

山茛菪化学成分的研究(I)

周亮¹, 杨峻山¹, 涂光忠^{2*}

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 北京微量化学研究所, 北京 100060)

摘要: 目的 研究山茛菪 *Piper hancei* 藤茎的化学成分, 为阐明其有效成分提供依据。方法 利用硅胶、聚酰胺柱色谱进行化合物的分离, 根据光谱数据 (IR, UV, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) 和化学方法鉴定其结构。结果 从其氯仿萃取物中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为: 凤藤酰胺 (futoamide, I)、毛穗胡椒碱 (trichostachine, II)、假葎拔酰胺 A (retrofractamide A, III)、胡椒次碱 (piperidine, IV)、几内亚胡椒碱 (guineensine, V)、胡椒碱 (piperine, VI)、胡椒亭 (piperettine, VII)、卵形胡椒碱 (piperovatine, VIII) 及 (2E, 4E)-N-异丁基-7-(3, 4-次甲二氧基苯基)-2, 4-二烯庚酰胺 [(2E, 4E)-N-isobutyl-7-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-hepta-2, 4-dienamide, IX]。结论 化合物 II~IV 和 VII~IX 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 山茛菪; 化学成分; 生物碱

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)01-0013-03

Chemical components of *Piper hancei* (I)ZHOU Liang¹, YANG Jun-shan¹, TU Guang-zhong²

(1. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China; 2. Beijing Institute of Microchemistry Research, Beijing 100060, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the vines of *Piper hancei* for obtaining a more comprehensive understanding on its effective components. **Methods** Compounds were separated by column chromatography with silica gel and polyamide, and their structures were elucidated by spectral analysis and chemical evidence (IR, UV, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR). **Results** Nine compounds were isolated from the chloroform extract fraction. Their structures were identified as: futoamide (I), trichostachine (II), retrofractamide A (III), piperidine (IV), guineensine (V), piperine (VI), piperettine (VII), piperovatine (VIII), and (2E, 4E)-N-isobutyl-7-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-hepta-2, 4-dienamide (IX). **Conclusion** Compounds II-IV and VII-IX are isolated from the plant for the first time.

Key words: vines of *Piper hancei* Maxim.; chemical constituents; alkaloids

山茛菪为胡椒科植物山茛菪 *Piper hancei* Maxim. 的干燥藤茎, 主要分布在我国南部。民间将其作为中药海风藤的代用品, 用于治疗风湿痛、关节痛、气喘等^[1]。对山茛菪的化学成分研究报道较少, 为了开发利用我国的植物资源, 寻找新的活性成分, 对山茛菪进行了化学研究。本实验报道了从该植物的氯仿萃取物中分离得到了 9 个酰胺类生物碱化合物, 分别鉴定为: 凤藤酰胺 (futoamide, I), 毛穗胡椒碱 (trichostachine, II), 假葎拔酰胺 A (retrofractamide A, III), 胡椒次碱 (piperidine, IV), 几内亚胡椒碱 (guineensine, V), 胡椒碱 (piperine, VI), 胡椒亭 (piperettine, VII), 卵形胡椒碱 (piperovatine, VIII) 及 (2E, 4E)-N-异丁基-7-(3, 4-次甲二氧基苯基)-2, 4-二烯庚酰胺 [(2E, 4E)-N-

isobutyl-7-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-hepta-2, 4-dienamide, IX]。化合物 II~IV, VII~IX 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器及材料

Fisher-Johns 熔点测定仪 (温度计未校正); Peking-Elmer 983G 型红外光谱仪 (溴化钾压片); Bruker AM-500 和 Inova-500 型核磁共振仪 (内标为 TMS); VG ZAB-2F 型质谱仪; 色谱用硅胶 (100~200 mesh, 硅胶 H 等) 均为青岛海洋化工厂产品。色谱用聚酰胺 (80~120 目) 为浙江省台州市路桥四青生化材料厂产品。所用试剂均为分析纯。山茛菪 2000 年 11 月采自江西修水、武宁县, 经江西九江森林植物研究所谭策铭鉴定为 *P. hancei* Maxim.。

* 收稿日期: 2004-07-05

基金项目: 国家重点科技项目 (攻关) 计划 (99-929-01-29)

作者简介: 周亮, 男, 博士研究生, 研究方向为天然活性产物。

Tel: (010) 62899739 E-mail: zhouliang2000@21cn.com

2 提取与分离

山药干燥藤茎 19 kg, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液回收溶剂后得浸膏 1.0 kg, 将浸膏溶于适量水中, 依次以石油醚-氯仿-醋酸乙酯-正丁醇萃取, 其中氯仿萃取物 100 g (Fr.B)。取 Fr.B 90 g, 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(10:0~6:4~0:10)梯度洗脱, 分为 Fr. 1~9 部分。Fr. 2 部分经反复硅胶柱色谱(正己烷-氯仿-丙酮=4:5:0~4:5:0.5), 重结晶得化合物 III (18 mg), IV (22 mg) 和 V (560 mg)。Fr. 3 部分经反复硅胶柱色谱(正己烷-氯仿-丙酮=4:5:0~4:5:0.5, 石油醚-丙酮=8:2), 重结晶得化合物 I (120 mg), II (40 mg), VIII (10 mg) 和 IX (60 mg)。Fr. 5 部分经反复硅胶柱色谱(正己烷-氯仿-丙酮=4:5:0~4:5:0.5), 重结晶的化合物 VI (400 mg) 和 VII (30 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色棱晶 (P. E-Acetone 8:2), mp 127~129, 分子式为 $C_{18}H_{23}NO_3$ ($M^+ 301 m/z$)。IR $\text{KBr } \text{cm}^{-1}$: 3 297, 1 666, 1 624 及 1 560, 1 492, 974, 925, $M^+ m/z$: 301, 258, 229, 161, 131, 103, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.75 (1H, m, H-3), 5.91 (2H, s, -OCH₂O-), 5.81 (1H, d, $J=15$ Hz, H-2), 5.52 (1H, br. s, -NH), 3.15 (2H, t, $J=6.5$ Hz, H-1), 6.34 (1H, m, H-7), 6.03 (1H, m, H-6), 1.78 (1H, m, H-2), 0.92 (6H, d, $J=7.0$ Hz, H-3), 6.87~6.75 (3H, m, H-2', 5', 6'), 2.34 (4H, m, H-4, 5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 165.9 (C-1), 124.3 (C-2), 143.5 (C-3), 31.7 (C-4), 32.0 (C-5), 127.5 (C-6), 130.4 (C-7), 46.8 (C-1), 28.5 (C-2), 20.0 (C-3), 132.1 (C-1), 105.5 (C-2), 148.0 (C-3), 146.8 (C-4), 108.2 (C-5), 120.4 (C-6), 101.0 (-OCH₂O-)。以上 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道^[2]一致, 故推定为凤藤酰胺, 该化合物的碳谱为首次报道。

化合物 II: 白色针晶 (P. E-Acetone 8:2), mp 142~144, 分子式为 $C_{16}H_{17}NO_3$ ($M^+ 271 m/z$)。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[3]一致, 故推定为毛穗胡椒碱。

化合物 III: 白色针晶 (P. E-EtOAc 7:3), mp 127~128, 分子式为 $C_{20}H_{25}NO_3$ ($M^+ 327 m/z$)。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[4]一致, 故推定假萆拔酰胺 A。

化合物 IV: 白色针晶 (P. E-EtOAc 8:2), mp 110~112, 分子式为 $C_{22}H_{29}NO_3$ ($M^+ 355 m/z$)。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[3]一致, 故推定

为胡椒次碱。

化合物 V: 白色针晶 (P. E-EtOAc 8:2), mp 113~115, 分子式为 $C_{24}H_{33}NO_3$ ($M^+ 383 m/z$)。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[3]一致, 故推定为几内亚胡椒碱。

化合物 VI: 浅黄色针晶 (甲醇), mp 129~130, 分子式为 $C_{17}H_{19}NO_3$ ($M^+ 285 m/z$)。以上 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[5]一致, 故推定为胡椒碱。

化合物 VII: 浅黄色针晶 (甲醇), mp 150~152, 分子式为 $C_{19}H_{21}NO_3$ ($M^+ 311 m/z$)。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[5]一致, 故推定为胡椒亭。

化合物 VIII: 白色粉末 (P. E-EtOAc 8:2), mp 116~118, 分子式为 $C_{17}H_{23}NO_2$ ($M^+ 273 m/z$)。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[6]一致, 故推定为卵形胡椒碱。

化合物 IX: 浅黄色油状物 (P. E-Acetone 8:2), 分子式为 $C_{18}H_{23}NO_3$ ($M^+ 301 m/z$)。IR $\text{KBr } \text{cm}^{-1}$: 3 295, 1 659, 1 625 及 995, $M^+ m/z$: 301, 275, 167, 149, 135, 71, 57。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.15 (1H, dd, $J=10, 15$ Hz, H-3), 5.91 (2H, s, -OCH₂O-), 5.76 (1H, d, $J=15$ Hz, H-2), 5.52 (1H, br. s, -NH), 3.15 (2H, t, $J=6.5$ Hz, H-1), 2.65 (2H, t, $J=7.0$ Hz, H-7), 2.37 (2H, m, H-6), 1.78 (1H, m, H-2), 0.92 (6H, d, $J=7.0$ Hz, H-3), 6.87~6.58 (3H, m, H-2', 5', 6'), 6.08 (2H, m, H-4, 5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 166.2 (C-1), 121.0 (C-2), 141.2 (C-3), 128.7 (C-4), 140.8 (C-5), 32.7 (C-6), 34.9 (C-7), 46.8 (C-1), 28.5 (C-2), 20.0 (C-3), 135.0 (C-1), 108.7 (C-2), 147.8 (C-3), 145.6 (C-4), 108.0 (C-5), 122.3 (C-6), 100.6 (-OCH₂O-)。以上 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[7]一致, 故推定为 (2E, 4E)-N-isobutyl-7-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-hepta-2, 4-dienamide。

References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Li S M, Han G Q, Arison B H, et al. Study on chemical components of *Piper hancei* Maxim. (II) [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1987, 22(3): 196-202.
- [3] Jacobs H, Seeram N, Nair M, et al. Amides of *Piper amalago* var. *nigrinodum* [J]. *J Indian Chem Soc*, 1999, 76(11): 713-717.
- [4] Banerji A, Bandyopadhyay D, Sarkar M, et al. Structural and synthetic studies on the retrofractamides - Amide constituents of *Piper retrofractum* [J]. *Phytochemistry*,

- 1985, 24(2): 279-284.
- [5] Xavier J, Emidio V L, Maria C, et al. Piperdardine, a piperidine alkaloid from *Piper tuberculatum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(3): 559-561.
- [6] Marcus A M, Rodriguez E. Piscicidal properties of piperovatine from *Piper piscatorium* [J]. *J Ethnopharmacol*, 1998, 60(2): 183-187.
- [7] Pamar V S, Sinha R, Shakil N A. An insecticidal amide from *Piper falconeri* [J]. *Indian J Chem*, 1993, 32B (3): 392-393.

梓实化学成分研究

王奇志, 梁敬钰*

(中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

摘要: 目的 研究梓实 *Catalpa ovata* 的化学成分。方法 采用硅胶柱, Sephadex LH-20 柱、活性炭柱色谱分离纯化, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从梓实中分离得到 8 个化合物, 根据波谱分析和理化数据, 鉴定出其中的 6 个化合物分别为: 梓醇(catalpol, I)、梓苷(catalposide, II)、熊果酸(ursolic acid, III)、 β -胡萝卜素(β -daucosterol, IV)、二十九烷(nonacosane, V)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VI)。结论 通过 UV、IR、ESI-MS、HREIMS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、HMQC 和 HMBC 分析, 首次将化合物 II 的碳氢 NMR 信号进行了全面的归属, 另外化合物 III 和 V 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 梓实; 梓醇; 梓苷; 熊果酸; 甾醇; 二十九烷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253 2670(2005)01 0015 03

Chemical constituents in fruits of *Catalpa ovata*

WANG Qi-zhi, LIANG Jing-yu

(Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in fruits of *Catalpa ovata*. **Methods** Isolation and purification were carried out by silica gel, Sephadex LH-20, and active carbon column chromatography etc. Constituents were identified and structurally elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Eight compounds were obtained, six of them were determined as catalpol (I), catalposide (II), ursolic acid (III), β -daucosterol (IV), nonacosane (V), β -sitosterol (VI). **Conclusion** All $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ chemical shifts of the compound II are assigned by UV, IR, ESI-MS, HREIMS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, HMQC, and HMBC techniques. Compounds III and V are isolated from the plant for the first time.

Key words: fruits of *Catalpa ovata* G. Don; catalpol; catalposide; ursolic acid; sterol; nonacosane

梓实系紫葳科梓属 (*Catalpa* L.) 植物梓 *Catalpa ovata* G. Don 的果实产于长江流域及以北地区。梓属植物全世界约有 13 种, 分布于美洲和东亚。我国连引入种共计有 5 种及 1 变种^[1], 分别是梓 *Catalpa ovata* G. Don、藏楸 *C. tibetica* Forrest、黄金树 *C. speciosa* Ward.、楸 *C. bungei* C. A. Mey.、灰楸 *C. fargesii* Bur. (原型)、滇楸 *C. fargesii* Bur. f. *duclouxii* Dode (变型)。梓属树皮习称梓白皮, 果实称梓实, 均供药用, 《本草纲目》记载具有清热、解毒、杀虫和利尿的功能。近代药理研究表明除利尿外还有抗痉挛、降血糖、抗饱胀感和增强抗癌药

作用的功效。鉴于环烯醚萜是一类具有显著生理活性的化学成分, 为目前化学工作者研究的热点。而梓实中富有的环烯醚萜-梓醇(catalpol)和梓苷(catalposide)是其具有利尿降血糖作用的主要活性成分。笔者对梓新鲜果实的化学成分进行了系统分离, 从中分离到 8 个化合物(I~VIII), 鉴定了其中的 6 个化合物分别为: 梓醇(catalpol, I)、梓苷(catalposide, II)、熊果酸(ursolic acid, III)、 β -胡萝卜素(β -daucosterol, IV)、二十九烷(nonacosane, V)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VI)。通过 UV、IR、ESI-MS、HREIMS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、HMQC 和