

374-376

短药^①的化学成分*

X 946

张可倪^② 倪伟 陈昌祥⁺ 刘一丹⁺⁺

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

摘要 从短药 (*Piper mullesua* D. Don.) 地上部分甲醇粗提取物中分离得到 7 个化合物, 经波谱分析鉴定为: β -谷甾醇 (1), retrofractamide A (2), chingchengenamide A (3), nectandrin B (4), (-)-nectandrin A (5), galgravin (6)。其中木脂素 (4)、(5) 系首次由胡椒属植物中分得。

关键词 短药, 木脂素, 酰胺

分类号 Q 946

Chemical Constituents of *Piper mullesua*ZHANG Ke NI Wei CHEN Chang - Xiang⁺ LIU Yi - Dan⁺⁺

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

Abstracts Seven compounds were isolated from *Piper mullesua* D. Don. Six of them were identified by spectra data to be: β -sitosterol (1), retrofractamide A (2), chingchengen - amide A (3), nectandrin B (4), (-)-nectandrin A (5), galgravin (6). It is the first time that compound (4) and (5) were isolated from the genus *Piper*.

Key words *Piper mullesua*, Lignans, Amides

短药 (*P. mullesua* D. Don.) 系胡椒科植物。全株药用, 有舒筋活络, 散瘀消肿, 止血止痛之功效, 治风湿性关节炎, 对骨折、跌打损伤也有疗效。(中国科学院中国植物志编辑委员会编, 1982), 其化学成分未见报道。为寻找具抗 PAF 活性的木脂素类成分, 我们对短药进行了化学成分的分离与鉴定, 6 个化合物中有 3 个是木脂素。

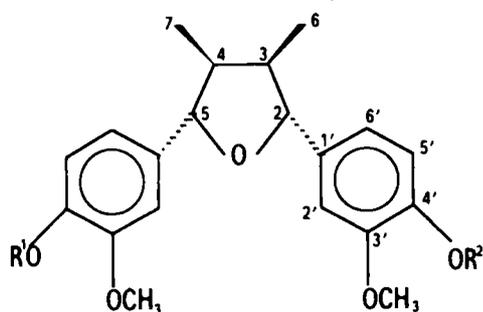
实验部分

熔点用显微熔点仪测定 (XRC-1, 四川大学科仪厂), 温度未校正; IR 光谱用 Perkin - Elmer 577 分光光度仪测定, UV 光谱使用日本岛津 UV - 210A 仪测定, FAB - MS 使用 VC Auto - Spec 3000 质谱仪测定; EI - MS 使用 Finnegan - 4510 质谱仪测定; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 使用 Bruker AM - 400 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂; 高压液相色谱采用 (BUCHI 681) 半制备型; 硅胶 (200 ~ 300 目) 及硅胶 G, 硅胶 H 系青岛海洋化工厂生产; 显色剂 8% 硫酸乙醇液; 溶剂系统: 1. 石油醚 - 丙酮 (a. 6:1; b. 4:1) 2. 石油醚 - 乙酸乙酯 (a. 5:1; b. 4:1; c. 3:1; d. 2:1); 3. CH₃OH - H₂O (a. 9:1; b. 7:3)。(均为体积比)。

* 中科院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助

+ 通讯联系人 ++ 云南中医学院 96 届中药系毕业实习生

1997 - 09 - 03 收稿, 1998 - 01 - 07 接受发表

(4) $R^1=R^2=H$, nectandrin B(5) $R^1=H$, $R^2=CH_3$, (-)-nectandrin A(6) $R^1=R^2=CH_3$, galgravin

样品采自云南西双版纳, 经本所分类室闵天禄教授鉴定为短蕊 (*Piper mullesua* D. Don.)。

干燥的短蕊地上部分样品 1.3 kg, 甲醇热回流 3 次。以此浸膏溶于水, $CHCl_3$ 萃取 3 次, 得此部分 23 g, 得率近 2%, $CHCl_3$ 部分经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 分为 5 个部分。得到化合物 (1) 40 mg (得率 0.0003%); 化合物 (2) 10 mg (得率 0.001%); 化合物 (3) 20 mg (得率 0.02%); 化合物 (4) 10 mg (得率 0.001%); 化合物 (5) 10 mg (得率 0.001%); 化合物 (6): 200 mg (得率 0.015%)。

化合物 (1): 无色针晶, TLC, MS 与标准品一致。

化合物 (2): 无色晶体, mp 136~137°C, EIMS (m/e), 327 (M^+), 161 (100), 135, 131, 115, 103, 77. 1H NMR (δ , ppm, $CDCl_3$): 0.90 (6H, d, $J=6.68$ H-r), 1.78 (1H, m, H- β), 2.29 (4H, m, H-6, H-7), 3.14 (2H, t, $J=6.48$ Hz, H- α), 5.53 (1H, brs. N-H), 5.57 (1H, d, $J=15$ Hz, H-2), 5.91 (2H, s, -O- CHO_2^-), 6.00-6.85 (7H, m), 7.17 (1H, dd, $J=10.2, 14.9$, H-3) IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 3350, 1680, 1605, 1580, 1282, 1045. $UV\lambda_{max}^{CHCl_3}$ (nm): 264, 302. 上述数据与文献 (Kiuchi *et al*, 1988) 基本一致。

化合物 (3): 无色晶体, 物理常数, 波谱数据与文献 (Ding *et al*, 1991) 一致。

化合物 (4): 无色油状, EIMS (m/e): 334 (M^+) 192 (100), 177, 145. 波谱数据与文献 (张可等, 1997) 相符合。TCL 对照 R_f 值一致。

化合物 (5): 无色油状物。 $[\alpha]_D^{25} = -28$ ($CHCl_3$). EIMS (m/e) 358 (M^+). ^{13}C NMR 149.13 (C-3'); 148.62 (C-4'); 146.55 (C-3''); 145.15 (C-4''); 135.01 (C-1'); 134.21 (C-1''); 119.30 (C-6''); 118.64 (C-6'); 114.17 (C-5''); 111.28 (C-5); 110.11 (C-2'); 109.28 (C-2''); 87.34 (C-5); 87.24 (C-2); 55.99 (OCH_3), 55.87 ($OCH_3 \times 2$); 44.32 (C-3, 4); 12.90 (C-6, 7)。波谱数据与文献 (Shimomura *et al*, 1988) 一致。

化合物 (6): 氯仿中无色针状, mp 124~125°C IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 4020, 2990, 1610, 1595, 1535, 1295, 1057. $UV\lambda_{max}^{CHCl_3}$ (nm) 242, 280.5, 283.5. 1H NMR (δ , ppm, $CDCl_3$): 1.01 (6H, d, $J=6.56$, H-9), 2.31 (2H, m, H-8), 3.85 (12H, s, OCH_3), 4.49 (2H, d, $J=6.36$, H-7), 6.83 (2H, d $J=1.82$, H-5), 6.95 (2H, dd, $J=1.84, 8.1$) EIMS (m/e) 372 (M), 206 (100), 191, 175, 151.2, H-6); 6.97 (2H, d, $J=1.84$, H-5). ^{13}C NMR (δ , ppm, $CDCl_3$): 12.8 (C-9), 44.3 (C-8), 55.8 和 55.9 (OCH_3), 87.2 (C-7), 109.9 (C-2), 111.1 (C-5), 118.5 (C-6), 134.9 (C-1), 148.5 (C-4), 149.0 (C-3)。并与文献 (陈泽乃等, 1993) 基本一致。

致谢 秦润保先生协助 HPLC 制备, 本室仪器组测定波谱数据。闵天禄研究员鉴定植物。

参 考 文 献

中国科学院中国植物志编辑委员会编, 1982. 中国植物志第二十卷, 第一分册. 北京: 科学出版社, 24

- 张可, 陈昌祥, 陈德芳, 1997. 樟叶胡椒的化学成分. 云南植物研究, **19** (2): 211~212
- 陈泽乃, 俞培忠, 徐佩娟, 1993. 海风藤中抗血小板活化因子成分 2, 5-二芳基四氢咪唑型木脂体的研究. 中国中药杂志, **18** (5): 292
- Ding Z H, Sing J K, Chin Z L *et al*, 1991. Amides from *Asarum chingchengense*. *Phytochemistry*, **30** (11): 3797
- Kiuchi F, Nakamura N, Tsuda Y *et al*, 1988. Studies on crude drugs effective on viscerosal larva migrans, IV. isolation and identification of larvicidal principles in *Piper*. *Chim Pharm Bull*, **36** (7): 2452
- Shimomura H, Sashida Y, Oohara M, 1988. Ligands from *Machilus thunbergii*. *Phytochemistry*, **27** (2): 634
- * * * * *

云南植物研究 1998, **20** (3): 376~378
Acta Botanica Yunnanica

密蒙花皂甙丙的结构

邹澄 陈泗英

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

The Structure of Mimengoside C

ZOU Cheng CHEN Si-Ying

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

Key words *Buddleja officinalis*, Mimengoside C

关键词 密蒙花, 密蒙花皂甙丙 结构

分类号 Q 946

密蒙花 (*Buddleja officinalis* Maxim) 具有抗炎作用 (江苏新医学院编, 1977), 民间用作染饭植物。继从密蒙花中分离鉴定了其色素成分藏红花甙 (crocin) 和黄酮类成分芹菜甙元 (apigenin)、蒙花甙 (linarin) 及甘露醇 (D-mannitol) (邹澄等, 1991) 后, 又分离得到一新的三萜皂甙, 密蒙花皂甙丙 (mimengoside C, 1) 和一萜丙素甙 acteoside (2)。

密蒙花皂甙丙 (1) 和 acteoside (2) 从分离出前述已报道化合物后的密蒙花乙醇提取物剩余部分经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇 (8: 2 至 7: 3) 洗脱得到。

密蒙花皂甙丙, 其正离子 FABMS 谱中显示 m/z 1079 $[M+Li]^+$ 和 1095 $[M+Na]^+$ 两个峰, 表明分子量为 1072, 红外光谱在 3380 cm^{-1} 处显示羟基强吸收峰, 碳谱显示有 54 个碳原子, 包括甙元部分两个双键 (δ 126.5, 125.9, 136.5, 136.0), 两个羟甲基 (δ 64.8, 65.8), 一个含氧次甲基 (δ 82.9), 6 个甲基, 9 个亚甲基, 2 个次甲基和 6 个季碳, 糖部分显示有 4 个糖的信号。与密蒙花皂甙甲、乙 (3, 4) (Ding *et al*, 1992) 比较, 1 的糖链部分碳谱信号与其一致。与 3 的部分水解产物 5 (Ding *et al*, 1992) 比较, 1 的甙元碳谱数据与其一致, 表明甙元为 3, 23, 28-三羟基齐墩果烷-11, 13 (18)-二烯 (Row *et al*. 1971)。1 的