研究, 1989, 7(4): 356~358
- 6 丁牧良, 任婉薇, 屠治本等 小花花椒化学成分研究 武汉植物学研究, 1988, 6(2): 201~202
- 7 黄天宝, 张景龄, 屠治本等 狹叶花椒化学成分研究 武汉植物学研究, 1991, 9(1): 89~92
- 8 崔天义, 朱卫, 屠治本等 巴山花椒化学成分研究 武汉植物学研究, 1994, 12(4): 371~374
- 9 李晓蒙, 李贞, 屠治本等 竹叶花椒化学成分研究 天然产物研究与开发, 1996, 8(4): 24~27
- 10 朱卫, 崔天义, 屠治本等 波叶花椒化学成分研究(I) 武汉植物学研究, 1998, 16(2): 191~192
- 11 汤俊, 朱卫, 屠治本等 蜈蚣花椒化学成分研究 中草药, 1995, 26(11): 563~565
- 12 Xiang Y, Zheng Q A, Zhang C K et al. Alkaloids and coumarins from *Zanthoxylum dimorphophyllum* Hemsl var. *spinifolium* Rehd et Wils J Wuhan Bot Res, 2000, 18(2): 143~145
- 13 屠治本 花椒属植物生物碱及其两个亚属合并问题 植物研究, 1985, 5(2): 61~69
- 14 任丽娟, 谢凤指, 张岚 香果花椒根的化学成分研究 植物学报, 1991, 33(9): 718~721