

# 单面针根茎的化学成分研究

宋玉霞(河西学院医学院, 甘肃 张掖 734000)

**摘要:** 目的 对单面针根茎中的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱层析和制备液相色谱法进行分离纯化, 并根据波谱数据对单体化合物进行结构鉴定。结果 从单面针根茎的乙醇提取物中分离纯化得到 10 个化合物, 分别鉴定为: 原阿片碱(1)、别隐品碱(2)、四氢小檗碱(3)、白屈菜红碱(4)、二氢血根碱(5)、二氢白屈菜红碱(6)、6-丙酮基二氢血根碱(7)、对羟基苯甲醛(8)、异香草醛(9)、丁香醛(10)。结论 10 个化合物均首次在单面针中分离得到。

**关键词:** 单面针; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.2 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2018)11-1694-04

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2018.11.022

引用本文: 宋玉霞. 单面针根茎的化学成分研究[J]. 中国现代应用药学, 2018, 35(11): 1694-1697.

## Study on Chemical Ingredient of Root and Stem from *Zanthoxylum Dissitum* Hemsl.

SONG Yuxia(Medical College, Hexi University, Zhangye 734000, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To study the chemical ingredient from the root and stem of *Zanthoxylum dissitum* Hemsl.. **METHODS** The chemical ingredient were isolated and purified by silica gel column chromatography and preparative liquid chromatography, and the structures were elucidated based on the spectral data. **RESULTS** Ten compounds were obtained from the fraction of ethanol extract and identified as protopine(1), allcryptopine(2), canadine(3), chelerythrine(4), dihydrosanguinarine(5), dihydrochelerythrine(6), 6-acetyldihydrosanguinarine(7), parahydroxyben-zaldehyde(8), isovanillin(9), syringaldehyde(10). **CONCLUSION** Ten compounds are isolated from this plant for the first time.

**KEYWORDS:** *Zanthoxylum dissitum* Hemsl; chemical ingredient; structural identification

单面针(*Zanthoxylum dissitum* Hemsl.)又名山枇杷、大叶花椒、蚌壳花椒等, 属芸香科花椒属常绿攀援或蔓生木质藤本灌木<sup>[1]</sup>。其根、茎及叶均供药用, 其性温味辛、涩, 有小毒。具有活血散瘀、续筋接骨的作用, 多用于牙痛、腰痛、妇女月经过多、产后月经不调等症, 是“妇科千金片”的主要成分<sup>[2-3]</sup>。目前国内外关于单面针中的化合物报道较少, 主要为生物碱、香豆素、甾体、三萜和黄酮类等化合物<sup>[4-6]</sup>。为进一步研究单面针中的化学成分, 本实验对单面针根茎的成分进行了分离, 共得到 10 个化合物, 通过 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 等波谱技术确定化合物的结构, 分别鉴定为: 原阿片碱(1)、别隐品碱(2)、四氢小檗碱(3)、白屈菜红碱(4)、二氢血根碱(5)、二氢白屈菜红碱(6)、6-丙酮基二氢血根碱(7)、对羟基苯甲醛(8)、异香草醛(9)、丁香醛(10)。10 个化合物均首次在单面针中分离得到。

## 1 仪器与试剂

Bruker AV-400 MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); 1290 HPLC 串联 6530 Q-TOF/MS、制备高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); 柱层析硅胶、GF<sub>254</sub> 薄层硅胶高效板(青岛海洋化工厂); 实验用乙醇、甲醇、二氯甲烷、正己烷、丙酮、三乙胺、浓氨水均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司); 实验用水为蒸馏水。

单面针于 2016 年 10 月采购自湖南省湘西自治州, 经河西学院医学院王勤主任药师鉴定为芸香科花椒属单面针(*Zanthoxylum dissitum* Hemsl.)干燥根茎。标本存放于河西学院医学院天然药物化学实验室。

## 2 提取与分离

取单面针根茎部 10 kg, 90%乙醇浸泡 12 h, 回流提取 3 次, 回收乙醇得总浸膏 180.5 g。采用常压硅胶柱层析法, 干法装柱上样, 以石油醚:

基金项目: 河西学院青年教师科研基金项目(QN2016014)

作者简介: 宋玉霞, 女, 讲师 Tel: (0936)8362811 E-mail: zhangyehxusyx@163.com

乙酸乙酯为洗脱条件梯度洗脱(洗脱比例为 10 : 1, 5 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1)和甲醇洗脱。按每 500 mL 体积收集馏分,共收集得到 160 份,用 TLC 检查并合并相似的流分,共得到 6 个部分为 A(14-35)、B(36-52)、C(53-95)、D(96-114)、E(115-131)、F(132-160)。其中 B(36-52)流分反复应用硅胶柱层析法,洗脱剂为石油醚:乙酸乙酯(10 : 1~5 : 1),分离得到化合物 5(9.6 mg)、化合物 6(8.5 mg)和化合物 7(8.1 mg); D(96-114)流分反复运用硅胶柱层析法,洗脱剂为二氯甲烷:甲醇系统,分离得到化合物 1(10.6 mg)、化合物 2(13.5 mg)、化合物 3(7.6 mg)和化合物 4(14.1 mg); E(115-131)流分利用制备液相进行分离纯化,流动相为甲醇:水(30 : 70)等度洗脱 20 min,得到化合物 8(8.1 mg)、化合物 9(6.5 mg)和化合物 10(6.9 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 白色晶体。ESI-MS  $m/z$ : 354.132 8  $[M+H]^+$ , 分子式为  $C_{20}H_{19}NO_5$ , 特征二级碎片峰 336, 206, 188, 149。 $^1H$ -NMR(400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$ : 6.89(1H, s, H-1), 6.67(1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-11), 6.64(1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-12), 6.63(1H, s, H-4), 5.94(2H, 2-OCH<sub>2</sub>O-3), 5.91(2H, 9-OCH<sub>2</sub>O-10), 3.78(2H, m, H-13), 3.57(2H, m, H-8), 2.88(2H, m, H-6), 2.52(2H, m, H-5), 1.91(3H, s,  $N-CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR(100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ : 108.2(C-1), 148.1(C-2), 146.1(C-3), 110.6(C-4), 132.9(C-4a), 31.9(C-5), 57.9(C-6), 50.9(C-8), 118.0(C-8a), 146.4(C-9), 146.0(C-10), 106.8(C-11), 125.7(C-12), 129.1(C-12a), 46.6(C-13), 194.9(C-14), 136.3(C-14a), 101.3(2-OCH<sub>2</sub>O-3), 100.9(9-OCH<sub>2</sub>O-10), 41.7( $N-CH_3$ )。以上数据与文献<sup>[7]</sup>报道基本一致,故鉴定化合物 1 为原阿片碱。

化合物 2: 白色晶体。ESI-MS  $m/z$ : 370.165 5  $[M+H]^+$ , 分子式为  $C_{21}H_{23}NO_5$ , 特征二级碎片峰 354, 222, 206, 165, 149。 $^1H$ -NMR(400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$ : 6.93(1H, s, H-1), 6.87(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-11), 6.79(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-12), 6.61(1H, s, H-4), 5.91(2H, 2-OCH<sub>2</sub>O-3), 3.88(3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 3.79(3H, s, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.78(2H, m, H-13), 3.57(2H, m, H-8), 2.88(2H, m, H-6),

2.52(2H, m, H-5), 1.91(3H, s,  $N-CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR(100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ : 109.2(C-1), 146.1(C-2), 147.4(C-3), 110.6(C-4), 132.9(C-4a), 32.4(C-5), 57.6(C-6), 50.2(C-8), 128.6(C-8a), 151.6(C-9), 146.1(C-10), 110.6(C-11), 127.7(C-12), 129.6(C-12a), 46.3(C-13), 193.3(C-14), 136.0(C-14a), 101.2(2-OCH<sub>2</sub>O-3), 60.1(9-OCH<sub>3</sub>), 55.1(10-OCH<sub>3</sub>), 41.2( $N-CH_3$ )。以上数据与文献<sup>[7]</sup>报道基本一致,故鉴定化合物 2 为别隐品碱。

化合物 3: 淡黄色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 340.154 0  $[M+H]^+$ , 分子式  $C_{20}H_{22}O_4$ , 特征二级碎片峰 310, 192, 149。 $^1H$ -NMR(400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$ : 6.85(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-11), 6.79(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-12), 6.72(1H, s, H-1), 6.59(1H, s, H-4), 5.91(2H, s, 2-OCH<sub>2</sub>O-3), 4.25(1H,  $J=15.6$  Hz, H-8), 3.84(6H, s, 9-OCH<sub>3</sub>, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.55(2H, d,  $J=15.2$  Hz, H-8, H-14), 3.24(1H, m, H-6), 3.16(1H, m, H-13), 3.10(1H, m, H-5), 2.80(1H, dd,  $J=15.6$  Hz, 11.2 H-13), 2.64(1H, m, H-6), 2.60(1H, m, H-5);  $^{13}C$ -NMR(100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ : 105.6(C-1), 146.2(C-2), 146.0(C-3), 108.5(C-4), 127.9(C-4a), 29.6(C-5), 51.5(C-6), 54.0(C-8), 128.7(C-8a), 150.4(C-9), 146.0(C-10), 111.1(C-11), 124.0(C-12), 127.8(C-12a), 36.5(C-13), 59.7(C-14), 130.9(C-14a), 100.9(2-OCH<sub>2</sub>O-3), 60.3(9-OCH<sub>3</sub>), 56.0(10-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[8]</sup>报道基本一致,故鉴定化合物 3 为四氢小檗碱。

化合物 4: 橘红色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 348.122 8  $[M+H]^+$ , 分子式为  $C_{21}H_{18}NO_4$ , 特征二级碎片峰 333, 318, 302, 290。 $^1H$ -NMR(400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$ : 8.37(1H, s, H-6), 7.72(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-11), 7.65(1H, s, H-4), 7.58(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-10), 7.56(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-12), 7.12(1H, s, H-1), 7.07(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-9), 6.06(2H, s, 2-OCH<sub>2</sub>O-3), 3.95(3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.91(3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 2.92(3H, s,  $N-CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR(100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ : 104.6(C-1), 148.6(C-2), 148.1(C-3), 100.7(C-4), 126.7(C-4a), 138.7(C-4b), 151.7(C-6), 120.8(C-6a), 146.2(C-7), 152.4(C-8), 113.6(C-9), 119.4(C-10), 125.1(C-10a),

123.0(C-10b) , 119.9(C-11) , 125.2(C-12) , 131.4(C-12a), 101.3(2-OCH<sub>2</sub>O-3), 61.3(7-OCH<sub>3</sub>), 56.1(8-OCH<sub>3</sub>), 41.6(*N*-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[9]</sup>报道基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为白屈菜红碱。

化合物 **5**: 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 334.138 0 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>, 特征二级碎片峰 332, 318, 304, 274。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$ : 7.70(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-11), 7.68(1H, s, H-4), 7.49(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-12), 7.31(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-10), 7.11(1H, s, H-1), 6.86(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-9), 6.05(2H, s, 2-OCH<sub>2</sub>O-3), 6.03(2H, s, 7-OCH<sub>2</sub>O-8), 4.20(2H, m, H-6), 2.62(*N*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 104.4(C-1), 148.2(C-2), 147.6(C-3), 100.8(C-4), 126.6(C-4a), 142.6(C-4b), 48.5(C-6), 113.7(C-6a), 144.7(C-7), 147.2(C-8), 107.3(C-9), 116.3(C-10), 127.4(C-10a), 124.5(C-10b), 120.4(C-11), 124.0(C-12), 130.9(C-12a), 101.4(2-OCH<sub>2</sub>O-3), 101.1(7-OCH<sub>2</sub>O-8), 41.7(*N*-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[10]</sup>报道基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为二氢血根碱。

化合物 **6**: 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 350.135 1 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>, 特征二级碎片峰 348, 334, 318, 290。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$ : 7.71(1H, d, *J*=8.8 Hz, H-11), 7.67(1H, s, H-4), 7.51(1H, d, *J*=8.8 Hz, H-10), 7.46(1H, d, *J*=8.8 Hz, H-12), 7.10(1H, s, H-1), 6.95(1H, d, *J*=8.8 Hz, H-9), 6.04(2H, s, 2-OCH<sub>2</sub>O-3), 3.92(7-OCH<sub>3</sub>), 3.88(8-OCH<sub>3</sub>), 4.29(2H, s, H-6), 2.59(*N*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 104.4(C-1), 148.2(C-2), 147.6(C-3), 100.8(C-4), 126.5(C-4a), 142.8(C-4b), 48.8(C-6), 126.4(C-6a), 146.0(C-7), 152.2(C-8), 111.1(C-9), 118.8(C-10), 126.5(C-10a) , 124.2(C-10b) , 120.2(C-11) , 123.9(C-12), 130.9(C-12a), 100.8(2-OCH<sub>2</sub>O-3), 61.1(7-OCH<sub>3</sub>), 55.9(8-OCH<sub>3</sub>)41.7(*N*-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[10]</sup>报道基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为二氢白屈菜红碱。

化合物 **7**: 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 390.130 2 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>, 特征二级碎片峰 332, 318, 304, 274。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta_H$ : 7.71(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-11), 7.53(1H, s, H-4), 7.48(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-12), 7.34(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-10), 7.10(1H, s, H-1), 6.87(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-9), 6.05(2H, s, 2-OCH<sub>2</sub>O-3), 6.03(2H, s, 7-OCH<sub>2</sub>O-8), 4.88(1H, dd, *J*=6, 10.4 Hz, H-6), 2.65(3H, s, *N*-CH<sub>3</sub>), 2.32(2H, d, *J*=14.8 Hz, H-1'), 2.06(3H, s, H-3'); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 104.5(C-1), 148.4(C-2), 147.7(C-3), 100.7(C-4), 125.8(C-4a), 139.3(C-4b), 54.6(C-6), 123.6(C-6a), 144.4(C-7), 147.3(C-8), 107.7(C-9), 116.6(C-10) , 127.7(C-10a) , 116.2(C-10b) , 127.7(C-10a) , 120.1(C-11) , 124.1(C-12) , 131.1(C-12a), 101.6(2-OCH<sub>2</sub>O-3), 43.1(*N*-CH<sub>3</sub>), 101.2(7-OCH<sub>2</sub>O-8) , 46.7(C-1') , 207.3(C-2') , 31.4(C-3')。以上数据与文献<sup>[10]</sup>报道基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为 6-丙酮基二氢血根碱。

化合物 **8**: 白色晶体。ESI-MS *m/z*: 123.0 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_H$ : 9.89(1H, s, -CHO), 7.73(2H, d, *J*=8.6 Hz, H-2, 6), 6.74(2H, d, *J*=8.6 Hz, H-3, 5); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_C$ : 128.7(C-1), 132.2(C-2, 6), 116.4(C-3, 5), 163.9(C-4), 190.4(-CHO)。以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **9**: 淡黄色晶体。ESI-MS *m/z*: 153.0 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$ : 8.09(1H, s, -CHO), 7.66(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-6), 7.26(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 7.01(1H, s, H-2), 3.85(3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 129.3(C-1), 110.2(C-2), 147.7(C-3), 153.9(C-4), 116.1(C-5), 125.1(C-6), 190.7(-CHO), 55.5(-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为异香草醛。

化合物 **10**: 淡黄色晶体。ESI-MS *m/z*: 183.0 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$ : 8.89(1H, s, -CHO), 7.66(1H, d, *J*=8.2 Hz, H-2), 6.74(1H, d, *J*=8.2 Hz, H-6), 3.86(3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.83(3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 131.3(C-1), 104.4(C-2), 149.3(C-3), 146.7(C-4), 152.1(C-5),

103.4(C-6), 176.1(-CHO), 61.2(3-OCH<sub>3</sub>), 55.6(5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[12]</sup>报道基本一致,故鉴定化合物 **10** 为丁香醛。

## REFERENCES

- [1] WANG L M. The fingerprint and quality evaluation of *Zanthoxylum dissitum* Hemsl [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2013.
- [2] WEI X Y, PEI G, YUAN Y. Content determination of nitidin and hesperidin from the stem fo *Zanthoxylum dissitum* [J]. Chin J Mod Drug Appl(中国现代药物应用), 2014, 8(3): 24-25.
- [3] YANG H, LI M, WANG P, et al. Research progress on medicinal plant of *Zanthoxylum dissitum* Hemsl [J]. Chin Agri Sci Bullet(中国农学通报), 2015, 31(10): 153-157.
- [4] DAI M L. The study of extracting and separation effective components from *Zanthoxylum dissitum* and its related physiological activity [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2016.
- [5] LIN Y, QIU K F, QIN F C, et al. Determination of the dissolution of nitidine chloride in Liangmianzhen Zhentong Dispersible tablets [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2012, 29(11): 1032-1034.
- [6] HE G X, LIANG X L, LIU H N, et al. Study on phenylpropanoids constituents in stem of *Zanthoxylum dissitum* [J]. J Hunan Univ Chin Med(湖南中医药大学学报), 2012, 32(3): 38-41.
- [7] ZHANG X. Chemical studies on the leaves of macleaya cordata [D]. Changsha: Hunan University of Chinese Medicine, 2011.
- [8] HU T T, ZHANG X, MA S Z, et al. Chemical constituents from corydalis Yanhusuo [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2009, 34(15): 1917-1920.
- [9] FENG H R, HUANG S, LAI X P, et al. Separation and identification of chelerythrine and sanguinarine monomer [J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2013, 19(14): 36-38.
- [10] ZOU H L. Studies on chemical constituents of macleaya cordata(Wildd.) R. Br [D]. Guangzhou: Jinan University, 2015.
- [11] GONG J S, MA W P, PU J X, et al. The production of gastrodin through biotransformation of p-hydroxybenzaldehyde by cell suspension culture of datura stramonium [J]. Acta Pharm Sin(药学报), 2006, 41(10): 963-966.
- [12] ZHENG J Y, NA Z, HU H B, Chemical constituents from twigs and leaves of glycosmis montana [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2013, 44(6): 651-654.

收稿日期: 2018-02-02  
(本文责编: 曹粤锋)