

• 化学成分 •

竹叶椒化学成分的研究

陈玉¹, 胡昀², 贺红武³, 胡鑫², 杨光忠^{2*}

1. 中南民族大学化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430074

2. 中南民族大学药学院, 湖北 武汉 430074

3. 华中师范大学化学学院, 湖北 武汉 430079

摘要: 目的 研究竹叶椒 *Zanthoxylum planispinum* 树皮的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及制备液相等技术分离纯化竹叶椒树皮的化学成分, 并利用波谱技术鉴定其结构。结果 从竹叶椒树皮中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为降白屈菜红碱(1)、得卡瑞花椒碱(2)、6-丙酮基-N-甲基-2-氢得卡瑞花椒碱(3)、arnottianamide(4)、platydesmine(5)、4-甲氧基-1-甲基-2-喹诺酮(6)、 β -[(3-甲氧基-1, 3-二氧正丙基)氨基]苯丙酸甲酯(7)、3-O-阿魏酰基奎尼酸甲酯(8)、去-4', 4''-O-二甲基表望春花素(9)、柄果花椒素 A(10)、竹叶椒素 B(11)。结论 化合物 11 为新化合物, 命名为竹叶椒素 B, 化合物 7 为新的天然产物, 其余化合物为首次从该植物中分离得到。

关键词: 竹叶椒; 降白屈菜红碱; 得卡瑞花椒碱; 3-O-阿魏酰基奎尼酸甲酯; 竹叶椒素 B

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)24-3429-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.24.001

Chemical constituents from barks of *Zanthoxylum planispinum*CHEN Yu¹, HU Yun², HE Hong-wu³, HU Xin², YANG Guang-zhong²

1. College of Chemistry and Material Sciences, South Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

2. College of Pharmacy, South Central Universities for Nationalities, Wuhan 430074, China

3. College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the barks of *Zanthoxylum planispinum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography and their structures were identified by spectral data. **Results** Eleven compounds were isolated from the barks of *Z. planispinum*. Their structures were identified as norchelerythrine (1), decarine (2), 6-acetyl-N-methyl-dihydrodecarine (3), arnottianamide (4), platydesmine (5), 4-methoxy-N-methylquinolin-2-one (6), benzenepropanoic acid, β -[(3-methoxy-1, 3-dioxopropyl) amino] methyl ester (7), 3-O-(E)-feruloyl quinic acid methyl ester (8), de-4', 4''-O-dimethylepipinagnolin (9), zanthopodocarpin A (10), and biplanispin B (11). **Conclusion** Compound 11 is a new compound named biplanispine B. Compound 7 is a new natural product and other compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Zanthoxylum planispinum* Sieb. et Zucc.; norchelerythrine; decarine; 3-O-(E)-feruloyl quinic acid methyl ester; biplanispine B

花椒属植物属芸香科, 全世界约 250 种, 我国有 45 种, 13 变种, 尤以长江南及西南诸省最多。有关该属植物化学成分的研究, 国内外有较多报道, 其主要成分为生物碱、酰胺、木脂素、香豆素、三萜、黄酮、甾醇、挥发油等^[1]。竹叶椒 *Zanthoxylum planispinum* Sieb. et Zucc. 是芸香科 (Rutaceae) 花椒属 *Zanthoxylum* Linn. 植物, 分布于我国华东、中南、西南及陕西、甘肃、台湾等地, 主治胃寒、蛔

虫、腹痛、牙痛和湿疮等疾病^[2], 有小毒。化学成分研究表明其根、木质部及树皮含生物碱类成分, 如茵芋碱、白鲜碱、木兰花碱、 γ -崖椒碱和竹叶椒碱^[3]。为进一步合理开发该药用植物, 明确其生物活性的物质基础, 本实验对竹叶椒树皮的化学成分进行了较系统的研究, 从中得到了 11 个化合物, 分别鉴定为降白屈菜红碱 (norchelerythrine, 1)、得卡瑞花椒碱 (decarine, 2)、6-丙酮基-N-甲基-

收稿日期: 2013-09-18

基金项目: 国家科技支撑计划 (2012BAI27B06)

*通信作者 杨光忠, 男, 教授, 主要研究方向为民族药有效物质基础的研究。Tel: (027)67841196 E-mail: yanggz888@126.com

二氢得卡瑞花椒碱 (6-acetonyl-*N*-methyl-dihydro-decarine, **3**)、arnottianamide (**4**)、platydesmine (**5**)、4-甲氧基-1-甲基-2-喹诺酮 (4-methoxy-*N*-methylquinolin-2-one, **6**)、 β -[(3-甲氧基-1,3-二氧正丙基)氨基]苯丙酸甲酯 (β -[(3-methoxy-1,3-dioxopropyl)amino]methyl ester, **7**)、3-*O*-阿魏酰基奎尼酸甲酯 [3-*O*-(*E*)-feruloyl quinic acid methyl ester, **8**]、去-4',4''-*O*-二甲基表望春花素 (de-4',4''-*O*-dimethylepipimagnolin, **9**)、柄果花椒素 A (zanthopodocarpin A, **10**)、竹叶椒素 B (biplanispin B, **11**)。其中, 化合物 **1**~**4** 为苯骈菲啶类生物碱; 化合物 **5** 和 **6** 为喹啉类生物碱; 化合物 **7** 为酰胺类生物碱; 化合物 **10** 和 **11** 为 I 类二聚双环氧木脂素, 结构特点在于 2 个双环氧木脂素通过缩酮键连接, 且其中 1 个苯环的芳香性被破坏。化合物 **11** 为新化合物, 命名为竹叶椒素 B, 化合物 **7** 为新天然产物, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Perkin-Elmer 341 旋光仪 (珀金埃尔默公司); Bruker AM-300/600 型核磁共振谱仪 (布鲁克公司); Finnigan MAT 95 或 Finnigan LCQ-Deca 型质谱仪 (美国菲尼根公司); Ultimate 3000 型高效液相色谱仪 (美国戴安公司); 半制备型色谱柱为 5C18-MS-II (250 mm×10 mm, 5 μ m); 200~300 目硅胶和硅胶 H-TLC 薄层预制板 (青岛海洋化工厂); 50 μ m 反相材料 ODS (日本 YMC 公司); 所用试剂均为分析纯, 由上海第一化学试剂有限公司生产。

竹叶椒树皮于 2007 年 9 月采于湖北巴东, 由中南民族大学药学院万定荣教授鉴定为芸香科花椒属植物竹叶椒 *Zanthoxylum planispinum* Sieb. et Zucc., 植物标本 (07092701) 存放于中南民族大学药学院天然产物研究室。

2 提取与分离

竹叶椒树皮 (17 kg) 粉碎后用工业甲醇室温浸泡 3 次, 每次 24 h。真空抽滤得滤液, 减压旋蒸, 得甲醇提取物 1.6 kg。将甲醇提取物用 90% 水-甲醇溶解后, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得到石油醚部位 189 g、醋酸乙酯部位 354 g 和正丁醇部位 159 g。取醋酸乙酯部位 (307 g) 进行硅胶柱色谱, 用石油醚-丙酮 (9:1→8:2→7:3→6:4→1:1→0:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并得到 15 个组分 Fr. 1~15。Fr. 9 经过反复正、反相硅胶柱色谱和半制备 HPLC 得到化合物 **1** (20.0 mg)、**2**

(1.2 g)、**3** (9.8 mg)、**4** (7.5 mg)、**5** (10.0 mg)、**6** (3.1 mg)、**7** (10.0 mg)、**9** (18.0 mg)。Fr. 10 经过反复正、反相硅胶柱色谱和半制备 HPLC 得到化合物 **8** (17.6 mg)、**10** (110.0 mg)、**11** (21.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 橙黄色粉末, 与 Dragendorff's 试剂反应呈阳性。ESI-MS m/z : 334 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{20}H_{15}NO_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.27 (1H, s, H-1), 8.72 (1H, s, H-4), 9.75 (1H, s, H-6), 7.61 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-9), 8.37 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-10), 8.34 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-11), 7.86 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-12), 6.14 (2H, s, -OCH₂O-), 4.06 (3H, s, -OCH₃), 4.13 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 104.6 (C-1), 146.8 (C-2), 148.7 (C-3), 101.6 (C-4), 128.4 (C-4a), 132.1 (C-4b), 146.7 (C-6), 120.2 (C-6a), 145.0 (C-7), 149.6 (C-8), 121.9 (C-9), 118.5 (C-10), 127.4 (C-10a), 120.0 (C-10b), 118.4 (C-11), 129.9 (C-12), 130.1 (C-12a), 102.4 (-OCH₂O-), 62.1 (7-OCH₃), 57.0 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为降白屈菜红碱。

化合物 **2**: 橙黄色粉末, 与 Dragendorff's 试剂反应呈阳性。ESI-MS m/z : 320 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{19}H_{13}NO_4$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.53 (1H, s, H-1), 8.54 (1H, s, H-4), 9.59 (1H, s, H-6), 7.60 (1H, $J = 8.7$ Hz, H-9), 8.47 (1H, $J = 8.7$ Hz, H-10), 8.52 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-11), 7.97 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-12), 6.23 (2H, s, -OCH₂O-), 4.03 (3H, s, 7-OCH₃), 10.15 (1H, s, 8-OH); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 104.5 (C-1), 147.9 (C-2), 148.1 (C-3), 100.9 (C-4), 128.3 (C-4a), 138.6 (C-4b), 145.8 (C-6), 121.6 (C-6a), 142.1 (C-7), 147.5 (C-8), 123.6 (C-9), 118.6 (C-10), 126.4 (C-10a), 120.0 (C-10b), 118.6 (C-11), 127.0 (C-12), 129.1 (C-12a), 101.4 (-OCH₂O-), 61.1 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为得卡瑞花椒碱。

化合物 **3**: 橙黄色粉末, 与 Dragendorff's 试剂反应呈阳性。ESI-MS m/z : 392 $[M+H]^+$, 390 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{23}H_{21}NO_5$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.38 (2H, s, H-1, 4), 4.97 (1H, m, H-6), 6.98 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-9), 7.61 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-10), 7.83 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-11), 7.57 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-12), 3.93 (3H, s, 7-OCH₃), 6.22 (2H, s, -OCH₂O-), 2.30 (2H, m, H-1'), 2.15 (3H, s, H-3'), 9.75

(1H, s, 8-OH); ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 104.9 (C-1), 148.4 (C-2), 147.8 (C-3), 100.2 (C-4), 123.9 (C-4a), 138.8 (C-4b), 55.0 (C-6), 122.9 (C-6a), 150.5 (C-7), 144.6 (C-8), 116.7 (C-9), 119.7 (C-10), 131.0 (C-10a), 128.3 (C-10b), 120.4 (C-11), 124.5 (C-12), 127.2 (C-12a), 47.7 (C-1'), 207.3 (C-2'), 31.0 (C-3'), 101.9 (-OCH₂O-), 60.8 (7-OCH₃), 43.1 (*N*-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 6-丙酮基-*N*-甲基-二氢得卡瑞花椒碱。

化合物 **4**: 白色粉末, 与 Dragendorff's 试剂反应呈阳性。分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.16 (1H, s, H-1), 7.28 (1H, s, H-4), 8.24 (1H, s, -CHO), 6.61 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-9), 6.88 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-10), 7.80 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-11), 7.38 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-12), 3.08 (3H, s, *N*-CH₃), 3.98, 4.00 (各 3H, s, $2 \times$ -OCH₃), 6.16 (2H, s, -OCH₂O-); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 104.2 (C-1), 149.5 (C-2), 148.3 (C-3), 99.5 (C-4), 129.0 (C-4a), 135.8 (C-4b), 164.8 (C-6), 146.9 (C-6a), 136.0 (C-7), 152.3 (C-8), 104.6 (C-9), 127.6 (C-9), 118.8 (C-10a), 133.6 (C-10b), 127.6 (C-11), 125.3 (C-12), 131.5 (C-12a), 33.2 (*N*-CH₃), 56.0 (-OCH₃), 61.4 (-OCH₃), 101.7 (-OCH₂O-)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 *arnottianamide*。

化合物 **5**: 无色油状物, 与 Dragendorff's 试剂反应呈阳性。ESI-MS m/z : 260 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 258 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.66 (1H, dd, $J = 8.4, 7.8$ Hz, H-2), 3.58 (1H, m, H-3a), 3.68 (1H, m, H-3b), 7.97 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.29 (1H, dd, $J = 7.8, 7.2$ Hz, H-6), 7.55 (1H, dd, $J = 7.8, 7.2$ Hz, H-7), 7.72 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 1.29, 1.47 (各 3H, s, $2 \times$ -CH₃), 4.25 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 86.7 (C-2), 29.2 (C-3), 101.8 (C-4a), 159.2 (C-4), 120.2 (C-5a), 122.3 (C-5), 123.7 (C-6), 130.0 (C-7), 126.8 (C-8), 147.3 (C-8a), 168.9 (C-1a), 71.7 (C-9), 24.6 (C-10), 26.4 (C-11), 58.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 *platydesmine*。

化合物 **6**: 淡黄色油状物, 与 Dragendorff's 试剂反应呈阳性。分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.05 (1H, s, H-3), 7.98 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 7.23 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-6), 7.59 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7), 7.34 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-8), 3.69

(3H, s, *N*-CH₃), 3.96 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 163.8 (C-2), 96.5 (C-3), 162.6 (C-4), 116.4 (C-4a), 123.3 (C-5), 121.6 (C-6), 131.2 (C-7), 114.0 (C-8), 139.7 (C-8a), 29.4 (*N*-CH₃), 55.8 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为 4-甲氧基-1-甲基-2-喹诺酮。

化合物 **7**: 无色油状物, 由 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 DEPT 推断其分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ 。 ^1H -NMR 在 δ_{H} 7.32 (5H, brs) 为苯环单取代的特征信号, ^{13}C -NMR 和 DEPT 数据 δ_{C} 140.2 (s), 2×128.5 (d), 2×126.1 (d) 和 127.5 (d) 进一步证明单取代苯环的存在 (如图所示片段 A), 还有 1 个酰胺质子信号 δ_{H} 8.07 (1H, d, $J = 7.2$ Hz), 1 个次甲基的信号 δ_{H} 5.47 (1H, ddd, $J = 7.2, 6.6, 6.0$ Hz) 和 2 个亚甲基的信号, ^{13}C -NMR 数据除了单取代苯环的信号以外, 还有 3 个羰基的信号 (δ_{C} 171.4, 169.4, 164.2)、2 个甲氧基的信号 (δ_{C} 52.7, 52.0)、2 个亚甲基的信号 (δ_{C} 40.0 和 41.0) 和 1 个次甲基的信号 (δ_{C} 49.7)。 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 推出该化合物还存在片段 B 和 C, 根据 HMBC 相关 (图 1) 推测片段 A、B 和 C 的连接, 从而鉴定该化合物的结构为 β -[(3-甲氧基-1, 3-二氧正丙基)胺基] 苯丙酸甲酯。Peukert 等^[9]在合成焦磷酸合成酶抑制剂中, 通过 α -氨基酸甲酯同丙二酸甲酯酰氯反应, 得到化合物 **7**, 本实验首次从自然界分离到该化合物, 为新的天然产物, 通过 2D-NMR 对其核磁数据进行了归属。 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.32 (5H, brs, H-2~6), 5.47 (1H, ddd, $J = 7.2, 6.6, 6.0$ Hz, H-7), 8.07 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, NH), 3.34 (2H, d, $J = 1.5$ Hz, H-10), 2.96 (1H, dd, $J = 15.6, 6.6$ Hz, H-13a), 2.86 (1H, dd, $J = 15.6, 6.0$ Hz, H-13b), 3.76, 3.63 (各 3H, s, $2 \times$ -OCH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.2 (C-1), 128.5 (C-2, 6), 126.1 (C-3, 5), 127.5 (C-4), 49.7 (C-7), 164.2 (C-9), 41.0 (C-10), 169.4 (C-11), 40.0 (C-12), 171.4 (C-13), 52.7 (-OCH₃), 52.0 (-OCH₃)。

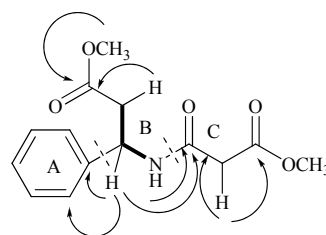


图 1 化合物 **7** 的 HMBC 相关图
Fig. 1 Key HMBC correlation of compound **7**

化合物 **8**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 405 $[M+Na]^+$, 381 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{18}H_{22}O_9$ 。 1H -NMR (300 MHz, CD_3COCD_3) δ : 1.95~2.31 (4H, m, H-2, 6), 5.38 (1H, m, H-3), 4.08 (1H, m, H-4), 4.32 (1H, m, H-5), 3.93 (3H, s, $-OCH_3$), 3.69 (3H, s, $-OCH_3$), 7.34 (1H, brs, H-2'), 7.14 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.87 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6'), 7.59 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 6.36 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3COCD_3) δ : 75.3 (C-1), 37.3 (C-2), 72.5 (C-3), 70.8 (C-4), 70.2 (C-5), 38.1 (C-6), 173.8 (C-7), 51.9 (C-8), 126.7 (C-1'), 110.6 (C-2'), 148.1 (C-3'), 149.5 (C-4'), 115.4 (C-5'), 123.3 (C-6'), 145.2 (C-7'), 115.3 (C-8'), 166.4 (C-9'), 55.7 (C-10')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 3-*O*-阿魏酰基奎尼酸甲酯。

化合物 **9**: 白色粉末。分子式 $C_{21}H_{24}O_7$ 。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.32 (1H, m, H-1), 4.86 (1H, d,

$J = 5.1$ Hz, H-2), 4.13 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-4a), 3.85 (1H, m, H-4b), 2.91 (1H, m, H-5), 4.44 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-6), 3.32 (1H, m, H₂-8a), 3.85 (1H, m, H₂-8b), 6.83~6.91 (3H, m, H-2', 5', 6'), 6.59 (2H, s, H-2'', 6''), 3.90 (9H, s, $3 \times -OCH_3$); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 50.4 (C-1), 82.4 (C-2), 71.2 (C-4), 54.6 (C-5), 87.9 (C-6), 69.8 (C-8), 129.7 (C-1'), 108.7 (C-2'), 147.0 (C-3'), 145.6 (C-4'), 114.5 (C-5'), 119.4 (C-6'), 133.2 (C-1''), 102.5 (C-2''), 147.2 (C-3''), 133.9 (C-4''), 147.2 (C-5''), 102.5 (C-6''), 56.1 ($-OCH_3$), 56.6 ($2 \times -OCH_3$)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为去-4', 4''-*O*-二甲基表望春花素。

化合物 **10**: 白色粉末。 $[\alpha]_D^{25} -263.3^\circ$ (c 0.4, $CHCl_3$)。EI-MS m/z : 402, 356, 149; HR-ESI-MS $[M+Na]^+$ 781.249 7 (计算值 781.247 2, $C_{41}H_{42}O_{14}Na$), 推断其分子式为 $C_{41}H_{42}O_{14}$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 和 ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) 数据见表 1

表 1 化合物 **10** 和 **11** 的 A 部分的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据
Table 1 1H -NMR and ^{13}C -NMR data of part A of compounds **10** and **11**

碳位	10		11	
	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C
1	2.85 (1H, m)	54.5 (d)	3.08 (1H, m)	54.4 (d)
2	4.38 (1H, d, $J = 6.6$ Hz)	87.6 (d)	4.75 (1H, d, $J = 5.4$ Hz)	85.6 (d)
4	3.18 (1H, m), 3.80 (1H, m)	69.5 (t)	4.20 (1H, m), 3.86 (1H, m)	71.5 (t)
5	3.31 (1H, m)	49.7 (d)	3.08 (1H, m)	54.3 (d)
6	4.83 (1H, d, $J = 6.0$ Hz)	81.8 (d)	4.75 (1H, d, $J = 5.4$ Hz)	85.6 (d)
8	4.10 (1H, m), 3.81 (1H, m)	71.0 (t)	4.20 (1H, m), 3.86 (1H, m)	72.0 (t)
9	—	134.8 (s)	—	134.8 (s)
10	6.74~6.84 (1H, m)	106.5 (d)	6.78~6.93 (1H, m)	106.4 (d)
11	—	147.2 (s)	—	147.1 (s)
12	—	148.5 (s)	—	148.5 (s)
13	6.74~6.84 (1H, m)	108.1 (d)	6.78~6.93 (1H, m)	108.2 (d)
14	6.74~6.84 (1H, m)	119.5 (d)	6.78~6.93 (1H, m)	119.3 (d)
15	—	137.2 (s)	—	139.8 (s)
16	6.96 (1H, brs)	109.8 (d)	6.78~6.93 (1H, m)	109.8 (d)
17	—	152.8 (s)	—	152.9 (s)
18	—	140.7 (s)	—	141.4 (s)
19	7.15 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	124.0 (d)	7.20 (1H, d, $J = 8.1$ Hz)	124.0 (d)
20	6.74~6.84 (1H, m)	117.7 (d)	6.78~6.93 (1H, m)	118.0 (d)
-OCH ₂ O-	5.92 (2H, s)	101.0 (t)	5.97 (2H, s)	101.1 (t)
-OCH ₃	3.80 (3H, s)	54.5 (q)	3.80 (3H, s)	55.6 (q)

和表2,结合2D-NMR的数据并与文献报道^[12]比对,鉴定化合物**10**为柄果花椒素A。结构见图2。

化合物**11**:白色粉末。 $[\alpha]_D^{23}$ -173° (c 0.745, CHCl_3), HR-ESI-MS 显示出准分子离子峰为 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 781.248 7 (计算值 781.247 2, $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{O}_{14}\text{Na}$), 推断其分子式为 $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{O}_{14}$ 。分子式提示化合物**11**为**10**的异构体。比较化合物**10**和**11**的 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) 和 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) 数据,发现两者的NMR数据极其相似,其主要的差异在A部分,化合物**10**的C-4, C-5和C-6化学位移分别为 δ 69.5, 49.7和81.8,而化合物**11**的C-4,

C-5和C-6化学位移分别向低场移动,位移为 δ 71.5, 54.3和85.6,同时H-2与H-6两个连氧苄基次甲基质子信号分别在 δ 4.75 (1H, d, $J = 4.5$ Hz) 和4.75 (1H, d, $J = 4.5$ Hz), 为对称型的双四氢呋喃环木脂素特征信号,说明化合物**11**的C-6的构型同**10**的相反,ROESY相关证实上述推断,ROESY谱显示H-2 β 和H-6 β 分别与H-8 β 和H-4 β 有相关,H-1 α 和H-5 α 分别与H-4 α 与H-8 α 有相关,以上数据表明,其C-2和C-6的芳香基都位于e键。化合物**11**同**10**一样是1个二聚木脂素,A部分与B部分的连接位置通过 ^{13}C -NMR的数据确定,因为A部分

表2 化合物**10**和**11**的B部分的 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR的数据
Table 2 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of part B of compounds **10** and **11**

碳位	10		11	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1'	3.42 (1H, m)	48.7 (d)	3.38 (1H, m)	48.7 (d)
2'	4.60 (1H, dd, $J = 6.0, 2.4$ Hz)	84.5 (d)	4.66 (1H, dd, $J = 8.2, 2.5$ Hz)	84.6 (d)
4'	4.15 (1H, dd, $J = 9.0, 7.2$ Hz)	72.4 (t)	4.13 (1H, m)	72.4 (t)
	3.68 (1H, dd, $J = 9.6, 6.0$ Hz)		3.71 (1H, dd, $J = 8.7, 6.6$ Hz)	
5'	3.18 (1H, m)	54.5 (d)	3.23 (1H, m)	54.2 (d)
6'	4.70 (1H, d, $J = 5.4$ Hz)	84.2 (d)	4.75 (1H, d, $J = 4.5$ Hz)	84.2 (d)
8'	4.06 (1H, m), 3.80 (1H, m)	72.3 (t)	4.13 (1H, m), 3.86 (1H, m)	72.3 (t)
9'	3.23 (1H, dd, $J = 10.2, 3.0$ Hz)	52.0 (d)	3.31 (1H, dd, $J = 10.2, 3.0$ Hz)	51.9 (d)
10'	4.34 (1H, dd, $J = 10.2, 6.6$ Hz)	73.0 (d)	4.38 (1H, m)	73.0 (d)
11'	—	105.1 (s)	—	105.2 (s)
12'	—	167.6 (s)	—	167.6 (s)
13'	5.51 (1H, s)	102.9 (d)	5.54 (1H, s)	102.9 (d)
14'	—	195.9 (s)	—	195.9 (s)
15'	—	133.3 (s)	—	133.3 (s)
16'	6.88 (1H, d, $J = 1.8$ Hz)	109.2 (d)	6.74~6.84 (1H, m)	109.2 (d)
17'	—	147.9 (s)	—	148.0 (s)
18'	—	149.1 (s)	—	149.1 (s)
19'	6.74~6.84 (1H, m)	110.9 (d)	6.74~6.84 (1H, m)	110.9 (d)
20'	6.74~6.84 (1H, m)	118.2 (d)	6.74~6.84 (1H, m)	118.2 (d)
-OCH ₂ O-	5.42 (1H, s), 5.14 (1H, s)	100.8 (t)	5.47 (1H, s) 5.23 (1H, s)	100.8 (t)
-OCH ₃	3.85 (3H, s)	55.9 (q)	3.91 (3H, s)	55.9 (q)
-OCH ₃	3.83 (3H, s)	55.7 (q)	3.89 (3H, s)	55.6 (q)
10'-OH	3.85 (1H, d, $J = 6.6$ Hz)	—		

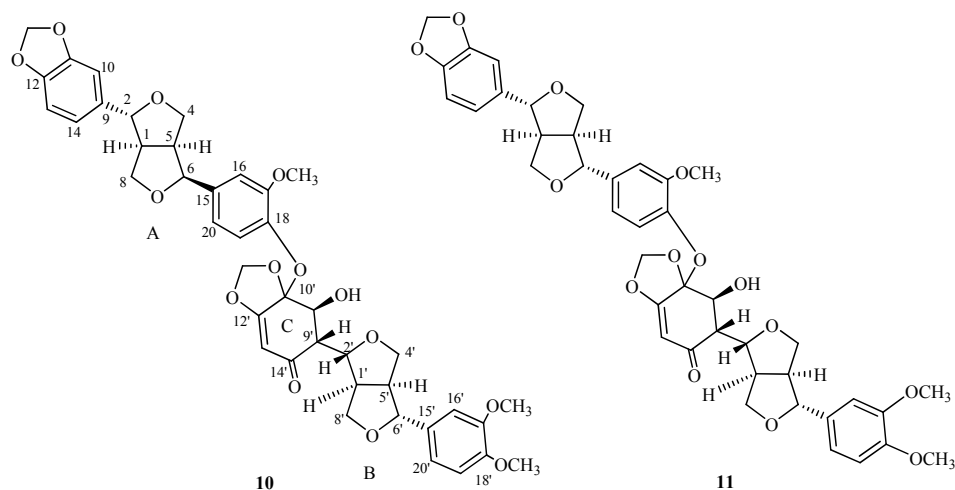


图2 化合物10和11的结构

Fig. 2 Structures of compounds 10 and 11

的C-18与B部分的C-11'是连氧季碳,推测A部分的OH-(C-18)与B部分的OH-(C-11')脱水形成醚键,综上所述,该化合物的结构如图2所示,命名为竹叶椒素B。

参考文献

- [1] 孙小文, 段志兴. 药用植物研究进展 [J]. 药学学报, 1996, 31(3): 231-240.
- [2] 方志先, 廖朝林. 湖北恩施药用植物志 [M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2006.
- [3] 陈冀胜, 郑 硕. 中国有毒植物 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [4] Martin M T, Rasoanaivo L H, Raharisolalao A. Phenanthridine alkaloids from *Zanthoxylum madagascariensis* [J]. *Fitoterapia*, 2005, 76(6): 590-593.
- [5] Fernandes C C, Viera P C, Silva V C, et al. 6-acetonyl-N-methyl-dihydrodecarine, a new alkaloid from *Zanthoxylum riedelianum* [J]. *J Brazil Chem Soc*, 2009, 20(2): 379-382.
- [6] Ng K M, Gray A I, Waterman P G. Limonoids, alkaloids, and a coumarin from the root and stem barks of *Tetradium glabrifolium* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(6): 1160-1163.
- [7] Boyd D R, Sharma N D, Barr S A, et al. Synthesis and absolute stereochemistry assignment of enantiopure dihydrofuro- and dihydropyrano-quinoline alkaloids [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 2000, 1(20): 3397-3405.
- [8] 杨修伟. 生物碱 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] Peukert S, Sun Y, Zhang R, et al. Design and structure-activity relationships of potent and selective inhibitor of undecaprenyl pyrophosphate synthase (UPPS): Tetramic, teronic acids and dihydropyridin-2-ones [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2008, 18(6): 1840-1844.
- [10] 高金海, 王红武, 宋国强, 等. NMR 研究紫苑中两个酚性化合物的结构及立体化学 [J]. 波谱学杂志, 1994, 11(4): 391-397.
- [11] Miyazawa M, Kasahara H, Kameoka H. Microbial oxidation of (+)-epimagnolin A by *Aspergillus niger* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(5): 1191-1193.
- [12] Zhou X J, Chen X L, Li X S, et al. Two dimeric lignans with an unusual α , β -unsaturated ketone motif from *Zanthoxylum podocarpum* and their inhibitory effects on nitric oxide production [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2011, 21(1): 373-376.