

石蝉草化学成分的研究

陈立, 周玉, 董俊兴

(军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 北京 100850)

摘要:目的 研究草胡椒属植物石蝉草 *Peperomia dindygulensis* 的化学成分。方法 用色谱法分离化合物, 根据理化性质和光谱数据鉴定结构。结果 从石蝉草的氯仿部位分离得到了 8 个化合物, 分别鉴定为: 二(2-甲氧基-4, 5-亚甲二氧基)-苯基酮(I)、草胡椒素 B(peperomin B, II)、草胡椒素 C(peperomin C, III)、5-羟基-4', 7, 8-三甲氧基黄酮(IV)、5-羟基-3', 4', 7, 8-四甲氧基黄酮(V)、5, 3'-二羟基-4', 7, 8-三甲氧基黄酮(VI)、 β -谷甾醇(VII)、正十六酸(VIII)。结论 化合物 I 为新化合物, 命名为石蝉草素(dindygulensin)。除化合物 V 外, 其余成分均为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 石蝉草; 二(2-甲氧基-4, 5-亚甲二氧基)-苯基酮; 石蝉草素

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)04-0491-03

Chemical constituents of *Peperomia dindygulensis*

CHEN Li, ZHOU Yu, DONG Jun-xing

(Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Science, Beijing 100850, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Peperomia dindygulensis*. **Methods** Chromatography was used to isolate and purify the chemical constituents, their structures were identified by spectral analyses. **Results** Eight compounds were isolated and identified as bis-(2-methoxy-4, 5-methylenedioxy)-benzophenone (I), peperomin B (II), peperomin C (III), 5-hydroxy-4', 7, 8-trimethoxy flavone (IV), 5-hydroxy-3', 4', 7, 8-tetramethoxy flavone (V), 5, 3'-dihydroxy-4', 7, 8-trimethoxy flavone (VI), β -sitosterol (VII), hexadecanoic acid (VIII). **Conclusion** Compound I is a new compound named as dindygulensin. All compounds, except V, are isolated from *P. dindygulensis* for the first time.

Key words: *Peperomia dindygulensis* Miq.; bis-(2-methoxy-4, 5-methylenedioxy)-benzophenone; dindygulensin

石蝉草 *Peperomia dindygulensis* Miq. 系胡椒科草胡椒属植物, 为一年生肉质草本, 生于山谷、溪边或林下石缝内、湿润岩石上, 分布于我国南方各省区^[1]。具有清热解毒、化痰散结、利水消肿的功效, 主要用于治疗肺热咳嗽、麻疹、疮毒、癌肿、烧烫伤、跌打损伤等症。石蝉草的化学成分研究较少, 只有文献报道从中得到 9 个化合物^[2], 其中 5 个为木脂素类。为充分利用我国的植物资源, 进一步寻找新的活性天然产物, 本实验对石蝉草的化学成分进行研究, 从中得到 8 个化合物, 其中化合物 I 为新化合物。除化合物 V 外, 其余成分均为首次从该植物中分离得到。

化合物 I: 浅黄色针晶。mp 198 °C, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 212.0, 319.4; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 1 630, 1 600, 1 240, 1 200, 1 049, 1 040 显示了(C=O)吸收峰和

苯环的骨架振动; ¹H-NMR(CDCl₃)图谱中谱线较为简单, 只有 4 条。其中 δ 6.09(2H, s) 是亚甲二氧基中质子的信号, δ 3.94(3H, s) 为甲氧基质子的信号, 另外 2 条为 δ 7.10(1H, s) 与 δ 6.96(1H, s), 是苯环上为对位的 2 个芳香质子, 推测苯环上共有 4 个取代基团。¹³C-NMR(CDCl₃)及 DEPT 谱中显示 δ 56.7 为 OCH₃ 信号, δ 102.3 为 -O-CH₂-O 信号, δ 193.4 为羰基碳信号, δ 132.2~148.4 为苯环上其他 4 个季碳的信号, HMBC 谱显示了甲氧基质子 δ 3.94 与苯环的 C-2 143.4 相关, 表明甲氧基连接在苯环的 2 位上, 亚甲二氧基质子 δ 6.01 与苯环上的 110.5, 104.8 有相关峰, 表明亚甲二氧基连接在苯环的 4, 5 位上, 与氢谱的推断一致。同时对苯环上的碳信号进行了归属。EI-MS 显示该化合物的相对分

收稿日期: 2006-08-23

作者简介: 陈立(1972-), 男, 助研, 博士在读, 主要从事天然药物化学研究。

Tel: (010)66931314 E-mail: chenli7274@yahoo.com.cn

子质量为 330, 基峰 m/z 179 为 $C_9H_7O_4$ 的碎片离子峰, 由 $C_9H_7O_4$ 的结构片段推测该化合物具有对称结构, 通过 EI-MS 的裂解途径证实了该推断。综上分

析, 鉴定化合物 I 为二(2-甲氧基-4,5-亚甲二氧基)-苯基酮, 为一新化合物, 命名为石蝉草素(dindygulensin)。其质谱裂解规律见图 1。

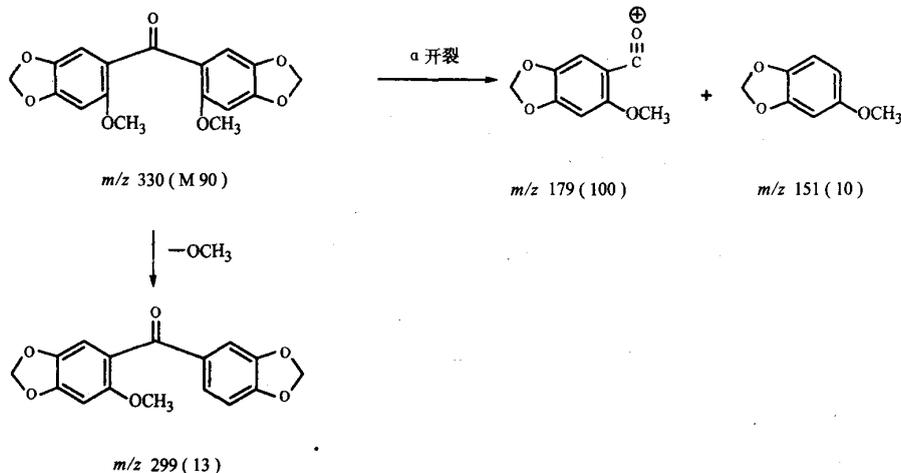


图 1 化合物 I 的化学结构及其质谱裂解

Fig. 1 Chemical structure and fragmentation mechanism of compound I

1 仪器与材料

紫外光谱用 UV-2501PC 型紫外分光光度计(日本岛津公司)测定; 红外光谱用 Bio-Rad FTS-65A 红外光谱仪测定; 质谱用 VG Zabspec 型质谱仪(英国 Micromass 公司)测定; 核磁共振用 JNM-ECA-400 超导 NMR 仪(日本电子株式会社)测定, TMS 为内标, 工作频率: 1H -NMR 谱 400 MHz, ^{13}C -NMR 谱 100 MHz 测定, 熔点仪使用 PY-1 熔点仪(天津市分析仪器厂)测定, 温度未校正。

石蝉草药材购自河北安国祁新药材公司, 经青海省药品检验所郑永彪副主任药师鉴定为草胡椒属植物石蝉草 *P. dindygulensis* Miq. 的干燥全草。

2 提取与分离

石蝉草干燥的全草 15 kg, 用 80% 乙醇冷浸提取 3 次, 提取液减压浓缩至无醇味, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇依次萃取。取氯仿萃取部位(152 g)经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(9:1, 8:2, 7:3, 5:5), 根据薄层色谱合并相同组分, 通过反复硅胶柱色谱及重结晶得到化合物 I (15 mg)、II (10 mg)、III (12 mg)、IV (35 mg)、V (52 mg)、VI (17 mg)、VII (300 mg)、VIII (210 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 浅黄色针晶, mp 198 °C, UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 212.0, 319.4; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 1 630, 1 600, 1 240, 1 200, 1 040; EI-MS (m/z): 330 [M^+], 299, 179, 151; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 7.10 (2H, s, H-6, 6'),

6.96 (2H, s, H-3, 3'), 6.09 (4H, s, $OCH_2O \times 2$), 3.94 (6H, s, $OCH_3 \times 2$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ : 193.4 (C=O), 132.2 (C-1), 143.4 (C-2), 104.8 (C-3), 139.1 (C-4), 148.4 (C-5), 104.5 (C-6), 102.3 (OCH_2O), 56.7 (OCH_3)。鉴定此化合物为二(2-甲氧基-4,5-亚甲二氧基)-苯基酮。

化合物 II: 无色晶体, mp 144~146 °C, EI-MS (m/z): 430 [M^+], 331, 301, 285; 1H -NMR (CD_3COCD_3) δ : 0.82 (3H, d, $J=7.3$ Hz, $-CH_3$), 2.41 (1H, m, H-2), 3.32 (1H, m, H-3), 3.67~3.68 (3H, m, H-4, 5), 3.83~3.90 (12H, s, $OCH_3 \times 4$), 5.94 (2H, s, OCH_2O), 6.74~6.84 (4H, m, H-2', 2'', 6', 6'')。 ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3) δ : 180.0 (C-1), 47.1 (C-2), 40.8 (C-3), 70.9 (C-4), 56.4 (C-5), 15.9 (C-6), 138.0 (C-1'), 106.2 (C-2'), 154.4 (C-3'), 139.7 (C-4'), 154.4 (C-5'), 106.2 (C-6'), 134.9 (C-1''), 102.4 (C-2''), 150.1 (C-3''), 138.3 (C-4''), 144.6 (C-5''), 108.4 (C-6''), 102.1 (OCH_2O), 60.5, 57.0, 56.9, 56.5 ($OCH_3 \times 4$)。经与文献数据对照^[3], 鉴定此化合物为草胡椒素 B。

化合物 III: 无色晶体, mp 159~161 °C, EI-MS, 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 与文献数据对照^[3], 鉴定此化合物为草胡椒素 C。

化合物 IV: 黄色粉末, HCl-Mg 粉反应阳性, $FeCl_3$ 反应阳性; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 319, 301, 274 (CH_3OH), 402, 341, 310, 283, 217 ($AlCl_3$, $AlCl_3/$

HCl); ¹H-NMR(CDCl₃)δ: 7.90(2H, d, J=9.0 Hz, H-2', 6'), 7.03(2H, d, J=9.0 Hz, H-3', 5'), 6.58(1H, s, H-6), 6.41(1H, s, H-3), 3.89~3.94(9H, OCH₃×3)。¹³C-NMR(CDCl₃)δ: 163.9(C-2), 103.8(C-3), 182.7(C-4), 157.5(C-5), 95.7(C-6), 158.5(C-7), 128.9(C-8), 149.4(C-9), 104.7(C-10), 123.5(C-1'), 128.1(C-2'), 114.5(C-3'), 162.6(C-4'), 114.5(C-5'), 128.1(C-6'), 55.5(4'-OCH₃), 56.3(7-OCH₃), 61.7(8-OCH₃)。经与文献数据对照^[4], 鉴定此化合物为 5-羟基-4', 7, 8-三甲氧基黄酮。

化合物 V: 黄色粉末, HCl-Mg 粉反应阳性, FeCl₃ 反应阳性; UV、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 与文献数据对照^[5], 鉴定此化合物为 5-羟基-3', 4', 7, 8-四甲氧基黄酮。

化合物 VI: 黄色粉末, HCl-Mg 粉反应阳性, FeCl₃ 反应阳性; UV、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 与文献数据对照^[6], 鉴定此化合物为 5, 3'-二羟基, -4', 7, 8-三甲氧基黄酮。

化合物 VII: 无色针晶, mp 141~143℃; EI-MS (m/z): 414[M⁺], 400[M-CH₂]; ¹H-NMR(CDCl₃)

δ: 5.35(1H, H-6), 3.53(1H, m, H-3), 与 β-谷甾醇对照品混合熔点不下降, TLC 上的斑点位置及显色行为亦相同, 鉴定此化合物为 β-谷甾醇。

化合物 VIII: 白色粉末, mp 56~59℃, EI-MS (m/z): 256[M⁺], 227, 213, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 呈长链脂肪酸的特征裂解; ¹H-NMR(CDCl₃)δ: 0.88(3H, t, J=6.8 Hz, H-16), 1.27, 1.63, 2.35(CH₂), 鉴定化合物为正十六酸。

References:

[1] Agendea Academine Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinince*: (中国植物志: 第 20 卷第 1 分册) [M]. Tomus 20(1). Beijing: Science Press, 1982.
 [2] Wu J L, Li N, Toshiaki H, et al. Bioactive tetrahydrofuran lignans from *Peperomia dindygulensis* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(11): 1656-1660.
 [3] Chen C M, Jan F Y, Chen M T, et al. Peperomins A, B, and C, novel secolignans from *Peperomia japonica* [J]. *Heterocycles*, 1989, 29(3): 411-414.
 [4] Tokunaru H, Yoshizumi O, Kenichi S, et al. ¹³C-NMR Spectral assignment of the A-ring of polyoxygenated flavones [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(5): 865-874.
 [5] Shaw S C, Azad R, Mandal S P, et al. Synthesis of 6-hydroxyluteolin and sinensetin by wessely-moser rearrangement [J]. *J Indian Chem Soc*, 1988, 25(2): 107-109.
 [6] Forkas L, Strelisky J, Vermes B. Synthesis of eupatorin, a flavone from *Eupatorium semiserratum* [J]. *Chem Ber*, 1969, 102(1): 112-117.

昆明山海棠中具有免疫抑制活性的二萜化合物

张彦文¹, 范云双², 王晓东², 高文远², 段宏泉^{1*}

(1. 天津医科大学药学院, 天津 300070; 2. 天津大学药物与科学技术学院, 天津 300072)

摘要: 目的 研究雷公藤属植物昆明山海棠的免疫抑制活性成分。方法 运用各种硅胶柱色谱、凝胶渗透色谱以及制备高效液相色谱等手段对昆明山海棠氯仿提取物进行分离纯化, 以各种有机波谱法鉴定化学单体结构, 并通过体外淋巴细胞转化实验进行化学成分免疫抑制活性研究。结果 从中分离鉴定出 6 个二萜类化合物, 分别为雷酚萜酸(triptobenzene H, I)、雷藤二萜醌 A(triptoquinone A, II)、雷藤二萜醌 B(triptoquinone B, III)、雷藤二萜醌 H(triptoquinone H, IV)、雷酚萜醇(triptonediol, V)、雷酚萜(triptonoterpene, VI)。结论 化合物 I~III 为首次从该植物中分离得到, 化合物 I~VI 均具有较强的免疫抑制活性。

关键词: 昆明山海棠; 根部; 二萜类化合物; 免疫抑制活性

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2007)04-0493-04

Diterpenoids possessed immunosuppressive activity from *Tripterygium hypoglaucum*

ZHANG Yan-wen¹, FAN Yun-shuang², WANG Xiao-dong², GAO Wen-yuan², DUAN Hong-quan¹

(1. School of Pharmacy, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China; 2. College of Pharmaceuticals and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Objective To study the diterpenoids possessed immunosuppressive activity from *Triptery-*

收稿日期: 2006-07-07

基金项目: 天津医科大学重点学科建设项目资助(2004xk32)

* 通讯作者 段宏泉 Tel: (022)23542838 Fax: (022)23528891 E-mail: duanhq@tjmu.edu.cn