

滑叶花椒的生物碱研究

郭慧然* 肖耀文 金鑫

(中国科学院武汉植物研究所)

提 要 从芸香科滑叶花椒(*Zanthoxylum laetum* Drake)的根部分离出三种生物碱。经紫外光谱、红外光谱、核磁共振和质谱鉴定,分别为:(I)去甲基白屈菜红碱(N-Desmethy chelerythrine), (II)氧化两面针碱(Oxynitidine)及(III)氯化两面针碱(Nitidine chloride)。

关键词 滑叶花椒; 去甲基白屈菜红碱; 氧化两面针碱; 氯化两面针碱

滑叶花椒(*Zanthoxylum laetum* Drake)是芸香科花椒属植物,分布在云南东南部、广西西部及西南部。近年来,国内外对花椒属植物的一些种类的化学成份进行了研究,并报道花椒属植物中的某些生物碱具有抗菌消炎、镇痛及抗肿瘤活性。^[2, 6]我们在云南西双版纳采集滑叶花椒,该种植物的化学成份尚无报道,因而对其根部的化学成份进行了研究。

实 验 部 分

熔点测定用显微测熔仪测定,未经校正;紫外光谱测定用UV-VIS紫外分光光度计;红外光谱测定用PE-580B型红外光谱仪;核磁共振谱测定用Brucker WH-90型核磁共振仪;质谱用Finnigan-4510型。氯化两面针碱的核磁共振谱测定用FT-80型;质谱用MAT311A;柱层析硅胶用上海五四农场100—160目硅胶;薄层层析用青岛硅胶。

滑叶花椒根切碎,95%乙醇热回流提取,提取液减压浓缩,蒸干。干浸膏以2N盐酸加热反复捏溶,合并酸性提取液。加氨水碱化,至pH9—10。氯仿萃取。回收氯仿。浓缩液加2N盐酸过滤,滤取之沉淀物在硅胶柱进行柱层析分离,依次以氯仿,氯仿-乙醇,乙醇洗脱,从氯仿部份得化合物(I),氯仿-乙醇,乙醇洗脱部份得混晶。混晶再经硅胶柱层析,依次以苯,苯-乙醇,乙醇洗脱,在苯洗脱部份得晶(II)粗品,在苯-乙醇,乙醇洗

本文于1985年3月6日收到。

* 现在工作单位:中国科学院华南植物研究所。

致谢:植物标本由华南植物研究所黄成就研究员鉴定;紫外光谱由本所卢大炎同志测试;红外光谱由武汉市化工研究所测试;核磁共振、质谱由昆明植物研究所和广东测试所测试。

脱部份得晶(Ⅲ)粗品。晶(Ⅱ)粗品经硅胶 G 制备薄层层析, 得化合物(Ⅱ)。晶(Ⅲ)粗品再经硅胶柱层析, 依次以氯仿, 氯仿-甲醇洗脱, 在氯仿-甲醇(9:1)洗脱部份得化合物Ⅲ。

[I] N-Desmethylchelerythrine

无水乙醇中重结晶, 得橙黄色针晶, mp 216—218℃, 在硅胶薄层上呈单一黄绿色荧光斑点, 此斑点以改良 Dragendorff 试剂显色, 先呈深紫色后变为棕色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm^[6]: 243, 258, 278, 325, 364, 386。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹^[1]: 2840 (OCH₃), 1600, 1586, 1555, 1500 () , 957 (CH₂)。NMR (CDCl₃) $\delta^{(4.5)}$: 4.05 (3H, s, —OMe), 4.12 (3H, s, —OMe), 6.13 (2H, s, CH₂), 7.26 (1H, s, C₁—H), 8.71 (1H, s, C₄—H), 9.74 (1H, s, C₈—H), 7.57 (1H, d, J = 8.8 Hz, C₆—H), 8.33 (2H, d, J = 8.8 Hz, C₁₀, C₁₁—H), 7.83 (1H, d, J = 8.8 Hz, C₁₂—H)。MS (m/e)^[3]: 333 (M⁺), 318, 304, 290, 275, 232, 217, 190, 166。

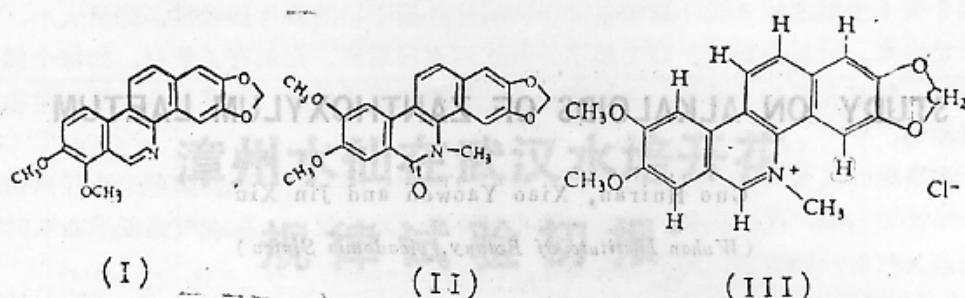
[II] Oxynitidine

无水乙醇中重结晶, 为淡紫色针晶, mp 288—290℃, 在紫外光下呈蓝紫色荧光, 以改良 Dragendorff 试剂显色, 呈紫黑色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm^[3]: 251, 268, 278, 289, 321, 335, 367。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹^[3]: 2850 (OCH₃), 1643 (CON), 1615, 1600, 1535, 1500 () , 938 (CH₂)。NMR (CDCl₃) $\delta^{[3]}$: 3.98 (3H, s, —NMe), 4.07 (3H, s, —OMe), 4.11 (3H, s, —OMe), 6.11 (2H, s, CH₂), 7.19 (1H, s, C₁—H), 7.59 (1H, s, C₄—H), 7.93 (1H, s, C₇—H), 7.64 (1H, s, C₁₀—H), 7.80 (1H, d, J = 8.8 Hz, C₁₁—H), 7.57 (1H, d, J = 8.8 Hz, C₁₂—H)。MS (m/e)^[2]: 363 (M⁺), 348, 334, 318, 305, 290, 277, 262, 247, 234, 219, 204, 190, 181, 167。

[III] Nitidine chloride

氯仿-甲醇(9:1)中重结晶, 得黄色绢丝状晶, mp 280—282℃。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm^[3]: 229, 270, 295, 328, 390。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹^[2]: 2845 (OCH₃), 1620, 1510 () , 940 (CH₂)。NMR (DMSO-d₆) $\delta^{[5]}$: 4.05 (3H, s, —OMe), 4.24 (3H, s, —OMe), 4.90 (3H, s, —NMe), 6.35 (2H, s, CH₂), 7.77 (1H, s, C₁—H), 7.91 (1H, s, C₄—H), 9.88 (1H, s, C₆—H), 8.36 (1H, s, C₇—H), 8.31 (1H, s, C₁₀—H), 8.85 (1H, d, J = 8.9 Hz, C₁₁—H), 8.24 (1H, d, J = 8.9 Hz, C₁₂—H)。MS (m/e)^[2]: 348 (M⁺), 333, 318, 290, 275, 260, 247, 232, 217, 214, 202, 189, 175, 166, 5 (m/2e)。

以上结晶(I)、(II)、(III)的结构式分别鉴定如下:



参 考 文 献

- [1] 任丽娟、谢凤指, 1981: 花椒根的生物碱研究. 药学报, 16(9): 672—677.
- [2] 黄治勋、李志和, 1980: 两面针抗肿瘤有效成分研究. 化学学报, 38(6): 535—542.
- [3] 石井 永他, 1972: ミカン科植物アルカロイド研究(第19报), アコウザンミョウ *Xanthoxylum inerme* Koidz. (*Fagara bcninensi* Koidz.) の成分その1 樹皮および木部の成分検索. 药学杂志, 92(2): 118—128.
- [4] 石井 永他, 1974: ミカン科植物成分の研究(第20报), イワザンミョウ *Xanthoxylum arnottianum* Maxim. の成分その1 根の木質の検索. 药学杂志, 94(3): 309—321.
- [5] 石井 永他, 1976: ミカン科植物成分の研究(第31报), 台湾产ツルザンミョウ *Xanthoxylum cuspidatum* Champ. (*Fagara cuspidata* Engl.) の成分. 药学杂志, 96(12): 1458—1467.
- [6] W.M. Messmer et al., 1972: Fagaronine, a new tumor inhibitor isolated from *Fagara zanthoxyloides* Lam. (Rutaceae), 61(11): 1858.

一、材料和方法

试验材料于1984年10月购自中国水仙的主要产地, 福建龙海县的锦坪生产队, 规格为46粒商品鳞茎(圆径23—28厘米, 三年生, 每袋10个)。

STUDY ON ALKALOIDS OF ZANTHOXYLUM LAETUM

Guo Huiran, Xiao Yaowen and Jin Xin

(Wuhan Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract Three alkaloids were isolated from the root of *Zanthoxylum laetum* Drake. They were identified as (I) N-Desmethylchelerythrine (II) Oxynitidine and (III) Nitidine chloride by UV, IR, NMR, MS.

Key words *Zanthoxylum laetum*; N-Desmethylchelerythrine; Oxynitidine; Nitidine chloride

NITIDINE CHLORIDE

氯仿-甲醇(9:1)中重结晶,得黄色针状晶体,mp 280—282°C. UV, λ_{max} nm²⁵:

220, 270, 293, 328, 390, IR $_{\text{KBr}}$, cm⁻¹: 2845 (OCH₃), 1620, 1510 ($\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{smallmatrix}$), 1240 ($\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ CH₂), NMR (DMSO-d₆) δ : 4.05 (3H, s, -OMe), 4.24 (3H, s, -OMe), 4.90 (3H, s, -NMe), 6.35 (2H, s, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ CH₂), 7.27 (1H, s, C₁-H), 7.91 (1H, s, C₂-H), 9.82 (1H, s, C₃-H), 8.36 (1H, s, C₄-H), 8.31 (1H, s, C₅-H), 8.85 (1H, d, J=8.9Hz, C₆-H), 8.14 (1H, d, J=8.9Hz, C₇-H), MS(m/e)⁺: 348 (M⁺), 323, 318, 299, 273, 250, 247, 232, 217, 214, 203, 189, 176, 168, 5 (m/z).