

353-355

24776(18)

云南植物研究 1996; 18 (3): 353~355  
Acta Botanica Yunnanica

## 萆拔中的新酰胺成分\*

张可 陈昌祥 王德祖 吴玉

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

Q949.7527

A

**摘要** 从萆拔(*Piper longum* L.)地上部分乙醇提取物中分得5个化合物,经波谱分析确定其结构分别为:( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ )-1,3-双(3,4-二甲氧基苯基)-2,4-双[1-(2-巯基-5,6-二氢吡啶)-甲酰基]-环丁烷(1), (Z)-12-十八碳烯酸- $\alpha$ -甘油单酯(2), 胡椒碱(3),  $\beta$ -谷甾醇(4), 胡萝卜甙(5)。其中(1)是新化合物, (2)为首次从该植物获得。

**关键词** 胡椒属, 萆拔, 二聚酰胺

酰胺, 化学成分,

## A NEW DIMER OF AMIDE FROM PIPER LONGUM

ZHANG Ke, CHEN Chang-Xiang, WANG De-Zu, WU Yu

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

**Abstracts** A new amide, the dimer of desmethoxyplartine(1), together with four known compounds, (Z)-12-octadecenic- $\alpha$ -glycerol monoester(2), piperine (3),  $\beta$ -sitosterol(4), daucosterol(5), were isolated from *Piper longum* L. The structures were determined by spectra data and comparison with authentic samples.

**Key words** *Piper*, *Piper longum*, Dimer of amide

萆拔(*Piper longum* L.)是传统著名中药,具温中散寒,行气止痛之功效,可主治心腹痛、呕吐等症(江苏新医学院编,1977)。国外学者对其化学成分进行过较系统的研究,从中得到一系列的酰胺类,aporphine 生物碱类和木脂体类化合物(Desai等,1989,1988;Koul等,1988;Noboru等,1986;Wnanbyr等,1983;Dutta等,1977;Dutta等,1975;Dhar,1967;Atal等,1966,1963;Chatterjee等,1966,1963)。我们对滇产萆拔进行了研究,得到1个新化合物和4个已知化合物。

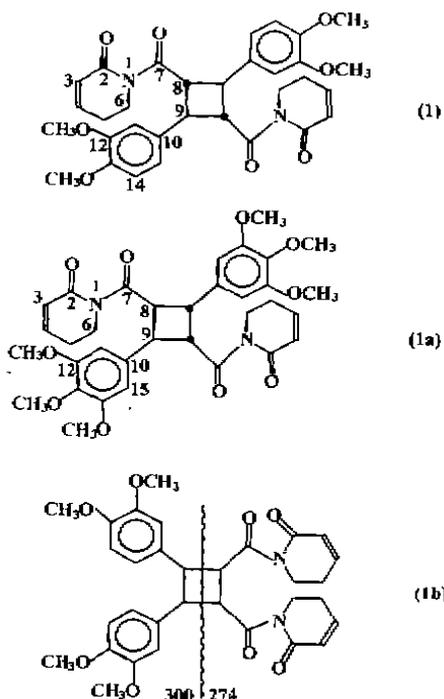
化合物(1)的EIMS呈现574( $M^+$ ),287(100),符合分子式 $C_{32}H_{34}N_2O_8$ 。 $^{13}C$  NMR仅有16个信号峰,说明(1)为对称结构。不饱和度17,是奇数,说明两个对称部分通过成环相连。事实上(1)正是去甲氧基萆拔酰胺[2+2]加成的产物。以(1)和(1a)的 $^{13}C$  NMR对比(Filho等,1981), $C_1$ 到 $C_9$ 9个碳的化学位移几乎完全一致,从而证实了甲酰二氢吡啶和四元环的存在。苯环区(1)比(1a)显得复杂,说明(1)的苯环不具对称性。 $^1H$  NMR芳氢区可以找出明显的1,2,4-三取代苯芳质子的裂分[ $\delta$ 6.77(d,  $J=2.0$  Hz),6.72(d,  $J=8.3$  Hz),6.84(dd,  $J=2.0, 8.3$ Hz)]。(1)的分子量比(1a)少60,正好是两个 $-OCH_3$ 。对照胡椒碱 $^{13}C$  NMR数据(Banerji等,1984),芳环定为3,4-二甲氧基苯基。EIMS中仅有质量数574,287峰,没出现质量数300,274的碎片峰,否定了(1b)的结构。 $^1H$  NMR在 $\delta$ 4.68-4.87呈14条谱线,为 $A_2B_2$ 系统,系四元环上质子产生,故(1)为( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ )构型。有趣的是,化合物(1a)的构型为( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,

·中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助经费

1996-02-05收稿,1996-03-19修回

$\beta$ ), 在  $\delta 4.75$  附近呈 AA'BB' 系统(Filho 等, 1981), 与(1)并不相同。故(1)的结构定为( $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ )-1, 3-双(3, 4-二甲氧基苯基)-2, 4-双[1-(2-巯基-5, 6-二氢吡啶)-甲酰基]-环丁烷。

## 实验部分



熔点用显微熔点仪测定, 温度未校正。IR 使用 PE-577 测试。 $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR 使用 Bruker-400, TMS 为内标,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂。UV 使用 Shimadzu UV-210A。EIMS 使用 VC-Autospec-3000 质谱仪。硅胶(200~300目), 硅胶 G, 硅胶 H 系青岛海洋化工厂生产。

样品采自云南西双版纳, 陶国达教授鉴定标本。

草拔地上部分干燥粉末 6 kg, 无水乙醇冷浸 6 次, 减压回收溶剂得墨绿色浸膏 220 g, 活性炭脱色得 150 g。反复硅胶柱层析, 以氯仿, 石油醚-丙酮, 石油醚-乙酯等系统不同配比洗脱, 得化合物(1)(20 mg, 0.0003%), (2)(35 mg, 0.0006%), (3)(15 mg, 0.0002%), (4)(20 mg, 0.0003%), (5)(4mg, 0.00007%)

化合物(1):  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$ , 无色晶体( $\text{CHCl}_3$ ), mp 135~136 $^\circ\text{C}$ ,  $\text{UV}_{\text{max}}^{\text{chloroform}}$  nm: 271.5(sh), 240.  $1\text{R}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1670, 1610, 1575, 1500, 1450, 1130, 810

EIMS: 574( $\text{M}^+$ , 11), 287(100)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 6.84(dd,  $J=2.0, 8.3\text{Hz}$ ) (H-15), 6.77 (d,  $J=2.0$

Hz)(H-11), 6.72 (d,  $J=8.3\text{Hz}$ )(H-14), 6.60 (m)(H-4), 5.72 (m)(H-3), 4.68~4.87( $\text{A}_2\text{B}_2$  系统), 3.81(s)( $\text{OCH}_3$ ), 3.79(s)( $\text{OCH}_3$ ), 3.70(m)(H-6a), 3.40(m)(H-6b), 2.00(m)(H-5a), 1.59(m)(H-5b).  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 174.1(C-7), 164.3(C-2), 148.4(C-12), 147.9(C-13), 144.7(C-4), 133.3(C-10), 125.6(C-3), 120.0(C-15), 112.2(C-14), 111.2(C-11), 56.0( $\text{OCH}_3$ ), 55.8( $\text{OCH}_3$ ), 51.5(C-8), 41.6(C-9), 40.8(C-6), 24.1(C-5)

化合物(2):  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$ , 无色蜡状物。  $1\text{R}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3100~3600(br.), 2900, 2830, 1720, 1460, 715 EIMS: 356( $\text{M}^+$ ), 338( $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ), 325, 299, 265, 264, 239, 134, 111, 98.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$ 5.29(m), 3.48~4.10(两个 ABX 系统), 2.28(t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H), 0.73~1.62(m).  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$ 174.3(s), 130.0(d), 129.7(d), 70.3(d), 65.1(t), 63.4(t), 34.2(t), 31.9(t), 29.6(t), 29.4(t), 29.3(t), 29.1(t), 27.2(t), 24.9(t), 22.6(t), 14.0(q).

化合物(3): 黄色棱晶(丙酮), mp 129~130 $^\circ\text{C}$ , TLC, MS 与标准品一致。

化合物(4): 无色针晶(丙酮), TLC, MS 与标准品一致。

化合物(5): 白色粉末( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), TLC, MS 与标准品一致。

致谢 波谱数据均由本室仪器组测定。

## 参考文献

江苏省新医学院编, 1977 中药大辞典(下册). 上海: 上海人民出版社, 1571

- Atal C K, Banga S S, 1963. Structure of pipartine—a new alkaloid from *Piper longum*. *Current Sci*, **32**(8):354
- Atal C K, Girotra R N, Dhar K L, 1966 Occurrence of sesamin in *Piper longum*. *Indian J Chem*, **4**(5):252
- Banerji A, Sarkar M, Ghosal T, *et al*, 1984. Carbon-13 NMR spectra of Piperalkamides and related compounds. *Organic Magnetic Resonance*, **22**(11):734
- Chatterjee A, Dutta C P, 1963 The structure of piperlongumine, a new alkaloid isolated from the roots of *Piper longum*. *Sci Cult*, **29**(11):568
- Chatterjee A, Dutta C P, 1966. Structure of piperlonguminine, an alkaloid of *Piper longum*. *Tetrahedron Letters*, (16):1797
- Desai S J, Prabhu B R, Mulchandani N B, 1988. Aristolactams and 4, 5-dioxoaporphines from *Piper longum*. *Phytochemistry*, **27**(5) 1511
- Desai S J, Chaturvedi R N, Badheka L P, *et al*, 1989. Aristolactams and 4, 5-dioxoaporphines from Indian Piper species. *Indian J Chem*, **28B**(9): 775
- Dhar K L, Atal C K, 1967. Occurrence of N-isobutyldeca-trans-2-trans-4-dienamide in *Piper longum* and Piper peepuloids. *Indian J Chem*, **5**(11): 588
- Dutta C P, Noton B, Roy D N, 1975. Lignans in the seeds of *Piper longum*. *Phytochemistry*, **14**(9): 2090
- Dutta C P, Noton B, Sil A K, 1977. Studies on the genus Piper: studies on the roots of *Piper longum* Linn. *Indian J Chem*, Sect B, **15B**(6): 583
- Filho R B, Souza M P, Mattos M E, 1981. Pipartine-dimer A, a new alkaloid from *Piper tuberculatum*. *Phytochemistry*, **20**(2): 345
- Koul S K, Taneja SC, Agarwal VK, *et al*, 1988. Minor amides of Piper species. *Phytochemistry*, **27**(11):3523
- Noboru S, Akemi U, Nobuaki S, *et al*, 1986. Dehydropiperonaline, an amide possessing coronary vasodilating activity, isolated from *Piper longum* L. *Pharm Sci*, **75**(12): 1188
- Wnanbyr T, Hideo B, Takashi A, 1983. Studies on the constituents of the crude drug 'Piper Longi Fructus' on the alkaloids of fruits of *Piper longum* L. *Chem Pharm Bull*, **31**(10): 3562