

Q949.732.3

44-47

## 光轴兰叶蒟的化学成分研究\*

张可倪<sup>✓</sup> 伟 陈昌祥\*\*

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室 昆明 650204)

**摘要** 从光轴兰叶蒟(*Piper boehmeriaefolium*(Miq.)C. DC. var. *Tonkinense* C. DC.)地上部分甲醇浸膏中分得 11 个化合物,经波谱分析确定其结构分别为: $\beta$ -谷甾醇(1),4-烯-6 $\beta$ -羟基-3-豆甾烷酮(2),麦角甾醇过氧化物(3), $\alpha$ -软脂酸甘油酯(4),(E)-3,4-亚甲二氧基苯丙烯醛(5),胡椒碱(6),胡椒次碱(7),萆拔明宁碱(8),guineensine(9),cepharanone A(10),cepharanone B(11)。

**关键词** 胡椒属,光轴兰叶蒟,酰胺

光轴兰叶蒟(*Piper boehmeriaefolium*(Miq.)C. DC. var. *Tonkinense* C. DC.)是兰叶蒟(*Piper boehmeriaefolium*(Miq.)C. DC.)的变种,分布于我国两广和西南地区。茎、叶药用,有祛风散寒、舒筋活络、消瘀散肿、镇痛之功效,可用于治疗胃寒、经痛、闭经、风湿骨痛、跌打损伤<sup>[1]</sup>。其化学成分未见报导。做为胡椒属化学成分系统研究的一个部分,作者对采自云南西双版纳的光轴兰叶蒟化学成分进行了分离,鉴定了 11 个化合物。其中(6)~(9)是四个胡椒酰胺,(10)和(11)为马兜铃内酰胺。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器、试剂和样品

熔点用显微熔点仪测定,温度未校正。<sup>1</sup>HNMR 和<sup>13</sup>CNMR 用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定,TMS 为内标。IR 使用 Perkin-Elmer 577 分光光度仪测定。FAB-MS 使用 VC Auto-Spec 300 质谱仪,EI-MS 使用 Finnegan-4510,中压液相色谱采用 Buchi 681。硅胶(200~300 目),硅胶 G,硅胶 H 均系青岛海洋化工厂生产。薄层层析显色剂使用 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH。溶剂系统:石油醚-丙酮 6:1,4:1,2:1;石油醚-乙酸乙酯 3:1,2:1。

样品采自云南西双版纳,经本所分类室闵天禄研究员鉴定为光轴兰叶蒟(*Piper boehmeriaefolium*(Miq.)C. DC. var. *Tonkinense* C. DC.)。

### 1.2 方法

地上部分干燥样品 10kg 粉,甲醇冷浸 3 次,每次 5d,合并回收溶剂,浸膏溶于水,氯仿萃取

收稿日期:1997 年 9 月 9 日

\* 昆明植物化学开放研究实验室资助科研经费

\* Project supported by Open Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany Chinese Academic of Sciences

\*\* 通讯联系人(Corresponding author)

3次,回收氯仿得223g墨绿色粗提取物,得率2.2%。以此粗提取物与60~100目硅胶拌合,干法硅胶柱层析,石油醚-丙酮梯度洗脱,分成5个部分(F<sub>1</sub>~F<sub>5</sub>)。

F<sub>2</sub>反复经硅胶H减压柱层析,石油醚-丙酮6:1、石油醚-乙酸乙酯3:1洗脱,重结晶得到化合物(1)20mg,得率0.00002%;化合物(2)150mg,得率0.0015%;化合物(5)5mg,得率0.00005%。

F<sub>3</sub>反复经硅胶H减压柱层析,石油醚-丙酮4:1、石油醚-乙酸乙酯2:1洗脱,重结晶得到化合物(3)30mg,得率0.0003%;化合物(6)2.1g,得率0.02%;化合物(7)10mg,得率0.0001%。化合物(8)40mg,得率0.0004%;化合物(9)100mg,得率0.001%;化合物(10)5mg,得率0.00005%;化合物(11)20mg,得率0.0002%。

F<sub>4</sub>经硅胶H减压柱层析,石油醚-丙酮2:1洗脱,重结晶得到化合物(4)40mg,得率0.0004%。

## 2 波谱数据与物理常数

β-谷甾醇(1):无色针晶(丙酮),m.p. 135~136℃,TLC、MS与标准品一致。

4-烯-6-β-羟基-3-豆甾烷酮(2):无色片晶,[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>=+18.3(CHCl<sub>3</sub>),m.p. 188~190℃。EIMS(*m/e*):428(M<sup>+</sup>,100),414,410,287。高分辨:428.3638。<sup>13</sup>CNMR(δ,CDCl<sub>3</sub>):12.0(C-29),12.2(C-18),18.8(C-21),19.1(C-27),19.5(C-19),19.8(C-26),21.0(C-11),23.1(C-28),24.2(C-15),26.2(C-23),28.2(C-16),29.3(C-25),29.8(C-8),34.0(C-22),34.3(C-2),36.1(C-20),37.1(C-1),38.0(C-10),39.6(C-7),39.7(C-12),42.6(C-13),45.9(C-24),53.7(C-9),56.0(C-14),56.1(C-17),73.2(C-6),126.3(C-4),168.6(C-5),200.3(C-3),物理常数,波谱数据与文献<sup>[2]</sup>一致。

麦角甾醇过氧化物(3):无色针晶,m.p. 165~166℃。[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-25.2(CHCl<sub>3</sub>) EIMS(*m/e*):428(M<sup>+</sup>),410,396,363,81。<sup>13</sup>CNMR(δ,CDCl<sub>3</sub>):12.9(C-18),17.5(C-28),18.1(C-19),19.6(C-27),19.9(C-26),20.6(C-15),20.9(C-21),23.4(C-11),28.6(C-16),30.2(C-2),33.1(C-25),34.8(C-1),37.0(C-4,10),39.4(C-12),39.6(C-20),42.8(C-24),44.6(C-13),51.2(C-9),51.7(C-14),56.3(C-17),66.4(C-3),79.4(C-8),82.1(C-5),130.7(C-7),132.4(C-23),135.2(C-22),135.4(C-6),物理常数,波谱数据与文献<sup>[3]</sup>一致。

α-软脂酸甘油酸(4):无色针晶,m.p. 62~63℃。[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>+1.33(CH<sub>3</sub>OH),IR<sub>KBr</sub>(cm<sup>-1</sup>)3200~3400(br),2900,2840,1725,1200,1170。EIMS(*m/e*):330(M<sup>+</sup>,),299,270,257,239,134,116,112,98。<sup>1</sup>HNMR(δ,CDCl<sub>3</sub>):0.84(3H,t,7.4Hz,H-16),1.22(24-H),1.59(2H,m,H-15),2.31(2H,t,7.6Hz,H-2),2.7(1H,brs,OH),3.1(1H,brs,OH),3.55(1H,dd,6.0Hz,11.6Hz),3.66(1H,dd,11.6Hz,3.8Hz),3.89(1H,m,H-2'),4.10(1H,dd,6.0Hz,11.6Hz),4.15(1H,dd,4.8Hz,11.6Hz)。<sup>13</sup>CNMR(δ,CDCl<sub>3</sub>):14.0(C-16),22.6(C-15),24.9(C-3),29.2(C-5),29.3(C-13),29.4(C-4),29.7(C-6~12),31.9(C-14),34.2(C-2),63.4(C-3'),65.2(C-1'),70.3(C-2'),174.3(C-1),物理常数,波谱数据与文献<sup>[4]</sup>一致。

(E)-3,4-亚甲二氧基苯丙烯醛(5):黄色棱晶,m.p. 66~67℃。EIMS(*m/e*):176(M<sup>+</sup>,) UV<sub>λ<sub>max</sub><sup>CHCl<sub>3</sub></sup>(nm):250,299,339。IR<sub>KBr</sub>(cm<sup>-1</sup>):2920,1680,1630,1605,940。<sup>1</sup>HNMR(δ,CDCl<sub>3</sub>):6.02(2H,s,H-7),6.53(1H,dd,7.76Hz,15.8Hz,H-9),6.83(1H,d,6.00Hz,H-5),7.04(2H,m,H-2,</sub>

H-6), 7.35(1H, d, 15.8Hz, H-8), 9.62(1H, d, 7.76Hz, H-10)<sup>13</sup>CNMR( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 101.8(C-7), 106.9(C-2), 108.8(C-5), 125.1(C-9), 127.0(C-6'), 128.6(C-1), 148.7(C-3), 150.5(C-4), 152.3(C-8), 193.3(C-10), 波谱数据未见报导, 对其<sup>13</sup>CNMR做了归宿。

胡椒碱(6): 黄色棱晶, m. p. 129~130°C。TLC, MS与标准品一致<sup>[4]</sup>。

胡椒次碱(7): 无色棱晶, m. p. 138~139°C。EIMS( $m/e$ ): 271(M<sup>+</sup>), 201, 173, 143, 115(100)。<sup>1</sup>HNMR( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 1.90(4H, m, H- $\beta$ ,  $\beta'$ ), 3.52(4H, m, H- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ), 5.94(2H, s, OCH<sub>2</sub>O), 6.23(1H, d, 14.7Hz, H-2), 6.70~6.76(3H, m), 6.86(1H, dd, 1.68Hz, 8.0Hz H-6'), 6.96(1H, d, 1.64Hz, H-2'), 7.40(1H, dd, 9.8Hz, 14.9Hz H-3)。<sup>13</sup>CNMR( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 165.0(C-1), 121.5(C-2), 141.8(C-3), 125.3(C-4), 138.7(C-5), 131.1(C-1'), 105.8(C-2'), 148.2(C-3', 4'), 108.5(C-5'), 122.5(C-6'), 101.3(OCH<sub>2</sub>O), 45.9(C- $\alpha$ ), 46.5(C- $\alpha'$ ), 24.6(C- $\beta$ ), 26.1(C- $\beta'$ )物理常数、波谱数据与文献<sup>[5]</sup>一致。

萃拔明宁碱(8): 无色针晶, m. p. 163~165°C。EIMS( $m/e$ ): 273(M<sup>+</sup>), 201, 173, 115(100)。<sup>1</sup>HNMR( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.91(6H, d, 6.64Hz, H- $\gamma$ ), 1.79(1H, m, H- $\beta$ ), 3.15(2H, t, 6.48Hz, H- $\alpha$ ), 5.88(1H, brs, NH), 5.93(2H, s, OCH<sub>2</sub>O), 5.94(1H, d, 14.9Hz, H-2), 6.63(1H, dd, 10.5Hz, 15.4Hz, H-4), 6.71(1H, d, 8.0Hz, H-5'), 6.72(1H, d, 15.4Hz, H-5), 6.83(1H, dd, 8.0Hz, 1.2Hz, H-6'), 6.92(1H, d, 1.2Hz, H-2'), 7.33(1H, dd, 10.5Hz, 14.9Hz H-3)。IR<sub>max</sub><sup>液</sup>(cm<sup>-1</sup>): 3337, 3000, 1670, 1633, 1570, 1525, 1510, 1470, 1280, 1220, 1020, 950。UV $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ (nm): 244, 254, 209.5, 342。物理常数、波谱数据与文献<sup>[6]</sup>一致。

Guineensine(9): 无色针晶, m. p. 116~118°C。EIMS( $m/e$ ): 383(M<sup>+</sup>), 283, 248, 222, 180, 174, 161, 152, 148, 135, 131(100), 115, 103。<sup>1</sup>HNMR( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.87(6H, d, 6.64Hz, H- $\gamma$ ), 1.28~1.43(8H, m, H-7, 8, 9, 10), 1.77(1H, m, H- $\beta$ ), 2.09~2.16(4H, m, H-6, 11Hz), 3.13(2H, t, 6.52Hz, H- $\alpha$ ), 5.63(1H, brs, N-H), 5.73(1H, d, 15.0Hz, H-2), 5.90(2H, s, OCH<sub>2</sub>O), 5.97~6.13(2H, m, H-4, 5, 12), 6.25(1H, d, 15.8Hz, H-13), 6.71(1H, d, 8.0Hz, H-5'), 6.73(1H, dd, 8.0Hz, 1.3Hz, H-6'), 6.86(1H, d, 1.3Hz, H-2'), 7.16(1H, dd, 10.0Hz, 15.0Hz, H-3)。IR<sub>max</sub><sup>液</sup>(cm<sup>-1</sup>): 3280, 2910, 1645, 1620, 1605, 1535, 1245, 1035, 993。UV $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ (nm): 210, 260, 305。物理常数、波谱数据与文献<sup>[4,7]</sup>一致。

Cepharanone A(10): 黄色粉末。EIMS( $m/e$ ): 263(M<sup>+</sup>, 100), 177, 150。<sup>1</sup>HNMR( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>): 6.46(2H, s, OCH<sub>2</sub>O), 7.12(1H, s, H-9), 7.57(2H, m, H-6, 7), 7.63(1H, s, H-2), 7.94(1H, d, o.72Hz, H-8), 8.50(1H, d, 0.72Hz, H-5), 10.87(1H, s, N-H)。<sup>13</sup>CNMR( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>): 103.2(OCH<sub>2</sub>O), 104.3(C-9), 105.2(C-2), 111.0(C-4a), 119.3(C-1), 124.0(C-4b), 125.2(C-10a), 125.2(C-6), 126.3(C-5), 127.6(C-7), 128.7(C-8), 134.1(C-8a), 135.2(C-10), 146.9(C-4), 148.8(C-3), 168.2(C=O)。物理常数、波谱数据与文献<sup>[8]</sup>一致。

Cepharanone B(11): 黄色针晶(丙酮), m. p. 241~242°C。EIMS( $m/e$ ): 279(M<sup>+</sup>, 100), 264, 236, 221, 193。UV $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ (nm): 244, 266.5, 277, 288, 321, 385。<sup>1</sup>HNMR( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>): 4.02(3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 4.04(3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 7.13(1H, s, H-9), 7.56(2H, m, H-6, 7), 7.85(1H, s, H-2), 7.93(1H, d, 0.76Hz, H-8), 9.10(1H, d, 0.72Hz, H-5), 10.87(1H, s, N-H)。<sup>13</sup>CNMR( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>): 56.9(3-OCH<sub>3</sub>), 59.9(4-OCH<sub>3</sub>), 104.5(C-9), 109.9(C-2), 119.9(C-1), 121.5(C-4a), 123.3(C-10a), 125.4(C-6), 125.9(C-4b), 126.8(C-5), 127.4(C-7), 128.9(C-8), 134.8(C-8a), 135.1(C-10), 150.4(C-4), 154.2(C-3), 168(C=O)。物理常数、波谱数据与文献<sup>[8]</sup>一致。

**致谢** 以上波谱数据均由本室仪器组测定,植物标本由闵天禄研究员鉴定,均致感谢。

### 参考文献

- 1 中国植物志, 1982年版, 第二十卷第一分册: 54
- 2 Greca Md *et al.* Stigmasterols from *Typha latifolia*. *J. Nat. Prod.* 1990, 53(6): 1430
- 3 马伟光等. 松橄榄中的麦角甾醇类过氧化物. *云南植物研究*, 1994, 16(2): 196
- 4 张 可等. 黄花胡椒的化学成分. *云南植物研究*, 1996, 18(2): 239
- 5 侯翠英等. 粗梗胡椒化学成分的研究. *药学学报*, 1987, 24(10): 789
- 6 李书明等. 山药化学成分研究(I). *药学学报*, 1987, 22(3): 196
- 7 Banerij A *et al.* Carbon-13 NMR spectra of Piper alkalimides and related compounds. *Org. Mag. Res.* 1984, 22(11): 734
- 8 Horacio A *et al.* <sup>13</sup>C NMR spectroscopy of aristolochic acids and aristololactams

## THE CONSTITUNETS OF PIPER BOEHMERIAEFOLIUM VAR. TONKINENSE

Zhang Ke, Ni Wei, Chen Changxiang

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

**Abstract** Eleven compounds were isolated from *Piper boehmeriaefolium* var. *Tonkinense* and were identified by spectra method to be:  $\beta$ -sitosterol (1), stigmast-4-en-6- $\beta$ -ol-3-one (2), ergosterol peroxide (3),  $\alpha$ -palmityl glycerin ester (4), (E)-3, 4-methylenedioxyphenyl propenal (5), piperine (6), pipeyline (7), piperlonguminine (8), guineensine (9), cepharanone A (10), cepharanone B (11).

**Key words** *Piper*, *P. boehmeriaefolium*, amides

## 1999年《中文科技资料目录·中草药》征订启事

《中文科技资料目录·中草药》系全国科技情报检索体系的期刊,由国家医药管理局天津药物研究院主办、中草药信息中心站出版。本刊是检索中草药技术文献的必备工具,收载信息量大,报道迅速,编排严谨,查找方便,曾获全国科技文献检索刊物评比一等奖、国家医药管理局全国医药情报成果二等奖,1995年和1997年被评估为天津市一级期刊。本刊为16开本,季刊,国内统一刊号:CN12—1107。每册定价15元,全年另加邮寄费10元,全年共计85元(包括年度主题索引)。编辑部自办发行,欢迎订阅。银行信汇、邮局汇款均可。

编辑部地址:天津市南开区鞍山西道308号,国家医药管理局天津药物研究院内,邮政编码:300193 电话:(022)27381328