

两面针中的化学成分

沈建伟^{1,2*}, 张晓峰¹, 彭树林², 丁立生²

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001;

2. 中国科学院成都生物研究所天然药物开放研究实验室, 成都 610041)

摘要: 研究两面针 *Zanthoxylum nitidum*. (Roxb.) DC 根部乙醇提取物中的化学成分。采用硅胶柱层析方法进行分离和纯化, 通过波谱分析鉴定分离得到的化合物的结构。共鉴定 7 种香豆素成分及 2 种其它类型成分, 其中 6 种香豆素前文已作过报道。本文主要介绍三种化学成分即 - 谷甾醇 (1), 5-methoxymarmesin (2), - 香树素 (3)。其中 5-methoxymarmesin 为首次从该植物中分离得到的化合物。

关键词: 两面针; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284. 1

Chemical Constituents of *Zanthoxylum nitidum*

SHEN Jian-wei^{1,2*}, ZHANG Xiao-feng¹, PENG Shu-lin², DING Li-sheng²

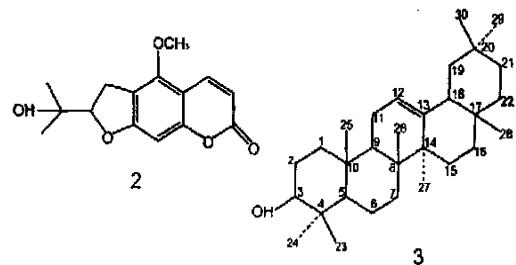
(1. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China; 2. Laboratory of Natural Materia Medica, Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Nine compounds were isolated from the ethanol extract of the root of *Zanthoxylum nitidum*. (Roxb.) DC. These structures were determined by spectroscopic methods. The article reports three compounds of them, - sitosterol (1), 5-methoxymarmesin (2), - amyryl (3). And Compound 2 was first isolated from *Zanthoxylum* Linn.

Key words: *Zanthoxylum nitidum*; chemical constituents; isolation and identification

两面针 [*Zanthoxylum nitidum*. (Roxb.) DC] 为芸香科花椒属植物, 别名野花椒, 在浙江、台湾、福建、广东、广西、云南等地均有分布, 为我国南方省区的常用中药。其根、根皮及茎皮入药, 主治风湿性关节炎、牙痛、胃痛、咽喉肿痛、毒蛇咬伤等症。目前对两面针的研究主要是对其中的生物碱成分研究较多, 而对于其它类型化学成分则报道较少^[1]。通过分离鉴定, 我们从两面针根部乙醇提取液中分离鉴定了 7 种香豆素类化合物及 2 种其它类型化合物。其中六种香豆素成分前文已作过报道, 本文主要介绍其余三种成分, 它们被分别鉴定为 - 谷甾醇 (1), 5-methoxymarmesin (2), - 香树素 (3)。其中化合物 2 为

该植物中首次报道的化合物。



1 植物来源及仪器

两面针药材产自广西。熔点用 XRC-1 型显微熔点测定仪, 未校正。ES/MS 用 Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪测定; NMR 采用 Bruker Avance-600 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。柱层析所用硅胶为 (160 ~ 200 目, 200 ~ 300 目) 及 TLC 所用 GF₂₅₄ 硅胶板由青岛海洋化工厂生产, 反相硅胶板 RP18F₂₅₄ 为 Merck 公

收稿日期: 2004-04-02 接受日期: 2004-09-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20136020)

*通讯作者 E-mail: jwshen@126.com

公司产品。

2 提取与分离

干燥药材 12 kg, 粉碎, 用 80% 乙醇室温浸提 4 次, 减压回收溶剂后得到 1230 g 浸膏。加入适量蒸馏水充分分散后依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得到 40 g、164 g 及 100 g 萃取物。取乙酸乙酯部分反复采用石油醚-乙酸乙酯硅胶柱层析梯度洗脱, 分别得到化合物 1、2 和 3。

3 结构鉴定

化合物 1 无色针晶, mp. 139 ~ 140 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。IR (KBr) \max : 3429 (OH, br.), 2950, 2936, 2867, 1639 (C=C), 1464, 1382, 1070, 1054 cm^{-1} 。其红外光谱与 -谷甾醇对照完全一致, 两者薄层硅胶板混合点样为同一点, 混合后熔点亦不下降, 故确定该结晶为 -谷甾醇^[2]。

化合物 2 油状, ESFMS m/z : 277.3 [M+H]⁺, 299.2 [M+Na]⁺, 316.5 [M+K]⁺, 574.9 [2M+Na]⁺, 提示化合物分子量为 276。结合 H 谱和 C 谱数据得出, 该化合物分子式为 C₁₅H₁₆O₅, 为二氢呋喃型香豆素。IR (KBr) \max : 3440, 2920, 1730, 1620, 1570, 1460, 1370, 1250, 1200, 1170, 1110, 710 cm^{-1} 。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm): 6.16 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 7.78 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 6.36 (1H, s, H-8), 4.80 (1H, AB, H-2), 3.13 (2H, AB, H-3), 3.03 (3H, s, OMe), 3.01, 3.08 (6H, s, 2 × CH₃)。 ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, ppm): 161.68 (C-2), 111.55 (C-3), 138.32 (C-4), 159.09 (C-5), 157.22 (C-6), 156.33 (C-7), 92.14 (C-8), 156.33 (C-9), 109.70 (C-10), 72.01 (C-2), 56.06 (OCH₃-5), 28.19 (C-3), 26.22, 24.32 (2 × CH₃)。以上数据与文献报道数据基本一致^[3,4]。

因此, 该化合物鉴定为 5-methoxymarmesin。

化合物 3 无色针状晶体 (丙酮)。mp. 172 ~ 174 °C, ESFMS m/z : 427 [M+H]⁺, 提示该化合物分子量为 426。结合 H 谱和 C 谱数据得出, 该化合物分子式为 C₃₀H₅₀O, 为三萜化合物。 ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, ppm): 38.8 (C-1), 27.2 (C-2), 79.3 (C-3), 39.0 (C-4), 55.4 (C-5), 18.6 (C-6), 32.9 (C-7), 40.0 (C-8), 47.9 (C-9), 37.2 (C-10), 23.8 (C-11), 122.0 (C-12), 145.4 (C-13), 42.0 (C-14), 28.6 (C-15), 26.4 (C-16), 32.7 (C-17), 47.5 (C-18), 47.0 (C-19), 31.3 (C-20), 35.0 (C-21), 37.4 (C-22), 28.3 (C-23), 15.7 (C-24), 15.8 (C-25), 17.0 (C-26), 26.2 (C-27), 27.4 (C-28), 33.6 (C-29), 23.9 (C-30)。以上数据与文献报道数据一致^[3,5]。因此, 该化合物鉴定为 -香树素。

致谢: 各种光谱数据均由成都生物所天然产物中心测定, 在此表示衷心感谢。

参考文献

- Zheng HZ (郑虎占), Dong ZH (董泽宏), *et al.* Chinese Traditional Medicine Research and Application (中药现代研究与应用), Vol 3. Beijing: Xue Yuan Press, 1998
- Huang H (黄浩), Zhao SX (赵守训), Wang MS (王明时), *et al.* Studies on the chemical constituents of Wanzui Xiangchacai (Isodon loxothyrus). *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(12): 710-712
- Yu DQ (于德全), Yang JS (杨峻山). Manual of Analytical Chemistry (The Branch of NMR) (分析化学手册-核磁共振波谱分析), 2nd Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- Md Abdul Quader Jamil A El-Turbi, *et al.* Coumarins and taxonomic value in the genus phebalium. *Phytochemistry*, 1992, 31: 3083-3089
- Wang H (王环), Zhang XF (张晓峰), Pan L (潘莉), *et al.* Chemical constituents from Euphorbia wallichii. *Natural Product R & D* (天然产物研究与开发), 2003, 15(6): 483-486