

137 °C, ESI-MS 正离子检测: 149 ($M + 1$), 负离子检测: 147 ($M - 1$)。相对分子质量为 148, 分子式 $C_9H_8O_2$ 。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物Ⅷ为反式桂皮酸。

化合物Ⅸ: 白色针状结晶(石油醚), mp 159~161 °C, ESI-MS 正离子检测: 139 ($M + 1$), 负离子检测: 137 ($M - 1$)。相对分子质量为 138, 分子式 $C_7H_6O_3$ 。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物Ⅸ为水杨酸。

化合物Ⅹ: 黄色结晶(乙醇), mp 276~278 °C, ESI-MS 正离子检测: 287 ($M + 1$), 负离子检测: 285 ($M - 1$)。相对分子质量为 286, 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$ 。盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应为阴性。与山柰酚已知品对照 TLC (聚酰胺薄膜, 50% 乙醇为展开剂, 1% 三氯化铝乙醇液显色) R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物Ⅹ为山柰酚(kaempferol)。

化合物Ⅺ: 黄色结晶(乙醇), mp 310~312 °C, ESI-MS 正离子检测: 303 ($M + 1$), 负离子检测: 301 ($M - 1$)。相对分子质量为 302, 分子式 $C_{15}H_{10}O_7$ 。盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应为阴性。与槲皮素已知品对照 TLC (聚酰胺薄膜, 50% 乙醇为展开剂,

1% 三氯化铝乙醇液显色) R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物Ⅺ为槲皮素(querletin)。

致谢: 本研究在山东省现代医用药物与技术实验室完成, 核磁共振图谱由山东大学药学院任健、马斌老师代测, 重庆市药物种植研究所提供药材和标本并帮助鉴定。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第七十四卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] Bohmann F, Chen Z L, Schuster A. Aromatic esters from *Solidago decurrens* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 20 (11): 2601-2602.
- [3] 葛杉, 王大成, 向华, 等. 苦味西葫芦果实的三萜类化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(1): 10-12.
- [4] Blanca R, Isabel R, Juan M R, et al. Qualitative and quantitative analysis of the active components of the essential oil from *Brickellia Veronicifolia* by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(8): 1172-1176.
- [5] 赵晓亚, 孙汉董, 吴继洲. 冷水七根茎的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(8): 584-586.
- [6] 徐一新, 陈海生, 周靖, 等. 白背叶根化学成分的研究 [J]. 解放军药学学报, 1999, 15(5): 7-10.
- [7] 徐秀芝, 田暄. 提宗龙胆化学成分的研究(I) [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(4): 225-226.
- [8] 杨燕军, 林洁红, 许雄伟. 枫香槲寄生化学的分离与结构鉴定 [J]. 药学学报, 2005, 40(4): 351-354.
- [9] 刘明韬, 韩智超, 章漳, 等. 龙胆的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(2): 103-104.

椒目化学成分研究^①

王文泽¹, 赵燕燕², 李 铎¹, 赵余庆^{1*}

(1. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016; 2. 烟台大学药学院, 山东 烟台 264005)

椒目为芸香科花椒属植物花椒 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. 的干燥成熟种子, 我国大部分地区均有分布。该药味苦、辛, 性寒, 有小毒, 具有利水、平喘之功, 主治水肿胀满、痰饮喘逆等症^[1,2]。现代药理研究证明, 椒目 90% 醇提物对氨水引咳的小鼠、枸橼酸致咳的豚鼠均有明显的镇咳作用^[3]。

国内外学者对花椒属药用植物的化学成分已有大量报道, 但对椒目的研究仅限于脂肪酸、挥发油、氨基酸和微量元素等成分^[4~7]。为从椒目中寻找具有抗哮喘作用的有效成分, 探讨其构效关系, 为合理开发利用椒目药用资源提供依据, 笔者对其化学成分进行了系统的研究。曾报道从椒目中分得表儿茶素、槲皮素、24-烯环阿尔廷酮、辛二酸^[8]。本实验报

道从椒目的 95% 乙醇提取物中又分离并鉴定了 6 个化合物, 根据理化性质和波谱数据分析, 鉴定结构分别为钝叶扁柏氨基甲酸酯 A (obtucarbamate A, I)、异欧前胡素(II)、异茴芹素(III)、硬脂酸(IV)、 β -谷甾醇(V)、胡萝卜苷(VI)。化合物 I、II 为首次从该属植物中获得, 其他化合物为首次从椒目中分离得到。

1 仪器与材料

熔点使用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪(日本岛津公司), 核磁共振使用 Bruker-ARX-300 核磁共振仪(TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司), 薄层色谱和柱色谱硅胶为青岛海洋化工有限公司产品, Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia 公司产品。所用

① 收稿日期: 2007-09-05

基金项目: “十五”国家科技攻关计划课题(2001BA701A-07-28)

* 通讯作者 赵余庆 Tel: (024) 23986522 E-mail: zyq4885@126.com

试剂均为分析纯。椒目药材购于甘肃省庆阳地区曲子药材站,由辽宁中医学院郑太坤教授鉴定。

2 提取和分离

椒目药材 10 kg,粉碎,用 6 倍量 95% 乙醇溶液回流提取 3 次,每次 2 h。减压回收溶剂后得浸膏,加适量水混悬,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取至萃取液无色,减压回收溶剂得各部分浸膏。醋酸乙酯萃取物(18 g)进行硅胶柱色谱,氯仿-甲醇梯度洗脱,氯仿-甲醇(体积比为 20:1)部分经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 I (18 mg)、IV (35 mg)、V (26 mg)。氯仿-甲醇(体积比为 30:1)洗脱部分行硅胶柱色谱,石油醚-丙酮梯度洗脱,得化合物 II (12 mg)、III (20 mg)。氯仿-甲醇(体积比为 10:1)洗脱部分行硅胶柱色谱,氯仿-甲醇梯度洗脱,得化合物 VI (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶(甲醇), mp 177~178 °C, TLC 紫外 254 nm 下观察为暗斑, 10% H₂SO₄ 乙醇不显色, 溶于热甲醇。EIMS *m/z*: 238 [M]⁺ 分子离子峰以及 206 [M - CH₃OH]⁺。¹H-NMR (DM SO-d₆, 300 MHz) δ 7.06 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.16 (1H, br. d, *J* = 8.2 Hz), 7.49 (1H, br. s) 为一典型苯环 ABX 偶合系统;¹³C-NMR (DM SO-d₆, 75 MHz) δ 137.3 (C-1), 115.0 (C-2), 136.5 (C-3), 125.7 (C-4), 130.3 (C-5), 114.9 (C-6) 给出 6 个芳香碳信号, DEPT (135 °) δ 137.3 (C-1), 136.5 (C-3), 125.7 (C-4) 3 个季碳信号消失, 说明化合物 I 中具有 1, 3, 4-取代的苯环结构。¹³C-NMR 谱: δ 154.8, 154.0 为 2 个典型酰胺羰基碳信号; HMBC 谱: δ 3.64 (6H, 2×OCH₃) 分别与 δ 154.8, 154.0 的 2 个羰基碳信号存在远程相关, 推测结构中存在 2 个相同的氨基甲酸甲酯结构片段。进一步观察 HM-BC 谱, δ 2.11 (3H, br. s) 分别与 δ 125.7 (C-4), 130.3 (C-5), 136.5 (C-3) 碳信号存在远程相关, 说明甲基连在 4 位上; δ 9.56 (1-NH) 分别与 δ 114.9 (C-6), 115.0 (C-2), 137.3 (C-1) 碳信号存在远程相关, δ 8.82 (3-NH) 分别与 δ 115.0 (C-2), 125.7 (C-4), 136.5 (C-3) 碳信号存在远程相关, 由此确定两个氨基的连接位置分别在 1 位和 3 位, 结构见图 1。

结合 MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据, 推测化合物 I 的分子式为 C₁₁H₁₄N₂O₄。经文献检索并与文献报道 obturcarbamate A 的氢谱、碳谱数据^[9]对照基本一致, 故鉴定化合物 I 为 (4-methyl-1, 3-phenylene) dicarbamic acid methyl ester, 化合物 I

的碳、氢信号归属见表 1。

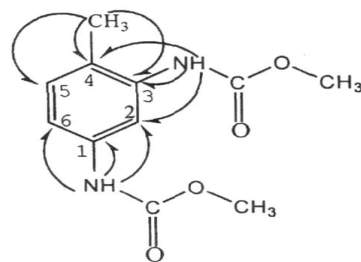


图 1 化合物 I 的 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlation for compound I

表 1 化合物 I 的¹H-NMR、¹³C-NMR 和 HMBC 光谱数据

Table 1 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and HMBC Spectral data of compound I (in DM SO-d₆)

位置	δ _c	δ _H	HMBC
1	137.3	-	-
2	114.9	7.49 (br. s)	-
3	136.5	-	-
4	125.7	-	-
5	130.3	7.06 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz)	-
6	115.0	7.16 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz)	-
4-CH ₃	17.2	2.11	C-3, C-4, C-5
OCH ₃	51.6	3.64 (3H)	1-NH-C=O
OCH ₃	51.7	3.64 (3H)	3-NH-C=O
1-NH	-	9.56	C-1, C-2, C-6
3-NH	-	8.82	C-2, C-3, C-4
1-NH-C=O	154.8	-	-
3-NH-C=O	154.0	-	-

化合物 II: 淡黄色片状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 110~111 °C。易溶于氯仿、石油醚, 紫外 365 nm 观察显淡黄绿色荧光, 茴香醛浓硫酸试液显黄绿色, 异羟肟酸铁反应呈阳性, 示为香豆素类化合物。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 2, 与文献报道异欧前胡素的氢谱、碳谱数据^[10, 11]对照基本一致, 故鉴定该化合物 II 为异欧前胡素。

化合物 III: 无色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 200~201 °C。易溶于氯仿、石油醚, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 2, 与文献报道异茴芹素的氢谱、碳谱数据^[12, 13]对照基本一致, 故鉴定化合物 III 为异茴芹素。

化合物 IV: 白色粉末(氯仿), mp 68~69 °C。易溶于氯仿、石油醚, 溴钾酚绿显黄色, 示为有机酸类化合物。将其甲酯化后与对照品十八碳酸甲酯进行 GC 分析, 保留时间一致, 与十八碳酸对照品共薄层, R_f 值相同, 故鉴定化合物 IV 为十八碳酸, 即硬脂酸。

化合物 V: 无色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 139~140.5 °C。易溶于氯仿、石油醚。与 β-谷甾醇对照品共薄层 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴

表2 化合物II和III的¹H-NMR和¹³C-NMR数据Table 2 ¹H-NMR and ¹³C-NMR Spectral data of compounds II and III (in CDCl₃)

位置	化合物II		化合物III	
	δ _c	δ _H	δ _c	δ _H
2	161.2	-	160.9	-
3	112.5	6.27 (d, J = 9.7 Hz)	113.7	6.36 (d, J = 9.7 Hz)
4	139.5	8.17 (d, J = 9.7 Hz)	139.9	8.07 (d, J = 9.7 Hz)
4a	107.4	-	109.4	-
5	148.9	-	144.4	-
6	114.1	-	114.1	-
7	158.1	-	149.8	-
8	94.1	7.15 (t)	135.1	-
8a	152.6	-	143.2	-
2'	144.8	7.61 (d, J = 2.1 Hz)	145.4	7.65 (d, J = 2.1 Hz)
3'	104.9	6.97 (d, J = 2.1 Hz)	104.3	7.08 (d, J = 2.1 Hz)
1''	69.7	4.93 (d)	-	-
2''	119.1	5.55 (t)	-	-
3''	139.5	-	-	-
4''	25.7	1.72 (3H, s)	-	-
5''	18.2	1.82 (3H, s)	-	-
5-OCH ₃	-	-	62.4	4.15 (3H, s)
8-OCH ₃	-	-	61.2	4.03 (3H, s)

定化合物V为β谷甾醇。

化合物VI: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 296~298 °C。TLC 上 10% H₂SO₄ 乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 与胡萝卜苷对照品共薄层, R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化

合物VI为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] 李时珍. 本草纲目 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1992.
- [3] 任周新. 椒目提取物止咳平喘作用的实验研究 [J]. 河南中医学报, 1999, 14(2): 20-21.
- [4] 李桂华, 付黎棣, 薛开发. 花椒籽化学成分分析研究 [J]. 郑州粮食学院学报, 1994, 15(4): 17-19.
- [5] 庄世宏, 李孟楼. 花椒籽油的成分分析 [J]. 西北农业学报, 2002, 11(2): 43-45.
- [6] Moha R, Velasco N. Chemical composition of the seed oil of *Zanthoxylum alatum* Roxb [J]. *J. Essent Oil Res*, 1998, 10(20): 127-130.
- [7] 马传国. 花椒籽皮油和仁油化学成分分析 [J]. 郑州工程学院学报, 2003, 23(1): 39-42.
- [8] 王文泽, 赵余庆, 李 锐. 椒目化学成分的研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(2): 91-92.
- [9] Kuo Y H, Jou M H. Two carbamates obtucarbamate A and B from the bark of *Chamaecyparis Obtusa* [J]. *Chem Expr*, 1990, 5(11): 909-912.
- [10] 孙 视, 刘 彬, 孔令义, 等. 福参化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(3): 181-183.
- [11] Harker S, Razdan T K, Waight E S. Steroids, chromone and coumarins from *Angelica officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(2): 419-426.
- [12] 陶朝阳, 陈万生, 张卫东, 等. 刺异叶花椒香豆素类化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(4): 344-346.
- [13] Chang C T, Doong S L, Tsai I L, et al. Coumarins and anti-HBV constituents from *Zanthoxylum schinifolium* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(7): 1419-1422.

山豆根酚性成分的研究^①

丁佩兰, 陈道峰*

(复旦大学药学院 生药学教研室, 上海 200032)

山豆根为豆科槐属植物越南槐 *Sophora tonkinensis* Gapnep. 的干燥根及根茎, 主产于广西、贵州、云南、广东、江西等地, 其味苦、性寒、有毒, 具有清热解毒、消肿利咽的功效, 主治火毒蕴结、咽喉肿痛、齿龈肿痛等症^[1]。其主要活性成分为喹诺里西啶类 (quinolizidine) 生物碱, 具有抗肿瘤、抗心律失常和免疫抑制等多方面的药理作用^[2]。近年来的研究还发现其所含的异戊烯基 (isoprenyl) 黄酮类成分具有很好的诱导肿瘤细胞凋亡的作用^[3]。为了综合开发利用山豆根资源, 本实验对其酚性成分进行了研

究, 分离鉴定了 8 个化合物, 分别为番石榴酸乙酯 (piscidic acid monoethyl ester, I)、芒柄花素 (formononetin, II)、8-甲基雷杜辛 (8-methylretusin, III)、(-)-三叶豆紫檀苷 [(-)-trifolirizin, IV]、麦芽酚 (maltol, V)、香草酸 (vanillic acid, VI)、对羟基苯甲酸 (p-hydroxybenzoic acid, VII) 和咖啡酸十二醇酯 (docosyl caffeate, VIII)。其中化合物 I 为首次由槐属植物中分离得到, 化合物 II~VII 为首次由山豆根中分离得到。

1 仪器与试剂

① 收稿日期: 2007-05-22

基金项目: “九五”国家重点科技攻关项目 (99-929-01-31); 国家自然科学基金项目 (30672597)

作者简介: 丁佩兰 (1977-), 女, 博士, 研究方向为中草药活性成分和质量标准的研究。

Tel: (021) 38954910-3310 E-mail: dingpeilan@yahoo.com.cn

* 通讯作者 陈道峰 Tel: (021) 54237453 Fax: (021) 64170921 E-mail: dfchen@shmu.edu.cn