

苗族药花椒筋的化学成分

刘亮¹, 杜江², 邱明华^{3*}, 孙丽荣³

(1. 遵义医药高等专科学校, 贵州 遵义 563002; 2. 贵阳中医学院, 贵阳 550002;
3. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650201)

[摘要] 目的: 研究苗族药花椒筋 *Zanthoxylum scandens* Blume 的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱等对花椒筋乙醇提取物进行分离, 通过波谱数据分析进行结构鉴定。结果: 从苗族药花椒筋中分离了 6 个化合物, 分别鉴定为 6,7-二甲氧基-香豆素(1), eudesmin(2), 芝麻素(3), *N*-benzoyl-*L*-phenylalaninol(4), 3 β , 28-dihydroxylup-20(29) ene (betulin)(5), β -谷甾醇(6)。结论: 化合物 1~5 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 苗族药; 花椒筋; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)20-0107-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.2014200107

Chemical Constituents of *Zanthoxylum scandens*

LIU Liang¹, DU Jiang², QIU Ming-hua^{3*}, SUN Li-rong³

(1. Zunyi Medical and Pharmaceutical College, Zunyi 563002, China;
2. Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China;
3. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650201, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Zanthoxylum scandens*. **Method:** The compounds were isolated from the ethanol extract of *Z. scandens* by silica gel column chromatography etc. Their chemical structures were elucidated by spectral data. **Result:** Six compounds were isolated as 6, 7-dimethoxycoumarin (1), eudesmin (2), sesamin (3), *N*-benzoyl-*L*-phenylalaninol (4), 3 β , 28-dihydroxylup-20(29) ene (betulin) (5), β -sitosterol (6). **Conclusion:** Compounds 1-5 were separated from this plant for the first time.

[Key words] miao medicine; *Zanthoxylum scandens*; chemical constituents

[收稿日期] 20131012(002)

[基金项目] 贵州省省长基金项目(黔省合专字[2011]82号)

[第一作者] 刘亮, 硕士, 副教授, 从事中药、民族药化学成分及质量研究, Tel:0852-8935039, E-mail:jikman1@163.com

[通讯作者] * 邱明华, 研究员, 博导, 从事天然药物化学研究, Tel:0871-5223327, E-mail:qiuminghua@mail.kib.ac.cn

- [2] 赵桂琴. 素馨花化学成分及抗 HBV 活性的研究[D]. 北京: 军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 2008.
- [3] 赵桂琴, 刘丽艳, 毛晓霞, 等. 金丝草黄酮醇苷类化学成分研究[J]. 中国新药杂志, 2011, 20(5): 467.
- [4] 陈国伟, 李鑫, 史志龙, 等. 金丝草脂溶性化学成分研究[J]. 承德医学院学报, 2010, 27(2): 216.
- [5] 孙敬勇, 杨书斌, 谢鸿霞, 等. 山楂化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 33(6): 483.
- [6] 周玉娟, 李宏伟, 谈锋, 等. 黄果西番莲化学成分研究[J]. 中药材, 2009, 32(11): 1686.
- [7] 万近福, 袁琳, 谭宁华, 等. 虎尾草化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 966.
- [8] Roitman J N, James L F. Chemistry of toxic range plants. Highly oxygenated flavonol methyl ethers from *Cutierrezia microcephala*[J]. Phytochemistry, 1984, 24(4): 835.
- [9] 王风强, 娄红祥. 无纹紫背苔化学成分的研究[J]. 药学学报, 2000, 35(8): 587.

[责任编辑 邹晓翠]

花椒筋是芸香科花椒属植物。花椒属 *Zanthoxylum* 植物为乔木或灌木,或木质藤本,全世界约有 250 个种(贵州有 25 个种,其中药用植物有 13 个种),广布于热带和亚热带地区,温带较少,是芸香科分布最广的一个属^[1]。研究表明花椒属植物主要含有生物碱、酰胺、木脂素、香豆素、黄酮、萜类、甾醇及烷烃等成分,其生物活性包括抗肿瘤、抗菌、抗病毒、抗炎、杀虫、降血脂等作用^[2-4]。花椒筋作为贵州苗族使用的特色药物,具有清热,活血,散瘀,止痛的功效,经过初步验证花椒筋对于慢性咽炎,胃肠炎,胆囊炎及胆结石引起的疼痛确有良好的治疗效果。通过文献查阅,作者发现花椒筋在化学成分方面的研究极少^[5-6],因此为了更好的阐明其有效物质,深入开发利用花椒筋药材资源,本实验对其进行了化学成分研究,从中分离出 6 个化合物,其中 5 个化合物为首次从该种中分离得到。

1 材料

Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司, TMS 为内标), XRC-1 显微熔点仪(四川大学科仪厂, 温度计未校正), Bio-Rad FTS-135 红外光谱仪(德国 Bruker 公司, 溴化钾压片), Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia 公司), 柱层析硅胶(200~300 目)及薄层硅胶板 GF254(青岛海洋化工厂), 薄层层析展开溶剂为分析纯试剂, 其余为工业级溶剂。花椒筋采自贵州织金, 经贵州科学院生物研究所陈谦海研究员鉴定为花椒筋 *Z. scandens* Blume。

2 提取与分离

取干燥的花椒筋枝皮 3.5 kg, 粉碎, 用 95% 的乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 减压浓缩, 得到乙醇浸膏, 加 5% 醋酸 70 °C 提取, 提取液加氨水调 pH 至 10, 再用三氯甲烷萃取 3 次, 减压浓缩萃取液得到三氯甲烷部分 49.6 g。三氯甲烷部分采用硅胶柱色谱, 先用石油醚-丙酮(10:0, 10:1, 8:1, 5:1, 2:1)洗脱, 再用三氯甲烷-丙酮(5:1, 2:1)洗脱, 最后用甲醇洗脱。根据薄层鉴别, 合并成 5 份(A, B, C, D, E)。B(2.1 g)经过反复硅胶柱色谱, 石油醚-乙酸乙酯(10:0, 10:1, 5:1, 2:1), 得到化合物 3(35 mg), 5(12 mg), 6(20 mg); C(3.1 g)经过反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(30:1, 20:1, 10:1, 6:1), 然后利用 Sephadex LH-20 色谱柱进行纯化, 得到化合物 1(15 mg), 2(134 mg); D(1.5 g)经过反复硅胶柱色谱, 三氯甲烷-丙酮(80:1, 60:1, 40:1, 20:1), 得到化合物 4(9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针状结晶(丙酮), mp 143~144 °C。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 3.92(3H, s, 7-OCH₃), 3.95(3H, s, 6-OCH₃), 6.29(1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 6.84(1H, s, H-8), 6.85(1H, s, H-5), 7.62(1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 56.40(7-OCH₃), 56.37(6-OCH₃), 100.10(C-8), 113.60(C-5), 108.13(C-3), 111.47(C-10), 143.22(C-4), 146.42(C-6), 150.10(C-9), 152.94(C-7), 161.34(C-2)。以上数据与文献[7]报道的基本一致, 鉴定为 6,7-二甲氧基-香豆素。

化合物 2 无色方状结晶(丙酮), mp 100 °C。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 3.91, 3.89(6H, 2s, 4 × OCH₃), 6.85~6.93(6H, m, Ar-H), 3.15(2H, m, H-1, H-5), 4.78, (2H, d, *J* = 3.7 Hz, H-2, H-6), 4.27(2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-4a, H-8a), 4.29(2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-4e, H-8e); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 54.05(C-1, C-5), 55.84(3'-OCH₃, 3''-OCH₃), 55.81(4'-OCH₃, 4''-OCH₃), 71.61(C-4, C-8), 85.68(C-2, C-6), 109.10(C-2', C-2''), 110.91(C-5', C-5''), 118.14(C-6', C-6''), 133.43(C-1', C-1''), 148.51(C-3', C-3''), 149.08(C-4', C-4'')。以上数据与文献[8]报道的基本一致, 鉴定为 eudesmin。

化合物 3 无色方状结晶(丙酮), mp 122~123 °C。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 4.71(2H, d, *J* = 4.0 Hz, H-2, H-6), 3.04(2H, dd, *J* = 4.3, 6.3 Hz, H-1, H-5), 3.86(2H, dd, *J* = 3.4, 9.2 Hz, H-4a, H-8a), 4.23(2H, dd, *J* = 6.8, 9.0 Hz, H-4e, H-8e), 6.76~6.85(6H, m, Ar-H), 5.95(4H, 2s, 2(-OCH₂O⁻)); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 54.30(C-1, C-5), 71.66(C-4, C-8), 85.74(C-2, C-6), 101.01(3'-OCH₂O-4', 3''-OCH₂O-4''), 106.44(C-5', C-5''), 108.12(C-2', C-2''), 119.28(C-6', C-6''), 135.07(C-1', C-1''), 147.06(C-4', C-4''), 147.93(C-3', C-3'')。以上数据与文献[9]报道的基本一致, 鉴定为芝麻素。

化合物 4 无色柱状结晶(甲醇), mp 171~173 °C, IR(KBr) *V*_{max} 3 424, 1 638, 1 579, 1 542, 1 052, 1 033, 748, 698 cm⁻¹。¹H-NMR(500 MHz, *d*₄-MeOH) δ: 3.64(2H, d, *J* = 5.5 Hz, 8-CH₂OH), 4.33(1H, m, H-8), 3.02(1H, dd, *J* = 6.1, 13.7 Hz, H-9a), 2.86(1H, dd, *J* = 8.5, 13.7 Hz, H-

9b), 7.26 (2H, m, H-2', H-6'), 7.17 (1H, m, H-4'), 7.24 (2H, m, H-3', H-5'), 7.41 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-3, H-5), 7.49 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-4), 7.71 (2H, d, $J=7.5$ Hz, H-2, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_4 -MeOH) δ :37.99 (C-9), 54.97 (C-8), 64.31 (8-CH₂OH), 127.36 (C-4'), 128.29 (C-2, C-6), 129.38 (C-3', C-5'), 129.45 (C-3, C-5), 130.36 (C-2', C-6'), 132.52 (C-4), 136.00 (C-1), 139.97 (C-1'), 170.38 (C-7)。以上数据与文献[10]报道的基本一致,鉴定为 *N*-benzoyl-*L*-phenylalaninol。

化合物5 白色粉末, mp 236~238 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ :1.65, 0.90 (1H, d, $J=3.2$ Hz, H-1), 1.59 (1H, s, H-2), 3.19 (1H, dd, $J=2.8, 10$ Hz, H-3), 0.69 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-5), 1.54, 1.38 (1H, s, H-6), 1.40 (1H, s, H-7), 1.27 (1H, s, H-9), 1.42, 1.18 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-11), 1.63, 1.05 (1H, s, H-12), 1.64 (1H, s, H-13), 1.73, 1.08 (1H, s, H-15), 1.94 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-16), 1.21 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-16), 1.57 (1H, s, H-18), 2.38 (1H, s, H-19), 1.95, 1.40 (1H, s, H-21), 1.85, 1.02 (1H, s, H-22), 0.97 (1H, s, H-23), 0.76 (1H, s, H-24), 0.82 (1H, s, H-25), 1.02 (1H, s, H-26), 0.98 (1H, s, H-27), 3.82, 3.79 (1H, s, H-28), 4.68, 4.58 (1H, s, H-29), 1.68 (1H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃) δ :38.75 (C-1), 27.44 (C-2), 79.02 (C-3), 38.90 (C-4), 55.35 (C-5), 18.34 (C-6), 34.29 (C-7), 40.97 (C-8), 50.46 (C-9), 37.21 (C-10), 20.87 (C-11), 25.27 (C-12), 37.37 (C-13), 42.76 (C-14), 27.10 (C-15), 29.23 (C-16), 47.83 (C-17), 48.82 (C-18), 47.83 (C-19), 150.49 (C-20), 29.81 (C-21), 34.00 (C-22), 28.01 (C-23), 15.37 (C-24), 16.12 (C-25), 16.01 (C-26), 14.79 (C-27), 60.61 (C-28), 109.69 (C-29), 19.11 (C-30)。以上数据与文献[11]报道的基本一致,鉴定为 3 δ , 28-dihydroxylup-20(29)ene (betulin)。

化合物6 无色针状结晶(三氯甲烷),经过与 β -谷甾醇对照品共薄层显色 Rf 值和颜色都一致,故鉴定为 β -谷甾醇。

[参考文献]

- [1] 何顺志,唐晓光,徐文芬,等. 贵州花椒属药用植物资源种类与地理分布的研究[J]. 现代中药研究与实践, 2011, 25 (4):27.
- [2] 刘媛媛,曹蔚,张雅,等. 花椒属植物化学成分及其活性研究进展[J]. 中国民族民间医药, 2012, 21 (3):28.
- [3] 石雪萍,关荣琴,张鸣镝,等. 花椒属植物生物碱研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2010, 29 (4):1.
- [4] 王宇,巨勇,王钊. 花椒属植物中生物活性成分研究近况[J]. 中草药, 2002, 33 (7):666.
- [5] Hisashi Ishii. Studies on the chemical constituents of rutaceous plants. XXXI. The chemical constituents of *Xanthoxylum cuspidatum* C_{HAMP.} (*Fagara cuspidate* E_{NGL.}) [J]. Yakugaku Zasshi, 1976, 96(12):1458.
- [6] 陈世文,赖茂祥. 14种花椒属药用植物根的生物鉴定[J]. 药学报, 1985, 20 (8):598.
- [7] Harald Günther, Jörn Prestien, Pedro Joseph-Nathan. Carbon-13 NMR spectra of coumarin and methoxycoumarins—a reinvestigation of charge density/chemical shift relations [J]. Organic Magnetic Resonance, 1975, 7(7):339.
- [8] Subhas Chandra Roy, Kalia Kumar Rana, Chandrani Guin. Short and stereoselective total synthesis of furano lignans (±)-dihyrosesamin, (±)-lariciresinol dimethyl ether, (±)-acuminatin methyl ether, (±)-sanshodiol methyl ether, (±)-lariciresinol, (±)-acuminatin, and (±)-lariciresinol monomethyl ether and furofuran lignans (±)-sesamin, (±)-eudesmin, (±)-piperitol methyl ether, (±)-pinosresinol, (±)-piperitol, and (±)-pinosresinol monomethyl ether by radical cyclization of epoxides using a transition-metal radical source [J]. J Org Chem, 2002, 67(10):3242.
- [9] 扬敏,罗士德. 岩椒根化学成分的研究[J]. 中草药, 1989, 20 (10):9.
- [10] Colin J Barrow, Hao H Sun. Spiroquinazoline, a novel substance pinhibitor with a new carbon skeleton, isolated from *Aspergillus flavipes* [J]. J Nat Prod, 1994, 57 (4):471.
- [11] Winston F Tinto, Lynn C Blair, Azzam Alli, et al. Lupane triterpenoids of *Salacia cordata* [J]. J Nat Prod, 1992, 55 (3):395.

[责任编辑 邹晓翠]