

# 两面针化学成分的研究

上海市中医门诊部(200041) 汤玉妹

两面针 *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC. 系芸香科花椒属植物, 分布于我国的福建、广东、广西、云南等地, 民间常用其治疗风湿性关节炎、牙痛、胃痛、咽喉肿痛及毒蛇咬伤等症。对其化学成分已报道有氯化两面针碱 (nitidine chloride), 氧化两面针碱 (oxynitidine), 二氢两面针碱 (dlhydronitidine), 6-甲氧基-5,6-二氢白屈菜红碱 (6-methoxy-5,6-dihydrochelerythrine),  $\alpha$ -别隐品碱 ( $\alpha$ -allocryptopine) 和茵芋碱 (sk-imianine) 等生物碱[1]。作者在对其进一步的1 研究中除分得生物碱外, 还分离得到 $\beta$ -香树脂醇 ( $\beta$ -amyrin), 左旋细辛脂素 (l-asarine) 和橙皮甙 (hespetidine)。该3种成分均系首次从两面针中得到, 本文报道它们的提取分离及鉴定。

## 1 提取分离

两面针茎皮1.1kg, 粉碎后分别用石油醚、醋酸乙酯及甲醇回流提取。石油醚提取部分上硅胶低压柱层析, 以石油醚、石油醚-醋酸乙酯混合溶剂洗脱, 得 $\beta$ -香树脂醇(8mg), 左旋细辛脂素(15mg)。甲醇提取物上硅胶 低压柱层析, 以醋酸乙酯-甲醇混合溶剂洗脱得橙皮甙(17mg)。

## 2 鉴定

晶 I 为无色针晶, mp196 $^{\circ}$ C(甲醇)。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3300 (br), 2940, 1465, 1385, 1095, 1035, 1000。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 0.79 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.81 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (6H, s,  $2 \times \text{CH}_3$ ), 0.92 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.96 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.99 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.21 (1H, br,  $\text{C}_3\text{-H}$ ), 5.18 (1H, br,  $\text{C}_{12}\text{-H}$ )。EIMS  $m/z$ : 426 ( $\text{M}^+$ ), 411, 408, 393, 218 (基峰), 207, 203, 189。以上数据与文献[2]推定的 $\beta$ -香树脂醇的数据基本一致,

晶 II 为无色针晶, mp122 $^{\circ}$ C(甲醇)。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1600, 1500, 1488, 1440, 1252,

1075, 1035, 930。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 2.80~3.31 (2H, m,  $\text{C}_1, \text{C}_8\text{-H}$ ), 3.82~4.16 (4H, m,  $\text{C}_4, \text{C}_5\text{-H}$ ), 4.40 (1H, d,  $J=7\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 4.83 (1H, d,  $J=5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_2\text{-H}$ ), 5.96 (4H, s,  $2 \times -\text{OCH}_2\text{O}-$ ), 6.80~6.89 (6H, zxs,  $6 \times \text{ArOH}$ )。与已知左旋细辛脂素同薄层层析,  $R_f$ 值与显色行为一致[2]。

晶 III 为细小针晶, mp260~261 $^{\circ}$ C(甲醇)。  
UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 225, 284, 330;  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3}$  nm

310, 385;  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}}$  nm: 308, 387;

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{NaOAc}}$  nm: 285, 332。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3400,

3080, 2840, 1620, 1572, 1510, 1240, 1080, 1060, 1050, 1033, 1020, 817, 810。晶 III 置2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 加热回馏水解8h, 水解液用乙醚萃取, 醚液水洗至中性, 回收乙醚, 残留物用稀乙醇重结晶, 得淡黄色针晶。mp225~226 $^{\circ}$ C。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 288, 331

(sh)。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3250, 3070, 2830, 1625, 1600, 1570, 1500, 1495, 1280, 1275, 1260, 1025, 814, 805。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ ppm: 2.75 (1H, m,  $J=18, 5\text{Hz}$ ), 3.25 (1H, m,  $J=18, 14\text{Hz}$ ), 3.80 (3H, s), 5.47 (1H, dd,  $J=14, 5\text{Hz}$ ), 5.93 (2H, brd), 6.97 (3H, brd), 9.12, 10.40, 12.20 (各1H, s, 加 $\text{D}_2\text{O}$  信号消失)。EIMS  $m/z$ : 302, 301, 179, 153, 152, 150, 137 (基峰), 135, 124, 107。水解母液经纸层析和薄层层析鉴定为鼠李糖和葡萄糖。以上数据与文献[3]所报道的橙皮甙基本一致。

致谢: 核磁共振和质谱由上海医药工业研究院代测; 紫外光谱和红外光谱由华东师范大学测定, 左旋细辛脂素由上海医药工业研究院孔德云同志惠赠。

## 参 考 文 献

- 1 黄治勋, 等. 化学学报, 1980, 38(6): 535
- 2 任丽娟, 等. 药学报, 1984, 19(4): 268
- 3 戴金瑞, 等. 中草药, 1983, 14(5): 1

(1994-02-23收稿)