

大萆变型甲素 (V): $C_{20}H_{26}O_5$ EI-MS 1H ,

^{13}C NMR光谱数据与文献^[7]的数据一致。

大萆变型乙素 (VI): $C_{20}H_{24}O_5$ EI-MS 1H ,

^{13}C NMR光谱数据与文献^[9]的数据相一致

参考文献:

- [1] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [2] 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 66卷. 北京: 科学出版社, 1977.
- [3] Sun H D, Lin Z W, Xu Y L, *et al.* Structures of sculponeatin A, B, and C, three new diterpenoids having unique acetal structures from *Rabdosia sculponeata* [J]. Heterocycles, 1986, 24(1): 1-4.
- [4] Zhang R P, Zhang H J, Zhen Y L, *et al.* Diterpenoids from *Rabdosia sculponeata* [J]. China Chem Lett, 1991, 2(4): 20-

23.

- [5] Kubota T, Matsura T, Tsutsui T, *et al.* Constitution and stereochemistry of enmein, a diterpene from *Isodon trichocarpus* Kudo [J]. Tetrabedron, 1966, 22 1659-1699.
- [6] Kubo I, Kamikawa T, Kubota T. Studies on constituents of *Isodon japonicus* Hara, the structures and absolute stereochemistry of isodonal, trichodonin and epinodosin [J]. Tetrahedron, 1974, 30 615-622.
- [7] 王兆全, 王先荣, 董金广. 大萆香茶菜变型的抗菌新二萜——大萆变型甲素 [J]. 中草药, 1983, 14 1-5.
- [8] Fujita E, Fujita T, Taoka M, *et al.* Terpenoids. XXIV. Isolation of isodonal and epinodosin from *Isodon japonicus* and structure elucidation of sodeponin and epinodosinol, novel diterpenoids of the same plant [J]. Chem Pharm Bull, 1973, 21(6): 1357-1363.
- [9] 王兆全, 王先荣, 董金广, 等. 大萆变型乙素、丙素和戊素的化学结构 [J]. 植物学报, 1986, 28(1): 79-85.

川陕花椒化学成分研究

郑庆安, 张灿奎, 向 瑛, 屠治本*

(中国科学院武汉植物研究所, 湖北 武汉 430074)

摘要: 目的 研究川陕花椒茎的化学分析。方法 利用波谱方法和理化常数分析。结果 分得 9 个化合物, 分别鉴定为去甲白屈菜红碱 (*N*-des-methyl chelerythrine, I), 铁屎米酮 (canthin-6-one, II), 异紫花前胡香豆素 (marmesin, III), 哥伦比亚素 [($-$)-columbianetin, IV], 香木酯醇 (β -amyrin, V), β -谷甾醇 (VI), β -胡萝卜素 (β -daucosterol, VII), 七叶内酯 (aesculetin, VIII) 和花椒油素 (xanthoxylin, IX)。结论 以上化合物均为首次从该植物中分得, 化合物 I、II 为建立广义花椒属化学系统学研究提供了一定的佐证。化合物 II 具有显著的抗真菌活性。

关键词: 川陕花椒; 化学成分; 生物活性

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)05-0399-02

Chemical constituents from *Zanthoxylum piasezkii*

ZHEN G Qing-an, ZHANG Can-kui, XIANG Ying, TU Zhi-ben

(Wuhan Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Wuhan Hubei 430074, China)

Key words *Zanthoxylum piasezkii* Maxim; chemical constituents; bio-activity

花椒属 *Zanthoxylum* L. 植物的果实为我国西南地区著名的调味品, 并具有显著的药用效果, 具温中、和氣之功效^[1]。本属植物在我国广泛分布于长江以南及西南各省区, 多为灌木或藤本。花椒属在分类学上存在着 *Zanthoxylum* 和 *Fagara* 两个亚属的分合问题, 因而我们对花椒属植物进行了较为详细的化学研究^[2~8]。同时, 在对所得化学成分的活性测试中我们还发现其中部分生物碱具有较强的抗心律失常、抑制心肌肥厚的作用。川陕花椒主要分布于四川、陕西、甘肃等省, 生长于干燥河谷或路旁。果实富含挥发油, 民间用其入药, 具散寒健胃之功效。其化

学成分的研究迄今尚未报道。为了寻找新的具有显著生理活性的药用成分, 同时结合花椒属植物化学系统学进行研究, 我们初步研究了其茎的氯仿提取物, 从中共分得 13 种化合物, 其中 9 种分别鉴定为去甲白屈菜红碱、铁屎米酮、异紫花前胡香豆素、哥伦比亚素、 β -香木酯醇、 β -谷甾醇、 β -胡萝卜素、七叶内酯和花椒油素等。

化合物 III、IV 为同分异构体, 薄层行为非常接近, 紫外灯下均显亮蓝色荧光。质谱中分子离子峰均为 246, 唯一差别的是化合物 IV 多了一个 203 峰。参照^[1] HNMR 谱数据并结合文献^[9]报道, 可以确定

* 收稿日期: 2000-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 NO 30470064

作者简介: 郑庆安 (1970-), 男, 湖北安陆人, 博士生, 助理研究员, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: qanzheng@163.net

* 通讯联系人

化合物 III、IV 分别为异紫花前胡香豆素和哥伦比亚素。化合物 II 为一类广泛分布于芸香科、苦木科的化合物, Dragendorff 试剂显色呈阳性, 质谱显示其分子离子峰为 220, $^1\text{H NMR}$ 中显示其含有 8 个芳香质子, 结合我们早期研究, 并与标准品对照, 可确证此化合物为铁屎米酮。近期药理研究表明^[10], 此类化合物具有十分显著的抑制心肌肥厚以及抗心律失常失常的作用。

1 仪器和材料

熔点用 Yanagimoto 显微熔点测定仪测定, 温度计未校正。NMR 谱用 Bruker AMX-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。EIMS 以 VG-7070 E-HF (70 eV) 质谱仪测定。红外光谱以 Perkin-Elmer 983 型红外仪测定 (KBr 压片)。柱层析硅胶系青岛海洋化工厂产品; 薄层层析用烟台化工研究所生产的高效薄层板。显色剂用 5% 硫酸乙醇溶液和改良 Dragendorff 试剂。植物材料采集于四川省汶川县。

2 提取和分离

川陕花椒茎 2 kg, 切碎后以 95% 的工业乙醇回流提取, 合并过滤, 减压回收滤液使成稀浸膏, 加水调节酒精含量, 以石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取, 氯仿部分共得浸膏 30 g。经硅胶反复柱层析, 共分得化合物 I (32 mg)、II (100 mg)、III (55 mg)、IV (75 mg)、V (42 mg)、VI (44 mg)、VII (324 mg)、VIII (167 mg) 和 IX (2.2 g)。

3 鉴定

化合物 I: 淡黄色或无色针晶 (CHCl_3), mp $212^\circ\text{C} \sim 215^\circ\text{C}$ 。UV, IR, $^1\text{H NMR}$ 光谱数据与文献^[3]报道的一致, 鉴定化合物为去甲白屈菜红碱。

化合物 II: 淡黄色针晶, mp $160^\circ\text{C} \sim 161^\circ\text{C}$ 。IR, EI-MS 和 $^1\text{H NMR}$ 数据与文献^[6]报道的一致, 故鉴定化合物 II 为铁屎米酮。

化合物 III: 白色针状结晶, mp $191^\circ\text{C} \sim 192^\circ\text{C}$ 。IR, MS 和 $^1\text{H NMR}$ 数据与文献^[3]报道的一致, 故鉴定该化合物为异紫花前胡香豆素。

化合物 IV: 无色针状结晶, mp $186^\circ\text{C} \sim 187^\circ\text{C}$ 。IR, MS 数据与文献^[9]报道一致, 故鉴定该化合物为哥伦比亚素。

化合物 V: 无色针晶 (氯仿), mp $180^\circ\text{C} \sim 182^\circ\text{C}$ 。UV, IR, $^1\text{H NMR}$ 和 MS 数据与文献^[9]报道一

致, 故鉴定 V 为香木酯醇。

化合物 VI: 白色片状结晶 (乙酸乙酯), mp $138^\circ\text{C} \sim 137^\circ\text{C}$ 。与 β -谷甾醇标准品混合测熔点不下降, TLC Rf 值一致, 故确证该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 VII: 白色粉末, mp $> 300^\circ\text{C}$ 。与 β -胡萝卜素标准品 TLC 对照, Rf 值一致, 确证该化合物为 β -胡萝卜素。

化合物 VIII: 棱状结晶或叶片状结晶, mp $268^\circ\text{C} \sim 270^\circ\text{C}$ 。MS, $^1\text{H NMR}$ 数据与文献^[9]报道一致, 故鉴定该化合物为七叶内酯。

化合物 IX: 无色针晶, mp $80^\circ\text{C} \sim 81^\circ\text{C}$ 。EI-MS ($m/z, \%$): 196 (M^+ , 50), 181 (100, $-\text{Me}$), 166 (18), 95 (10), 77 (5)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3, δ): 2.56 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 3.78 (3H, s, $-\text{OMe}$), 3.80 (3H, s, $-\text{OMe}$), 5.87 (1H, d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, H-3), 6.01 (1H, d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, H-5)。 $^{13}\text{CNMR}$ (CDCl_3, δ): 32.72 ($-\text{CH}_3$), 55.44 ($\times \text{OMe}$), 90.66 (C-5), 93.54 (C-3), 106.03 (C-1), 162.89 (C-2), 166.07 (C-6), 167.54 (C-4), 203.01 (C=O)。通过以上数据, 该化合物鉴定为花椒油素。

致谢: 植物材料由中国科学院武汉植物研究所分类室赵子恩高级工程师采集并鉴定; 红外光谱由本所仪器中心代为测定; 核磁共振谱由中国科学院武汉物理与数学研究所袁汉珍老师测定; 质谱由水生生物研究所张银华老师测定。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 朱克刚, 丁牧良, 屠治本, 等. 刺异叶花椒化学成分研究 [J]. 武汉植物学研究, 1987, 5(1): 59-63.
- [3] 朱卫, 屠治本, 丁牧良, 等. 单面针的生物碱研究 [J]. 武汉植物学研究, 1986, 4(3): 253-256.
- [4] 崔天义, 朱卫, 李贞, 等. 巴山花椒根的化学成分研究 [J]. 武汉植物学研究, 1994, 12(4): 371-374.
- [5] 屠治本. 花椒属生物碱与其两个亚属合并问题 [J]. 植物研究, 1985, 5(2): 61-69.
- [6] 丁牧良, 任婉薇, 屠治本, 等. 小花花椒化学成分研究 [J]. 武汉植物学研究, 1988, 6(2): 201.
- [7] 黄天宝, 张景龄, 简志刚, 等. 狭叶花椒化学成分研究 I [J]. 武汉植物学研究, 1989, 7(4): 356-358.
- [8] 黄天宝, 张景龄, 张友杰, 等. 狭叶花椒化学成分研究 II [J]. 武汉植物学研究, 1991, 9(1): 89-92.
- [9] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [J]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [10] 石明健, 刘惟莞, 胡岗, 等. 铁屎米酮对大鼠心肌缺血再灌注损伤的保护作用 [J]. 药学报, 1999, 34(3): 161-163.

保护植被 保护环境 保护地球