

樟叶胡椒的化学成分*

张可 陈昌祥⁺ 陈德芳⁺⁺

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

Q949.732.3

CHEMICAL CONSTITUENTS OF PIPER POLYSYPHORUM

Zhang Ke, Chen Changxiang, Chen Defang

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

胡椒科:

关键词 樟叶胡椒, 木脂素, isonectandrin B

Key words *Piper polysyphorum*, Lignans, Isonectandrin B

化学成分:

樟叶胡椒(*Piper polysyphorum* C. DC.)是胡椒科植物, 主要分布于我国云南和贵州(中国科学院植物志编辑委员会编, 1982)。国内学者对其化学成分进行了研究, 从中得到几个木脂素和环氧化合物 (Ma *et al.*, 1993; 马迎等, 1991)。我们对其脂溶性部分进行研究, 用硅胶 H 柱成功地分离了两个立体异构体木脂素, 其中 isonectandrin B 为一新天然产物。

化合物 (5): EIMS 呈现 344 (M^+) 符合分子式 $C_{20}H_{24}O_5$, ^{13}C NMR 仅有 10 个信号, 说明 (5) 是对称结构。 1H NMR 显示各存在 2 个 $-OCH_3$, $-CH-CH_3$, $-OH$, $Ar-CH-O$ 和 6 个 $Ar-H$ 质子, 其中 6 个 $Ar-H$ 出现多重峰, 可找到 $\delta 6.89$, 6.92 二组 d 峰和 $\delta 6.87$ 一组 d 峰, 提示 (5) 为 2,5-二(3'-甲氧基-4'-羟苯基)-3,4-二甲基四氢呋喃型木脂体。对比化合物 nectandrin B (Lequesene, 1980) 的物理常数和 ^{13}C NMR 化学位移值基本一致, 化合物 (5) 的结构为 2 α ,3 β ,4 β ,5 α -2,5-二(3'-甲氧基-4'-羟苯基)-3,4-二甲基四氢呋喃, 即 nectandrin B。

化合物 (6): 无色油状物。EIMS 呈 344 (M^+), 符合分子式 $C_{20}H_{24}O_5$ 。 ^{13}C NMR 仅有 10 个信号峰, 说明化合物 (6) 同化合物 (5) 一样具有对称结构, 且 (6) 是 (5) 的异构体。比较 (6) 和 (5) 的 1H NMR 发现: C_6 , C_7 两个甲基的氢质子由 $\delta 1.01$ 高场位移到 $\delta 0.57$; C_2 , C_5 两个氢质子由 $\delta 4.47$ 低场位移到 $\delta 5.09$; 提示前者受芳香苯基屏蔽效应较强, 后者处于芳香苯基去屏蔽区, 故 C_6 , C_7 两个甲基和 C_2 , C_5 两个芳香苯基在四氢呋喃环上处于顺式。(6) 的 ^{13}C NMR 表明 C_2 , C_5 , C_4 , C_1 , C_1' 分别向高场位移 4.7, 2.8, 1.8 (Fonseca *et al.*, 1979), 进一步证明 (6) 的结构为 (2 α ,3 α ,4 α ,5 α)-2,5-二(2'-甲氧基-4'-羟苯基)-3,4-二甲基-四氢呋喃。是化合物 (5) nectandrin B 的立体异构体为 iso-nectandrin B (6)。

实验部分

熔点用显微熔点仪测定, 温度未校正。IR 使用 Perkin-Elmer-577 测试。 1H NMR, ^{13}C NMR 使用 Bruker-400, TMS 为内标, $CDCl_3$ 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。

* 昆明植物研究所植物化学开放研究实验室资助经费

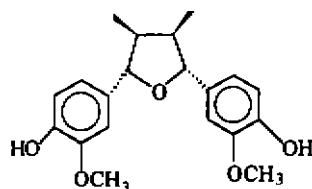
⁺ 通讯联系人, ⁺⁺ 贵州中医学院 96 届毕业实习生

1996-08-28 收稿, 1996-11-08 接受发表

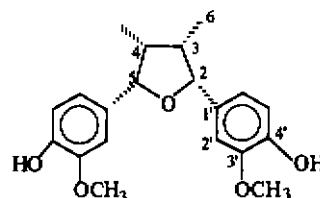
样品采自云南思茅, 本所分类室闵天禄教授鉴定标本。

樟叶胡椒地上部分干燥样品 10 kg, 甲醇冷浸 3 次, 减压回收溶剂得墨绿色浸膏, 以 CHCl_3 -水分配, 得 CHCl_3 部分 223 g。反复硅胶柱层析, 以氯仿、石油醚-丙酮, 石油醚-乙酸乙酯等系统不同比例洗脱, 得化合物(1) 2 g (0.02%), 化合物(2) 20 mg (0.0002%), 化合物(3) 100 mg (0.001%), 化合物(4) 31 mg (0.0003%), 化合物(5) 80 mg (0.0008%), 化合物(6) 135 mg (0.0014%)。

化合物(1): 无色针晶, TCL, MS 与标准品一致。



(5) nectandrin B



(6) iso-nectandrin B

化合物(2): 无色片晶, mp 188~190℃, $[\alpha]_D^{25} = +18.3(\text{CHCl}_3)$, 波谱数据与文献(Greca *et al*, 1990)一致。

化合物(3): 无色针晶, mp 62~63℃, 物理常数、波谱数据与文献(巢志茂等, 1991)一致。

化合物(4): 无色棱晶(石油醚-丙酮), mp 150~151℃, $[\alpha]_D^{25} = +55.6(\text{CHCl}_3)$, 物理常数、波谱数据与文献(李书明等, 1987)一致。

化合物(5): 无色油状物, EIMS(m/e): 344(M^+), 192(100), 177, 145.

$^1\text{H NMR}$ (δ , CDCl_3): 1.01(6H, d, 6.56, H-6,7), 2.30(2H, m, H-3,4), 3.86(6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 4.47(2H, d, 6.44, H-2,5), 5.58(2H, brs, OH $\times 2$), 6.86~6.93(6H, m, Ar-H $\times 2$)

$^{13}\text{C NMR}$ (δ , CDCl_3): 12.9(C-6, 7), 44.3(C-3, 4), 55.9($\text{OCH}_3 \times 2$), 87.4(C-2, 5), 109.3(C-2', 2''), 114.2(C-5', 5''), 119.3(C-6', 6''), 134.3(C-1', 1''), 145.2(C-4', 4''), 146.6(C-3', 3'').

化合物(6): 无色油状物。EIMS (m/e): 344(M^+), 192(100), 177, 145. $\text{UV} \lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}(\text{nm})$: 240, 282, 284. $\text{IR} \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$: 3 200~3 600(br), 2 950, 2 920, 1 600, 1 510, 1 450, 1 425, 1 270, 1 030. $^1\text{H NMR}$ (δ , CDCl_3): 0.57(6H, d, 6.96, H-6,7), 2.63(2H, m, H-3,4), 3.87(6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 5.09(2H, d, 6.80, H-2,4), 5.70(2H, brs, OH $\times 2$), 6.83~6.93(6H, m, Ar-H). $^{13}\text{C NMR}$ (δ , CDCl_3): 11.7(C-6,7), 41.5(C-3,4), 55.9($\text{OCH}_3 \times 2$), 82.7(C-2,5), 109.3(C-2',2''), 114.0(C-5',5''), 119.3(C-6',6''), 132.5(C-1',1''), 144.5(C-4,4''), 146.3(C-3',3'').

致谢 所有波谱数据均由本室仪器组测定。

参 考 文 献

- 中国科学院植物志编辑委员会编, 1982. 中国植物志. 第20卷1分册. 北京: 科学出版社, 27
- 马迎, 韩桂秋, 李长龄等, 1991. 樟叶胡椒中新木脂素成分的研究. 药学报, 26(5): 345
- 李书明, 韩桂秋, 1987. 山芹化学成分的研究. 植物学报, 29(3): 293
- 巢志茂, 刘静明, 1991. 双边栝楼的化学成分研究. 中国中药杂志, 16(2): 97
- Fonseca S F, Barata L E, Ruveda E A *et al*, 1979. ^{13}C nuclear magnetic resonance spectral and conformational analysis of naturally occurring tetrahyronfuranlignans. *Canadian J Chem*, 57: 441
- Greca M D, Monaco P, Previtera L, 1990. Stigmasterols from *Typha latifolia*. *Journal of Natural Products*, 53(6): 1430
- Lequesne P W, Larrahondo J E, Raffav R F, 1980. Antitumor plants X constituents of *Nectandra*. *J Nat Prod*, 43: 354
- Ma Y, Han G O, 1993. Cyclohexene epoxides from *Piper polysyphorum*. *J Chem Pharm Sci*, 2(2): 97