

崖椒茎的化学成分

潘竞先 白青** 姚冰 韩桂秋

(北京医科大学药学院 北京 100083)

洪美芳

(南京中医学院 南京 210029)

摘要 从崖椒(*Zanthoxylum schiniifolium* Sieb. et Zucc.)茎的石油醚、二氯甲烷提取物中分离得到8个化合物。经物理常数测定及光谱(UV, IR, MS, NMR)分析鉴定其为(1)白鲜碱(dictamnine), (2)茵芋碱(skimmianine), (3)滨蒿内酯(scoparone), (4)崖椒内酯(schiniifolin), (5)莨菪亭(scopoletin), (6)7-羟基-8-甲氧基香豆素(7-hydroxy-8-methoxycoumarin), (7)N-甲基弗林辛(N-methylflindersine), (8) β -谷甾醇(β -sitosterol), 其中化合物(5)、(6)和(7)为首次从该植物中分离。

关键词 崖椒; 香豆素; 生物碱

The chemical constituents of *Zanthoxylum schiniifolium* Sieb. et Zucc. Pan Jing-Xian, Bai Qing, Yao Bing, Han Gui-Qiu (School of Pharmaceutical Sciences, Beijing Medical University, Beijing 100083), Hong Mei-Fang (Nanjing College of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029), *J. Plant Resour. & Environ.* 1993, 2(3): 26~28. Eight compounds—(1) dictamnine, (2) skimmianine, (3) scoparone, (4) schiniifolin, (5) scopoletin, (6) 7-hydroxy-8-methoxycoumarin, (7) N-methylflindersin, (8) β -sitosterol were isolated from the stems of *Zanthoxylum schiniifolium* Sieb. et Zucc. collected in Yixing County, Jiangsu Province. The structure determination was based upon spectroscopic analysis (UV, IR, MS, NMR). Compounds (5), (6) and (7) were first isolated from this species.

Key words *Zanthoxylum schiniifolium*; coumarin; alkaloid

崖椒(*Zanthoxylum schiniifolium* Sieb. et Zucc.)系芸香科花椒属植物, 又名香椒子、青花椒, 主产于辽宁、江苏、河北等地, 具有消寒、消食、健胃、杀虫之功效。根、叶、果均可入药^[2]。血小板活化因子(Platelet Activating Factor 缩写为PAF)为一种内源性脂类介质, 与气喘、炎症等疾病有关。为了寻找PAF拮抗剂, 以PAF引起的血小板聚集实验为指标, 发现崖椒根及茎的二氯甲烷提取物均有明显的抑制活性。本文在崖椒根研究的基础上^[4], 对崖椒茎进行活性成分的分。

从崖椒茎的石油醚和二氯甲烷提取物经硅胶柱层析及制备性薄层层析分离得到8个化合

收稿日期 1992-12-14

* 国家自然科学基金资助课题

** 北京医科大学药学院药化专业八七级学生

物。经物理常数测定和光谱(UV, IR, MS, NMR)分析, 分别鉴定为(1) 白鲜碱(dictamnine), (2) 茵芋碱(skimmianine), (3) 滨蒿内酯(scoparone), (4) 崖椒内酯(schinifolin), (5) 茛菪亭(scopoletin), (6) 7-羟基-8-甲氧基香豆素(7-hydroxy-8-methoxycoumarin), (7) N-甲基弗林辛(N-methylflindersine)及(8) β -谷甾醇(β -sitosterol), 其中化合物(5)、(6)和(7)为首次从本植物中分离。化合物(6)为崖椒内酯的前体, (6)经二异戊烯基化即为崖椒内酯。由PAF诱导的血小板聚集实验表明香豆素类化合物即(3)、(4)、(5)和(6)具有中等强度抑制PAF的活性。研究结果说明崖椒根及茎的化学成分基本一致, 抑制PAF活性强度也类似, 可考虑茎与根一起作为药用部位。

实 验 部 分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定(温度计未校正); 紫外光谱用 Beckman Du-7 紫外光谱仪测定; 红外光谱用 PE-983G 型红外光谱仪测定; 质谱用 ZAB-HS 型质谱仪测定; 氢谱用 Varian XL-300 型核磁共振仪测定。柱层析硅胶和薄层层析硅胶为青岛海洋化工厂及山东即墨县化学试剂厂生产, 实验生药于 1990 年 9 月采集于江苏省宜兴太华山区砺山上。

1. 提取与分离

崖椒茎 2 kg 以 86% 乙醇浸泡 2 次, 每次 48 h, 得乙醇提取物 39 g。以减压柱层析将乙醇提取物分离得到石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯和甲醇 4 个部位, 分别进行由 PAF 诱导的血小板聚集实验测试。结果表明: 石油醚及二氯甲烷部分具有活性。取二氯甲烷提取物 6 g, 经硅胶柱层析, 以石油醚和不同比例的石油醚、丙酮混合溶剂进行洗脱, 每 50 ml 为 1 份, 薄层层析检视观察荧光斑点, 相同部分合并。

(1) 11~14 份得粗晶 60 mg, 无水乙醇重结晶得无色针晶(1) 16.5 mg。

(2) 19~24 份得黄色粗晶 120 mg, 丙酮重结晶得浅黄色针晶(3) 23 mg。

(3) 25~29 份析出粗晶 76 mg, 丙酮/氯仿重结晶得(2) 20 mg。母液再经硅胶柱层析得(3) 少量及(6) 18 mg。

(4) 29~30 份得粗晶 35 mg, 再经制备性薄层层析得(5) 5 mg。

另取石油醚提取物 8 g, 经硅胶柱层析, 用环己烷和乙酸乙酯进行梯度洗脱。

(1) 10~11 份得粗晶 87 mg, 无水乙醇重结晶得白色片状结晶(8) 15 mg。

(2) 12~14 份再经硅胶柱层析(石油醚和丙酮梯度洗脱)、制备性薄层层析(石油醚: 乙醚: 丁酮, 12:6:2)得化合物(4) 50 mg 和(7) 5.3 mg。

2. 鉴定

化合物(1) 无色针晶(乙醇), m. p. 134~135°C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 330.1(3.7), 314.0(3.0), 262.0(3.8)。MS m/z(%): 199(M⁺, 100), 184(M-15, 70), 156(184-28, 46), 128(156-28, 28)。¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.49-8.29 (m, 4H, 芳-H), 4.47 (s, 3H, 4-OCH₃), 7.10 (d, 1H, J=2.7 Hz, 2-H), 7.64 (d, 1H, J=2.7 Hz, 3-H)。以上数据与文献值^[6]一致, 故推定化合物(1)为白鲜碱。

化合物(2) 浅黄色针晶(丙酮), m. p. 176~177°C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 331.0(3.6), 309.0(3.5), 247.0(4.5)。MS m/z(%): 259 (M⁺, 75), 244 (M-15, 100), 216 (244-28,

23)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 4.44 (s, 3H, 4-OCH₃), 4.03 (s, 3H, 7-OCH₃), 4.12 (s, 3H, 8-OCH₃), 7.06 (d, 1H, $J=3.0\text{ Hz}$, 2-H), 7.88 (d, 1H, $J=3\text{ Hz}$, 3-H), 7.24 (d, 1H, $J=9.3\text{ Hz}$, 6-H), 8.04 (d, 1H, $J=9.3\text{ Hz}$, 5-H)。以上数据与文献值^[6]一致。故推定化合物(2)为茵芋碱。

化合物(3) 白色针晶(乙醇), m. p. 144~145°C。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 342.0(3.7), 292.0(3.3), 230.0(3.4)。MS m/z (%): 206 (M^+ , 100), 191 (M-15, 46), 178 (M-28, 26), 163 (191-28, 26), 135 (23), 120 (10)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 3.94 (s, 3H, 6-OCH₃), 3.93 (s, 3H, 7-OCH₃), 6.27 (d, 1H, $J=9.0\text{ Hz}$, 3-H), 7.63 (d, 1H, $J=9.0\text{ Hz}$, 4-H), 6.84 (s, 1H, 6-H), 6.85 (s, 1H, 8-H)。光谱数据与文献值^[3]一致, 故确定化合物(3)为滨蒿内酯。

化合物(4) 浅黄色油状物, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1717, 1674(内酯)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 319.0(4.2), 254.0(3.9)。MS m/z (%): 328 (M^+), 192(94), 81(38), 69(100)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 1.59 (s, 3H, 7'-CH₃), 1.66 (s, 3H, 8'-H), 1.75 (s, 3H, 3'-CH₃), 2.06 (m, 2H, 4'-H), 2.09 (m, 2H, 5'-H), 3.98 (s, 3H, 8-OCH₃), 4.68 (d, 2H, $J=6.9\text{ Hz}$, 1'-H), 5.06 (m, 1H, 6'-H), 5.48 (d, 1H, $J=6.9\text{ Hz}$, 2'-H), 6.23 (d, 1H, $J=9.0\text{ Hz}$, 3-H), 7.60 (d, 1H, $J=9.0\text{ Hz}$, 4-H), 6.84 (d, 1H, $J=8.1\text{ Hz}$, 6-H), 7.12 (d, 1H, $J=8.1\text{ Hz}$, 5-H)。以上数据与从崖椒根中分离的化合物 I^[4]完全一致, 故确定化合物(4)为崖椒内酯。

化合物(5) 浅黄色针晶, m. p. 201~203°C。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 347.0(3.1), 298.0(2.7), 253.0(2.1)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3390(OH), 1698(内酯)。MS m/z (%): 192 (M^+ , 100), 177 (M-15, 65), 164 (M-28, 27)。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{CO}$, ppm): δ 3.87 (s, 3H, 6-OCH₃), 6.16 (d, 1H, $J=9.3\text{ Hz}$, 3-H), 7.84 (d, 1H, $J=9.3\text{ Hz}$, 4-H), 6.78 (s, 1H, 8-H), 7.18 (s, 1H, 5-H)。与文献值^[1]一致, 故推定化合物(5)为蓼荩亭。

化合物(6) 无色针晶, m. p. 155~157°C。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 324.0(3.0), 257.0(2.4)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3327(OH), 1692(内酯)。MS m/z (%): 192 (M^+ , 100), 177(M-15), 164(M-28), 149(164-15)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 4.13(s, 3H, 8-OCH₃), 6.23(d, 1H, $J=9.3\text{ Hz}$, 3-H), 7.63 (d, 1H, $J=9.3\text{ Hz}$, 4-H), 6.89 (d, 1H, $J=9.0\text{ Hz}$, 5-H), 7.10 (d, 1H, $J=9.0\text{ Hz}$, 6-H)。NOE 实验: 照射甲氧基 δ 4.13, 芳-H 无增益, 确定甲氧基连在8位。以上数据与文献值^[7]一致, 故鉴定化合物(6)为7-羟基-8-甲氧基香豆素。

化合物(7) 因得量太少, 重结晶未获成功。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1707(-N C=O), 1361(C-N)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 332.4(3.5), 308.3(3.6), 284.5(3.7), 240.3(4.0)。MS m/z (%): 241 (M^+ , 17), 226 (M-15, 100)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 1.25 (s, 6H, 2 \times CH₃), 3.70 (s, 3H, N-CH₃), 5.54 (d, 1H, $J=9.6\text{ Hz}$, α -H), 6.76 (d, 1H, $J=9.6\text{ Hz}$, β -H), 7.23~7.96 (m, 4H, 芳-H)。以上数据与文献值^[5]一致, 故推定化合物(7)为N-甲基弗林辛。

化合物(8) 白色片状结晶, m. p. 139~140°C。IR 光谱与标准品 β -谷甾醇叠谱, 故(8)为 β -谷甾醇。

致谢 生药经南京中医学院植物教研室谈献和讲师鉴定。北京医科大学药学院仪器中心测定核磁共振、红外、紫外光谱, 北京医科大学分析计算中心代测质谱, 在此深表谢意!

(下转第40页 continued on page 40)