

学化工厂;柱色谱硅胶及薄层硅胶,青岛海洋化工厂;聚酰胺(100~200目),浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂; C_{18} 反相填料(80~100 μ),北京金欧亚科技发展公司;三七、栀子药材,由北京同仁堂股份有限公司提供,经北京中医药大学中药学院生药系刘春生副教授鉴定分别为三七 *Panax notoginseng* (Burk). F. H. Chen 的干燥根及根茎,栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的干燥成熟果实;药材标本保存于北京中医药大学中药化学系;显色剂:10%硫酸乙醇溶液。

2 提取与分离

按处方比例取栀子、三七药材 10 kg,稀醇回流提取,减压回收溶剂。浓缩物加适量水分散,通过处理好的 Q 型大孔树脂柱吸附,收集稀醇洗脱液,减压回收溶剂,得有效部位。取有效部位 600 g,用硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(19:1~0:1)梯度洗脱,洗脱液经薄层检识后,合并为 10 个组分(I~X)。其中组分Ⅶ经硅胶、反相 C_{18} 、聚酰胺柱色谱等反复分离,得到化合物 I (20.0 mg);组分 I 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮洗脱,得到化合物 II (26.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:白色无定形粉末,mp 167~168 $^{\circ}$ C, Molish 反应阳性, Liebermann-Burchard 反应阳性。HRESI-MS m/z : 841.495 4, ESI-MS m/z : 865 $[M+Na]^+$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 404, 2 930, 2 877, 1 738, 1 247, 1 075, 1 037, 636。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据见表 1。

化合物 II:红色结晶,mp 170~174 $^{\circ}$ C,易溶于

氯仿。HRESI-MS m/z : 355.191 4 $[M-1]^-$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 430, 3 043, 2 983, 2 923, 2 853, 1 697, 1 688, 1 275, 1 238, 1 105, 960, 740。 1H -NMR δ : 1.24 (3H, -CH₃), 1.98 (12H, 4 $\times$ CH₃), 4.15 (2H, q, -CH₂), 12.24 (1H, s, -COOH)。 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

致谢:北京微量化学研究所涂光忠、安东各测定核磁共振谱,中国科学院化学所分析测试中心熊少祥测定质谱。

References

- [1] Liang J C, Shi R B, Liu B, et al. New research on study methods of Yinqiaosan [J]. *J Beijing Univ Tradit Chin Med* (北京中医药大学学报), 1999, 22(1): 37-38.
- [2] Li X. Study on chemical component of effective fraction of Qingnao Xuanqiao Formula [A]. *Dissertation of Doctor Degree of Beijing University of Traditional Chinese Medicine* (北京中医药大学博士论文) [D]. Beijing: Beijing University of Traditional Chinese Medicine, 2005.
- [3] Matsuura H, Kasai R, Tanaka O, et al. Further studies on dammarane-saponins of Sanchi-Ginseng [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(7): 2281-2287.
- [4] Tanaka O, Yahara S. Dammarane saponins of leaves of *Panax pseudo-ginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1978, (17): 1353-1358.
- [5] Zhou J, Wu M Z, Taniyasu S, et al. Dammarane-saponins of Sanchi-Ginseng, root of *Panax notoginseng* F. H. Chen: Structure of new saponin, notoginsenoside-R₁ and -R₂, and identification of ginsenoside-Rg₂ and -Rh₁. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(10): 2844-2850.
- [6] Kasai R, Besso H, Tanaka O, et al. Saponins of red ginseng [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(6): 2120-2125.
- [7] Zhu J. Study on chemical component of Huanglian Jiedu Tang on HSV virus [A]. *Dissertation of Master Degree of Beijing University of Traditional Chinese Medicine* (北京中医药大学硕士论文) [D]. Beijing: Beijing University of Traditional Chinese Medicine, 2003.

大叶药根和茎的化学成分研究(II)

方 军,解 静,邵衣慈,钱伏刚*

(上海医药工业研究院,上海 200040)

摘 要:目的 研究大叶药 *Piper laetispicum* 根和茎的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱分离纯化,通过波谱方法鉴定化合物结构。结果 从大叶药根和茎中分离得到 6 个化合物,分别鉴定为 *N*-异丁基-(3,4-亚甲二氧基苯)-2*E*,7*E*-九碳二烯酰胺 [*N*-isobutyl-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2*E*,7*E*-nonadienamide, I], *N*-异丁基-(*E*)-7-(3,4-亚甲二氧基苯)-七碳二烯酰胺 (pipercolosidine, II), *N*-异丁基-7-(3,4-亚甲二氧基苯)-2*E*,4*E*-七碳二烯酰胺 [*N*-isobutyl-7-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2*E*,4*E*-heptadienamide, III], 4,5-二氢茛菪明宁碱 (4,5-dihydropiperlonguminine, IV), 1-肉桂酰吡咯烷 (1-cinnamoylpyrrolidine, V), 胡椒醇 (piperitol, VI)。结论 化合物 I 为新化合物,命名为大叶药酰胺 B (laetispiamide B);化合物 II 为首次从该植物中分离得到。

收稿日期:2007-01-25

作者简介:方 军(1979-),男,上海医药工业研究院 2003 级硕士研究生。

* 通讯作者 钱伏刚 Tel: (021) 62479808-428

关键词:大叶蒟;胡椒属;酰胺类化合物;laetispamide B

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)09-1289-04

Chemical constituents in root and stem of *Piper laetispicum* (II)

FANG Jun, XIE Jing, SHAO Yi-ci, QIAN Fu-gang

(Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200040, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the root and stem of *Piper laetispicum*.

Methods Compounds were separated and purified by silica gel column. Their structures were identified on the basis of spectral methods. **Results** Six compounds were isolated and identified from the root and stem of *P. laetispicum*: *N*-isobutyl-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-2*E*, 7*E*-nonadienamide (I), pipercollosidine (II), *N*-isobutyl-7-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-2*E*, 4*E*-heptadienamide (III), 4, 5-dihydropiperlonguminine (IV), 1-cinnamoylpyrrolidine (V), piperitol (VI). **Conclusion** Compound I is a novel one, named as laetispamide B and compound II is isolated from *P. laetispicum* for the first time.

Key words: *Piper laetispicum* C. DC.; *Piper* L.; amides; laetispamide B

大叶蒟 *Piper laetispicum* C. DC. 为胡椒科胡椒属植物,是中国特有的物种,分布于广西、广东、海南以及沿海诸岛,主要用于治疗跌打损伤、瘀血消肿^[1]。有关大叶蒟化学成分的报道很少,因此对大叶蒟根和茎的化学成分进行了研究,前文^[2]报道从乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离鉴定了6个化合物,本试验继续报道从同一部位分离鉴定的另外6个化合物,分别是 *N*-异丁基-(3, 4-亚甲二氧基苯)-2*E*, 7*E*-九碳二烯酰胺 [*N*-isobutyl-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-2*E*, 7*E*-nonadienamide, I], *N*-异丁基-(*E*)-7-(3, 4-亚甲二氧基苯)七碳-2-烯酰胺 (pipercollosidine, II), *N*-异丁基-7-(3, 4-亚甲二氧基苯)-2*E*, 4*E*-七碳二烯酰胺 [*N*-isobutyl-7-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-2*E*, 4*E*-heptadienamide, III], 4, 5-二氢茛苳明宁碱 (4, 5-dihydropiperlonguminine, IV), 1-肉桂酰吡咯烷 (1-cinnamoylpyrrolidine, V), 胡椒醇 (piperitol, VI)。其中化合物 I 为新化合物,命名为大叶蒟酰胺 B (laetispamide B), 化合物 II 为首次从该植物的根和茎中分离得到。

1 仪器和材料

Reichert 显微熔点仪; Varian INOVA-400 型核磁共振仪; UV8500 型紫外分光光度计; MAT212 磁质谱仪; PERKIN ELMER 683 红外分光光度计; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; 试剂为化学纯。大叶蒟根和茎采自海南,由复旦大学药学院生药教研室潘胜利教授鉴定。

2 提取与分离

大叶蒟根和茎 5 kg, 用 8 倍量 95% 乙醇回流提

取 2 次, 每次 2 h, 减压回收乙醇, 所得浸膏用醋酸乙酯萃取, 得醋酸乙酯浸膏 87.4 g。经反复硅胶柱色谱分离, 采用不同比例的石油醚-丙酮洗脱, 得到以上 6 个化合物。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶 (甲醇), mp 73~74 °C, ESI-MS m/z : 352 $[M + Na]^+$, 681 $[2M + Na]^+$, 1010 $[3M + Na]^+$; APCI-MS m/z : 330 $[M + H]^+$, 表明相对分子质量为 329。根据化合物 I 和大叶蒟酰胺 A^[2]、大叶蒟素^[3]的 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据对照, 推测化合物 I 和后者是同系物。由于相对分子质量比大叶蒟酰胺 A 多 2, 说明化合物 I 在结构上比大叶蒟酰胺 A 少一个烯键。结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR, 确定化合物 I 的分子式为 C₂₀H₂₇NO₃。¹H-NMR (CD₃OD) 数据中, δ 3.06 (2H, t), 1.79 (1H, m), 0.90 (6H, d, $J=6.8$ Hz) 为异丁基质子信号; 与大叶蒟酰胺 A 比较, 化合物 I 中只有一个共轭烯键的质子信号, 为 δ 5.72 (1H, d, $J=15.2$ Hz, H-2), 6.78 (1H, dt, $J=15.2$ Hz, H-3)。因为少了一个共轭烯键的缘故, 化合物 I 中也没有了大叶蒟酰胺 A 中处于 2 个烯键之间的亚甲基质子信号 δ 2.87 (2H, t, H-6)。相反, 出现了 3 个亚甲基的质子信号 δ 2.16、1.53、2.04, 根据 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据, 与大叶蒟素的亚甲基信号比较, 确定了它们的连接方式。根据与大叶蒟酰胺 A、大叶蒟素的光谱数据对照, 进一步确定了化合物 I 各基团的连接情况。化合物 I 与大叶蒟酰胺 A、大叶蒟素的 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据及归属对照见表 1。

综合以上信息, 确定化合物 I 的结构为 *N*-异丁

表1 化合物Ⅰ、大叶茜酰胺 A 和大叶茜素的¹H-NMR(400 MHz, δ)、¹³C-NMR(100 MHz, δ)光谱数据Table 1 ¹H-NMR (400 MHz, δ) and ¹³C-NMR (100 MHz, δ) Spectral data of compound Ⅰ, laetispiamide A, and laetispicine

位置	¹ H-NMR			¹³ C-NMR		
	大叶茜酰胺 A(CD ₃ OD)	化合物Ⅰ(CDCl ₃)	大叶茜素(acetone-d ₆)	大叶茜酰胺 A(CD ₃ OD)	化合物Ⅰ(CDCl ₃)	大叶茜素(acetone-d ₆)
1				169.14	166.00	166.38
2	5.94 (1H, d, J=15.6 Hz)	5.72 (1H, d, J=15.2 Hz)	5.96 (1H, d, J=15.2 Hz)	123.68	124.02	124.47
3	7.10 (1H, dd, J=15.6, 10.8 Hz)	6.78 (1H, m)	7.10 (1H, dd, J=15.2, 10.8 Hz)	141.52	144.14	140.45
4	6.19 (1H, dd, J=14.8, 10.6 Hz)	2.16 (2H, dd, J=7.2, 14 Hz)	6.18 (1H, dd, J=15.2, 10.6 Hz)	130.19	31.37	130.01
5	6.07 (1H, dt, J=14.8, 7.6 Hz)	1.53 (2H, m)	6.06 (1H, dt, J=14.8, 6.8 Hz)	141.76	29.69	141.95
6	2.87 (2H, t)	2.04 (2H, dd, J=7.2, 14 Hz)	2.17 (2H, br)	36.52	31.80	32.99
7	5.51 (1H, m)	5.47 (1H, m)	1.52 (2H, m)	129.19	129.85	29.50
8	5.58 (1H, m)	5.47 (1H, m)	2.06 (2H, m)	132.54	130.99	32.64
9	3.24 (2H, d, J=6.4 Hz)	3.22 (2H, dd, J=6.4 Hz)	5.54 (1H, m)	39.52	38.72	131.91
10			5.54 (1H, m)			130.80
11			3.25 (2H, d, J=5.2 Hz)			39.32
1'				135.80	134.84	135.82
2'	6.69 (1H, m)	6.64 (1H, m)	6.69 (1H, m)	109.00	108.14	108.89
3'				149.11	147.66	148.72
4'				147.26	145.78	146.83
5'	6.64 (1H, m)	6.70 (1H, m)	6.74 (1H, m)	109.83	108.96	109.70
6'	6.62 (1H, m)	6.60 (1H, m)	6.64 (1H, m)	122.26	122.07	122.05
1"	3.06 (2H, d, J=7.2 Hz)	3.13 (2H, t, J=6.4 Hz)	3.08 (2H, t, J=6.6 Hz)	48.08	46.90	47.45
2"	1.79 (1H, m)	1.78 (1H, m)	1.78 (1H, m)	29.72	28.62	29.22
3", 4"	0.90 (6H, d, J=6.8 Hz)	0.91 (6H, d, J=6.8 Hz)	0.90 (6H, d, J=6.8 Hz)	20.47	20.10	20.56
O-CH ₂ -O	5.86 (2H, s)	5.89 (2H, s)	5.94 (2H, s)	102.03	100.76	101.78
NH	7.10 (1H, br)	7.10 (1H, br)	7.10 (1H, br)			

基-(3,4-亚甲二氧基苯)-2E,7E-九碳二烯酰胺,命名为大叶茜酰胺 B(laetispiamide B)。结构见图1。

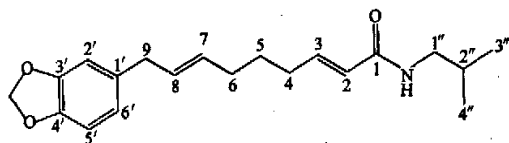


图1 大叶茜酰胺 B 的结构式

Fig. 1 Structure of laetispiamide B

化合物Ⅰ:白色针晶(甲醇), mp 81~83 ℃, APCI-MS m/z : 304[M+H]⁺, 607[2M+H]⁺, 数据显示该化合物的相对分子质量为 303, 结合¹H-NMR和¹³C-NMR, 确定其分子式为C₁₈H₂₅NO₃。¹H-NMR(CDCl₃)数据中, 3.14(2H, t, H-1''), 1.78(1H, m, H-2''), 0.92(6H, d, H-3'', 4'')为异丁基信号; δ 5.73(1H, d, J=15.2 Hz, H-2), 6.8(1H, m, J=15.2 Hz, H-3)为反式共轭烯键信号; δ 2.53(2H, t, J=5.2 Hz, H-7)为处于苯环和亚甲基之间的质子信号, 故呈现 t 峰; δ 5.90(2H, s)为连在苯环上的亚甲二氧基的质子信号。¹³C-NMR(CDCl₃)数据中, δ 46.91 是连接氮的碳信号, 处于较低场; δ 166.00 为羰基的信号; δ 121.09(C-9)、144.19(C-3)为共轭烯键的碳信号; δ 101.78 为亚甲二氧基的

碳信号。以上数据与文献报道^[4]的一致, 故鉴定化合物Ⅰ为 N-异丁基-(E)-7-(3,4-亚甲二氧基苯)七碳-2-烯酰胺, 为首次从该植物中分离得到。

化合物Ⅱ:白色针晶(甲醇), mp 131~133 ℃, EI-MS m/z : 301[M]⁺, 结合¹H-NMR和¹³C-NMR, 确定其分子式为C₁₈H₂₃NO₃。其¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[5]的一致, 故确定化合物Ⅱ为 N-异丁基-(3,4-亚甲二氧基苯)-2E,4E-七碳二烯酰胺。

化合物Ⅲ:白色片状结晶(氯仿), mp 92~93 ℃, C₁₆H₂₁NO₃, EI-MS m/z : 275[M]⁺。其¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[6]的一致, 故鉴定化合物Ⅲ为 4,5-二氢茛苳明宁碱。

化合物Ⅳ:白色针晶, mp 101~103 ℃, APCI-MS m/z : 202[M+1]⁺, 403[2M+1]⁺。结合¹H-NMR和¹³C-NMR确定其分子式为C₁₃H₁₅NO。其¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[7]的一致, 鉴定化合物Ⅳ为 1-肉桂酰吡咯烷。

化合物Ⅴ:白色半固体, ESI-MS m/z : 379[M+Na]⁺, 735[2M+Na]⁺, 表明相对分子质量为 356, 结合¹H-NMR和¹³C-NMR确定其分子式为C₂₀H₂₀O₆。其¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[8]的一致, 故鉴定化合物Ⅴ为胡椒醇。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Fang J, Qian F G, Xie J, et al. Studies on the chemical constituents of root and stem of *Piper laetispicum* C. DC. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, (Suppl): 188-190.
- [3] Pan S L, Xie J, Qian F G, et al. Antidepressant amides from *Piper laetispicum* C. DC. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2005, 40(4): 355-357.
- [4] Parma V S, Sinha R, Shakil N A, et al. An insecticidal amide from *Piper falconeri* [J]. *Indian J Chem*, 1993, 32B: 392-393.
- [5] McFerren M A, Rodriguez E. Piscicidal properties of piperovatine from *Piper piscatorum* (Piperaceae) [J]. *J Ethnopharmacol*, 1998, 60(2): 183-187.
- [6] Wwuma-Badu D, Ayim J S K, Dabra T T, et al. $\Delta\alpha\beta$ -Dihydrodipiperlongumine, a new amide from piper guineense [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15(5): 822-823.
- [7] Oliveira Chaves M C de, Oliveira Santos B V de, Oliveira A H de. 1-Cinnamoylpyrrolidide from *Piper marginatum* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2003, 31: 1213-1214.
- [8] Roy S C, Rana K K, Guin C. Short and stereoselective total synthesis of furano lignans (±)-dihydrosesamin, (±)-lariciresinol dimethyl ether, (±)-acuminatin methyl ether, (±)-saushodiol methyl ether, (±)-lariciresinol, (±)-acuminatin, and (±)-lariciresinol monomethyl ether and furofuran lignans, (±)-sesamin, (±)-eudesmin, (±)-piperitol methyl ether, (±)-pinoresinol, (±)-piperitol, and (±)-pinoresinol monomethyl ether by radical cyclization of epoxides using a transition-metal radical source [J]. *J Org Chem*, 2002, 67: 3242-3248.

沙棘籽原花色素寡聚体和多聚体的研究

樊金玲¹, 武涛¹, 陶冠军²

(1. 河南科技大学食品与生物工程学院, 河南 洛阳 471003; 2. 江南大学 分析测试中心, 江苏 无锡 214036)

摘要:目的 对沙棘 *Hippophae rhamnoides* 籽中原花色素寡聚体和多聚体组分进行检测分析。方法 采用高效液相色谱-电喷雾串联质谱技术分析沙棘籽原花色素单体和寡聚体组分, 根据 ESI 提供的质谱信息, 确定其主要的结构特征; 采用 Sephadex LH-20 柱色谱按聚合度大小对沙棘籽多聚体组分进行分级, 并通过苯硫醇酸降解反应 (简称硫解) 对各分级组分的组成结构特征进行分析。结果 共检测到 4 种单体和 8 种二聚体。4 种单体分别为儿茶素、表儿茶素、棓儿茶素和表棓儿茶素; 二聚体包括 3 种原花色素二聚体、1 种原飞燕草素二聚体和 4 种混合二聚体, 并根据 ESI 提供的质谱信息, 分析确定了混合二聚体组成单元的连接顺序。平均聚合度为 9.1、13.2 和 17.0。棓儿茶素是构成各组分末端单元的主要组成成分, 棓儿茶素和表棓儿茶素 (合并计算) 是构成各组分延伸单元的主要组成成分。结论 沙棘籽原花色素结构和组成显著不同于葡萄籽原花色素, 主要为原飞燕草素。

关键词: 沙棘籽; 沙棘; 原花色素; 高效液相色谱-电喷雾质谱联用

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2007)09-1292-07

Oligomeric and polymeric proanthocyanidins from *Hippophae rhamnoides* seedFAN Jin-ling¹, WU Tao¹, TAO Guan-jun²

(1. Food and Bioengineering College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Testing and Analysis Center, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: **Objective** The oligomeric and polymeric proanthocyanidins in different fractions from *Hippophae rhamnoides* seeds were investigated. **Methods** The monomeric and oligomeric fractions were analyzed by HPLC/ESI-MASS detection. The polymeric proanthocyanidins were fractionated by Sephadex LH-20 column chromatography and their chemical constructs were studied by acid-catalysed degradation in the presence of benzyl mercaptan. **Results** Four monomers were identified as catechin, epicatechin, gallo catechin, and epigallocatechin. Eight dimers including three dimeric procyanidins and one dimeric prodelfinidin, and four mixed dimers were detected and their structures were partly elucidated by the detection of the pseudomolecular ion and main ion fragmentations. The results also showed that polymers to be highly heterogenous with catechin, epicatechin, gallo catechin, and epigallocatechin all being compo-