

芒叶蒟中 1 个新的含氮木脂素

仇 雪^{1,2}, 王万方^{1,2}, 王 飞^{1,2}, 姜先俊^{1,2}, 魏国柱^{1,2}, 李香梅^{1,2*}

1. 云南西力生物技术股份有限公司, 云南 昆明 650201

2. 国家中药现代化工程技术研究中心标准物质分中心, 云南 昆明 650201

摘 要: 目的 对芒叶蒟 *Piper boehmeriifolium* 的枝叶部位进行化学成分研究。方法 采用硅胶、RP-C₁₈ 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱和半制备 HPLC 等方法进行分离和纯化, 并综合运用 IR、HR-ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT、HSQC、HMBC 等方法鉴定化合物的结构。结果 从芒叶蒟乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 3-(3,4-methylenedioxybenzyl)-4-(3,4-dimethoxybenzyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (1)、2E,4E-decadienoylpiperidide (2)、2E-decenoylpiperidide (3)、墙草碱 (4)、piperchabamide B (5)、假蒟亭碱 (6)、piperdardine (7)、胡椒新碱 (8)、胡椒碱 (9)、二氢茛苳明宁碱 (10)、chingchengenamide A (11)、假茛苳酰胺 B (12)、guineensine (13)、茛苳宁 (14) 和 kusunokinin (15)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为胡椒木脂酰亚胺, 化合物 2、3、7、8、10 和 15 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 胡椒属; 芒叶蒟; 酰胺生物碱; 含氮木脂素; 胡椒木脂酰亚胺; 胡椒新碱; 二氢茛苳明宁碱

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)18-5483-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.18.002

A novel nitrogen-bearing lignan from *Piper boehmeriifolium*

QIU Xue^{1,2}, WANG Wan-fang^{1,2}, WANG Fei^{1,2}, JIANG Xian-jun^{1,2}, WEI Guo-zhu^{1,2}, LI Xiang-mei^{1,2}

1. Yunnan BioBioPha Co., Ltd., Kunming 650201, China

2. Reference Substance Branch, National Engineering Research Center for Modernization of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from twigs and leaves of *Piper boehmeriifolium*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, RP-C₁₈ column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography and semi-preparative HPLC. The structures of them were fully determined based on spectroscopic analysis including IR, HR-ESI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT, HSQC, and HMBC spectra. **Results** Fifteen compounds were isolated from the ethanol extract of *P. boehmeriifolium*. The structure of 1 was identified as 3-(3,4-methylenedioxybenzyl)-4-(3,4-dimethoxybenzyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (1), and the other known compounds were identified as 2E,4E-decadienoylpiperidide (2), 2E-decenoylpiperidide (3), pellitorine (4), piperchabamide B (5), sarmentine (6), piperdardine (7), piperanine (8), piperine (9), 4,5-dihydropiperlonguminine (10), chingchengenamide A (11), retrofractamide B (12), guineensine (13), piperlonguminine (14) and kusunokinin (15). **Conclusion** Compound 1 is a novel compound and named as piperlignanamide, compounds 2, 3, 7, 8, 10 and 15 were isolated from the plant for the first time.

Key words: *Piper* Linn.; *Piper boehmeriifolium* (Miq.) Wall. ex C.; amide alkaloid; nitrogen-bearing lignan; piperlignanamide; piperanine; 4,5-dihydropiperlonguminine

芒叶蒟 *Piper boehmeriifolium* (Miq.) Wall. ex C. DC.为胡椒科胡椒属植物, 生于山谷、山顶、疏林或密林中, 产于云南东南、西南和西北部; 茎、叶药用, 有祛风散寒、舒筋活络、散瘀消肿、镇痛等

功效, 治胃寒痛、经痛、闭经、风湿骨痛、跌打损伤^[1-2]。根据文献报道, 该属植物主要含有酰胺生物碱、苯丙素、木脂素、单萜和二萜等化学成分^[3], 其精油具有抗氧化、细胞毒和协同抑菌等活性^[4]。

收稿日期: 2021-03-26

基金项目: 国家发改委“大规模综合性化合物库建设”专项基金

作者简介: 仇 雪, 本科生, 现从事天然产物化学成分研究。E-mail: 374011067@qq.com

*通信作者: 李香梅, 女, 硕士, 研究方向为天然产物化学。Tel: (0871)65215193 E-mail: lixiangmei0903@163.com

为了进一步明确其化学成分, 该研究对采自云南墨江的荜叶蒟进行了系统的分离, 从其乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 3-(3,4-methylenedioxybenzyl)-4-(3,4-dimethoxybenzyl)-1*H*-pyrrole-2,5-dione (**1**)、2*E*,4*E*-decadienoylpiperidide (**2**)、2*E*-decenoylpiperidide (**3**)、墙草碱 (pellitorine, **4**)、piperchabamide B (**5**)、假蒟亭碱 (sarmentine, **6**)、piperdardine (**7**)、胡椒新碱 (piperanine, **8**)、胡椒碱 (piperine, **9**)、二氢荜茇明宁碱 (4,5-dihydropiperlonguminine, **10**)、chingchengenamide A (**11**)、假荜茇酰胺 B (retrofractamide B, **12**)、guineensine (**13**)、荜茇宁 (piperlonguminine, **14**) 和 kusunokinin (**15**)。化合物 **1** 是天然产物界中罕见的含氮木脂素, 为新化合物, 命名为胡椒木脂酰亚胺, 结构见图 1; 化合物 **2**、**3**、**7**、**8**、**10** 和 **15** 为首次从该植物中分离得到。

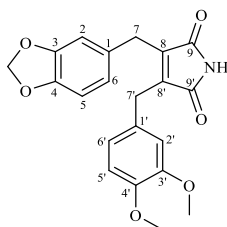


图 1 化合物 **1** 的结构

Fig. 1 Structure of compound **1**

1 仪器与材料

Bruker DRX-500MHz 核磁共振光谱仪 (德国 Bruker 公司); LC-IT-TOF 质谱仪 (日本岛津公司); Waters 2535 型半制备液相色谱仪 (美国 Waters 公司); Agilent 1260 型高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); Büchi 旋转蒸发器 (瑞士 Büchi 公司); SHB-3 循环式多用真空泵 (巩义市予华仪器有限责任公司); ZF-1 型三用紫外仪 (上海精科实业有限公司); 柱色谱硅胶 (80~100、200~300 目, 青岛康业鑫药用硅胶干燥剂有限公司); GF₂₅₄ 硅胶板 (50 mm×100 mm, 临沂市海祥化工有限公司); Sephadex LH-20 (瑞典 Amersham Biosciences 公司), 制备型反相色谱柱 (250 mm×20 mm, 10 μm, 日本 Daisogel 公司); RP-C₁₈ (40~63 μm, 德国 Merck 公司); 色谱级甲醇 (上海星可高纯溶剂有限公司); 其他试剂均为工业用试剂。

荜叶蒟实验药材于 2018 年 8 月采自云南墨江, 原植物由中国科学院昆明植物研究所陈渝先生鉴定为胡椒科胡椒属植物荜叶蒟 *P. boehmeriifolium*

(Miq.) Wall. ex C. DC, 样品标本 (BBP0848) 储存在云南西力生物技术股份有限公司。

2 提取与分离

取荜叶蒟枝叶 10 kg, 用 95%乙醇常温提取 3 次 (3 d/次), 合并提取液, 减压浓缩得总浸膏 200 g。总浸膏经硅胶柱色谱, 用石油醚-丙酮 (20:1、10:1、5:1、2:1、0:1) 梯度洗脱, 得到组分 Fr. 1~6。Fr. 1 (1.5 g) 经硅胶柱色谱, 用石油醚-丙酮 (50:1、30:1、20:1、10:1) 梯度洗脱后, 依次经 RP-C₁₈ 柱色谱以甲醇-水 (80:20、100:0) 梯度洗脱、半制备 HPLC 分离纯化 (70%甲醇-水), 得到化合物 **2** (47 mg, *t_R*=30.2 min)、**3** (66 mg, *t_R*=36.3 min)。Fr. 2 (2.3 g) 依次经 RP-C₁₈ 柱色谱以甲醇-水 (80:20、100:0) 梯度洗脱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 分离, 在丙酮中重结晶得到化合物 **4** (160 mg)。Fr. 3 (0.9 g) 经硅胶柱色谱, 用石油醚-丙酮 (50:1、20:1、10:1、5:1、2:1、0:1) 梯度洗脱后得到组分 Fr. 3-1~3-3。Fr. 3-1 经半制备 HPLC 纯化 (86%甲醇), 得到化合物 **5** (7 mg, *t_R*=26.0 min)。Fr. 3-2 依次经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 分离、半制备 HPLC 纯化 (68%甲醇), 得到化合物 **6** (46 mg, *t_R*=27.6 min)。Fr. 3-3 经 RP-C₁₈ 柱色谱以甲醇-水 (50:50、65:35、70:30、80:20、85:15、100:0) 梯度洗脱, 再经半制备 HPLC 纯化 (68%甲醇), 得到化合物 **7** (14 mg, *t_R*=25.0 min)。Fr. 4 (8.6 g) 经 RP-C₁₈ 柱色谱以甲醇-水 (80:20、100:0) 梯度洗脱, 得到组分 Fr. 4-1~4-2。Fr. 4-1 依次经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 分离、半制备 HPLC 纯化 (65%甲醇), 得到化合物 **8** (44 mg, *t_R*=23.5 min)。Fr. 4-2 在丙酮中重结晶得到化合物 **9** (5.2 g), 母液部位依次经 RP-C₁₈ 柱色谱以甲醇-水 (50:50、80:20、100:0) 梯度洗脱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 分离, 再经半制备 HPLC 分离纯化 (63%甲醇-水), 得到化合物 **10** (14 mg, *t_R*=21.0 min)、**11** (8 mg, *t_R*=25.2 min)、**12** (7 mg, *t_R*=29.5 min) 和 **13** (38 mg, *t_R*=35.8 min)。Fr. 5 (1.6 g) 依次经 RP-C₁₈ 柱色谱以甲醇-水 (40:60、60:40、70:30、85:15、100:0) 梯度洗脱、半制备 HPLC 分离纯化 (63%甲醇-水), 得到化合物 **14** (14 mg, *t_R*=24.0 min)、**15** (91 mg, *t_R*=27.0 min)。Fr. 6 (0.4 g) 经 RP-C₁₈ 柱色谱以甲醇-水 (50:50、80:20、100:0) 梯度洗脱, 纯甲醇梯度部位再经 Sephadex LH-20 凝胶柱

色谱(甲醇)分离,得到化合物 **1** (60 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 404.110 6 $[M+Na]^+$ (计算值 404.110 5), 确定分子式为 $C_{21}H_{19}NO_6$, 计算不饱和度为 13; UV 光谱在 242、280 nm 的吸收峰表明化合物 **1** 含有芳香环; IR 谱显示出氨基 (3299 cm^{-1})、羰基 (1729 , 1708 cm^{-1}) 和芳环 (1609 , 1516 , 1504 , 1490 cm^{-1}) 等特征吸收。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 显示 1 个活泼氢质子信号 δ_{H} 7.23 (1H, s, NH); 2 组 1,2,4-三取代苯环质子信号 [δ_{H} 6.76 (1H, d, $J = 8.3\text{ Hz}$, H-5'), 6.70 (1H, dd, $J = 8.3$, 2.0 Hz, H-6'), 6.66 (1H, d, $J = 2.0\text{ Hz}$, H-2')]; [δ_{H} 6.70 (1H, d, $J = 8.0\text{ Hz}$, H-5), 6.63 (1H, d, $J = 1.8\text{ Hz}$, H-2), 6.61 (1H, dd, $J = 8.0$, 1.8 Hz, H-6)]; 1 个亚甲二氧基质子信号 δ_{H} 5.92 (2H, s, OCH_2O); 2 组亚甲基质子信号 [δ_{H} 3.68 (2H, s, CH_2 -7'), δ_{H} 3.65 (2H, s, CH_2 -7)] 以及 2 组甲氧基质子信号 [δ_{H} 3.85 (3H, s, 4'- OCH_3), δ_{H} 3.79 (3H, s, 3'- OCH_3)]. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 结合 DEPT 图谱显示 21 个碳信号, 包括 2 个甲氧基碳信号 δ_{C} 55.9, 55.8, 3 个亚甲基碳信号 (包含 1 个亚甲二氧基碳信号 δ_{C} 101.1), 6 个烯碳次甲基信号和 10 个季碳信号 (包含 2 个酰基碳信号 δ_{C} 171.3, 171.2), 以上核磁信号并结合分子式, 初步推断化合物 **1** 可能是 1 个含氮的 matairesinol 木脂素。利用 HMBC 图谱(图 2)对化合物 **1** 进一步解析: H-2 与 C-3/C-4, H-5 与 C-3/C-4, H-6 与 C-2/C-4 以及 H-7 与 C-2/C-6 有相关, 此外, 亚甲二氧基质子信号 δ_{H} 5.92 与 C-3/C-4 有相关, 结合 1D NMR 给出的芳香质子偶合信号, 提示结构中存在片段 1a (3,4-亚甲二氧基苯基片段)。另外, 在 HMBC 中, H-2' 与 C-3'/C-4', H-5' 与 C-3'/C-4', H-6' 与 C-2'/C-4' 以及 H-7' 与 C-2'/C-6' 有相关, 同时, 2 个甲氧基质子信号 δ_{H} 3.79 和 δ_{H} 3.85 分别与 C-3' 和 C-4' 相关, 结合 1D NMR 给出的芳香质子偶合信号, 提示结构中存在片段 1b (3,4-二甲氧基苯基片段); 活泼氢质子信号 δ_{H} 7.23 分别与 2 个酰基碳 C-9、C-9' 以及 2 个 sp^2 季碳 C-8、C-8' 有相关, 结合该化合物的分子式, 推断结构中存在片段 1c (2,5-二氧化吡咯环片段)。进一步分析 HMBC 信号, H-7 与 C-8/C-9 和 H-7' 与 C-8'/C-9' 有相关, 可以将片段 1a、1b 和 1c 连接起来, 故化合物 **1** 的结构确定为 3-(3,4-methylenedioxybenzyl)-4-(3,4-dimethoxybenzyl)-1H-pyrrole-2,5-dione, 综合

HSQC 和 HMBC 谱信息, 对化合物 **1** 的全部碳氢信号进行了准确的归属(表 1)。经过 SciFinder Scholar 检索, 确定该化合物 **1** 是 1 个新的含氮木脂素化合物, 命名为胡椒木脂酰亚胺。

化合物 **2**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 258 $[M+Na]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.23 (1H, dd, $J = 14.8$, 10.8 Hz, H-3), 6.25 (1H, d, $J = 14.8\text{ Hz}$, H-2), 6.17 (1H, dd, $J = 15.1$, 11.0 Hz, H-4), 6.05 (1H, dt, $J = 15.1$, 7.0 Hz, H-5), 3.61 (2H, brs, H-5'), 3.48 (2H, brs, H-1'), 2.14 (2H, q, $J = 7.0\text{ Hz}$, H-6), 1.64 (2H, m,

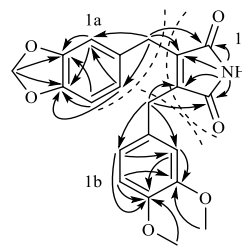


图 2 化合物 **1** 的 HMBC (—) 相关

Fig. 2 Key HMBC (—) correlations of compound **1**

表 1 化合物 **1** 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (500/125 MHz, CDCl_3)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data of compound **1** (500/125 MHz, CDCl_3)

碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	130.0	—
2	109.2	6.63 (d, $J = 1.8\text{ Hz}$)
3	147.9	—
4	146.5	—
5	108.4	6.70 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$)
6	121.8	6.61 (dd, $J = 8.0$, 1.8 Hz)
7	29.0	3.65 (s)
8	140.9	—
9	171.3	—
1'	128.7	—
2'	112.0	6.66 (d, $J = 2.0\text{ Hz}$)
3'	149.1	—
4'	148.0	—
5'	111.3	6.76 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$)
6'	120.9	6.70 (dd, $J = 8.3$, 2.0 Hz)
7'	29.2	3.68 (s)
8'	140.5	—
9'	171.2	—
OCH_2O	101.1	5.92 (s)
NH	—	7.23 (s)
3'- OCH_3	55.8	3.79 (s)
4'- OCH_3	55.9	3.85 (s)

H-3'), 1.53~1.59 (4H, m, H-2', 4'), 1.41 (2H, m, H-7), 1.24~1.34 (4H, m, H-8, 9), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.8 (C-1), 118.6 (C-2), 142.8 (C-3), 128.9 (C-4), 142.7 (C-5), 32.9 (C-6), 28.6 (C-7), 31.4 (C-8), 22.5 (C-9), 14.0 (C-10), 46.9 (C-1'), 26.8 (C-2'), 24.7 (C-3'), 25.7 (C-4'), 43.2 (C-5')。上述数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 2*E*,4*E*-decadienoylpiperidide。

化合物 **3**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 260 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.80 (1H, dt, $J = 15.2, 7.0$ Hz, H-3), 6.21 (1H, d, $J = 15.2$ Hz, H-2), 3.58 (2H, brs, H-5'), 3.46 (2H, brs, H-1'), 2.17 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-4), 1.63 (2H, m, H-3'), 1.50~1.55 (4H, m, H-2', 4'), 1.43 (2H, m, H-5), 1.18~1.31 (8H, m, H-6~9), 0.86 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.7 (C-1), 120.4 (C-2), 146.0 (C-3), 32.6 (C-4), 28.5 (C-5), 29.2 (C-6), 29.1 (C-7), 31.8 (C-8), 22.7 (C-9), 14.1 (C-10), 46.9 (C-1'), 26.7 (C-2'), 24.7 (C-3'), 25.6 (C-4'), 43.1 (C-5')。上述数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 2*E*-decenoylpiperidide。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 246 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (1H, dd, $J = 14.9, 10.2$ Hz, H-3), 6.12 (1H, m, H-4), 6.06 (1H, m, H-5), 5.75 (1H, d, $J = 14.9$ Hz, H-2), 5.52 (1H, brs, -NH), 3.16 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 2.13 (2H, m, H-6), 1.79 (1H, m, H-2'), 1.41 (2H, m, H-7), 1.25~1.35 (4H, m, H-8, 9), 0.92 (6H, d, $J = 6.7$ Hz, H-3', 4'), 0.88 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.7 (C-1), 121.9 (C-2), 141.5 (C-3), 128.4 (C-4), 143.5 (C-5), 33.1 (C-6), 28.7 (C-7), 31.6 (C-8), 22.7 (C-9), 14.2 (C-10), 47.2 (C-1'), 28.9 (C-2'), 20.3 (C-3', 4')。上述数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为墙草碱。

化合物 **5**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 392 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.89 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-13), 6.82 (1H, dt, $J = 15.1, 6.9$ Hz, H-3), 6.75 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-17), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-16), 6.27 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-11), 6.23 (1H, dt, $J = 15.1, 1.6$ Hz, H-2), 6.03 (1H, dt, $J = 15.8, 6.9$ Hz, H-10), 5.93 (2H, s, $-\text{OCH}_2\text{O}$), 3.59 (2H, brs, H-5'), 3.47 (2H, brs, H-1'), 2.12~2.22 (4H, m, H-4, 9), 1.64 (2H, m, H-3'), 1.53~1.60 (4H, m, H-2', 4'),

1.40~1.50 (4H, m, H-5, 8), 1.30~1.39 (4H, m, H-6, 7); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.6 (C-1), 120.4 (C-2), 145.9 (C-3), 32.5 (C-4), 28.4 (C-5), 29.0 (C-6), 29.1 (C-7), 29.4 (C-8), 32.8 (C-9), 129.3 (C-10), 129.3 (C-11), 132.5 (C-12), 105.4 (C-13), 147.9 (C-14), 146.5 (C-15), 108.2 (C-16), 120.2 (C-17), 100.9 (OCH_2O), 46.9 (C-1'), 26.7 (C-2'), 24.7 (C-3'), 25.6 (C-4'), 43.1 (C-5')。上述数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 piperchabamide B。

化合物 **6**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 244 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.26 (1H, dd, $J = 14.7, 10.9$ Hz, H-3), 6.17 (1H, dd, $J = 14.9, 10.9$ Hz, H-4), 6.09 (1H, d, $J = 14.7$ Hz, H-2), 6.07 (1H, dt, $J = 14.9, 7.5$ Hz, H-5), 3.53 (2H, t, $J = 6.9$ Hz, H-4'), 3.50 (2H, t, $J = 6.9$ Hz, H-1'), 2.14 (2H, q, $J = 7.5$ Hz, H-6), 1.95 (2H, m, H-2'), 1.85 (2H, m, H-3'), 1.41 (2H, m, H-7), 1.23~1.35 (4H, m, H-8, 9), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.4 (C-1), 120.0 (C-2), 142.4 (C-3), 128.8 (C-4), 143.4 (C-5), 33.1 (C-6), 26.3 (C-7), 24.5 (C-8), 22.7 (C-9), 14.2 (C-10), 46.6 (C-1'), 31.5 (C-2'), 28.6 (C-3'), 46.0 (C-4')。上述数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为假蒟蒾碱。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 336 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.21 (1H, dd, $J = 14.8, 10.9$ Hz, H-3), 6.27 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-12), 6.66 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-9), 6.61 (1H, dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, H-13), 6.26 (1H, d, $J = 14.8$ Hz, H-2), 6.18 (1H, dd, $J = 15.2, 10.9$ Hz, H-4), 6.05 (1H, dt, $J = 15.2, 7.4$ Hz, H-5), 5.92 (2H, s, $-\text{OCH}_2\text{O}$), 3.60 (2H, brs, H-5'), 3.48 (2H, brs, H-1'), 2.65 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7), 2.42 (2H, q, $J = 7.4$ Hz, H-6), 1.65 (2H, m, H-3'), 1.54~1.59 (4H, m, H-2', 4'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.6 (C-1), 119.1 (C-2), 142.5 (C-3), 129.5 (C-4), 141.0 (C-5), 35.0 (C-6), 35.0 (C-7), 135.2 (C-8), 108.8 (C-9), 147.6 (C-10), 145.7 (C-11), 108.2 (C-12), 121.2 (C-13), 101.0 (OCH_2O), 43.2 (C-1'), 25.5 (C-2'), 24.7 (C-3'), 26.7 (C-4'), 46.9 (C-5')。上述数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 piperdardine。

化合物 **8**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 310 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.78 (1H, dt, $J = 15.1, 7.3$ Hz, H-3), 6.71 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-10),

6.66 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-7), 6.62 (1H, dd, $J = 7.9$, 1.8 Hz, H-11), 6.21 (1H, dt, $J = 15.1$, 1.5 Hz, H-2), 5.91 (2H, s, -OCH₂O), 3.58 (2H, brs, H-5'), 3.40 (2H, brs, H-1'), 2.68 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-5), 2.46 (2H, qd, $J = 7.3$, 1.5 Hz, H-4), 1.64 (2H, m, H-3'), 1.50~1.58 (4H, m, H-2', 4'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 165.5 (C-1), 121.2 (C-2), 144.0 (C-3), 34.5 (C-4), 34.6 (C-5), 135.0 (C-6), 108.2 (C-7), 147.6 (C-8), 145.7 (C-9), 108.9 (C-10), 121.4 (C-11), 100.8 (OCH₂O), 46.9 (C-1'), 26.6 (C-2'), 24.6 (C-3'), 25.6 (C-4'), 43.1 (C-5'). 上述数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **8** 为胡椒新碱。

化合物 **9**: 浅黄色粉末, ESI-MS m/z : 308 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.39 (1H, dd, $J = 14.7$, 9.0 Hz, H-3), 6.97 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-7), 6.88 (1H, dd, $J = 8.0$, 1.4 Hz, H-11), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-10), 6.74 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-5), 6.72 (1H, dd, $J = 16.0$, 9.0 Hz, H-4), 6.43 (1H, d, $J = 14.7$ Hz, H-2), 5.97 (2H, s, -OCH₂O), 3.63 (2H, brs, H-5'), 3.52 (2H, brs, H-1'), 1.66 (2H, m, H-3'), 1.55~1.62 (4H, m, H-2', 4'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 165.5 (C-1), 120.2 (C-2), 142.5 (C-3), 125.5 (C-4), 138.3 (C-5), 131.1 (C-6), 105.8 (C-7), 148.3 (C-8), 148.2 (C-9), 108.6 (C-10), 122.5 (C-11), 101.3 (OCH₂O), 47.0 (C-1'), 26.8 (C-2'), 24.7 (C-3'), 25.7 (C-4'), 43.3 (C-5'). 上述数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **9** 为胡椒碱。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 298 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.84 (1H, dt, $J = 15.3$, 7.4 Hz, H-3), 6.72 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.62 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6'), 5.92 (2H, s, -OCH₂O), 5.76 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-2), 5.44 (1H, brs, -NH), 3.14 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-1''), 2.68 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5), 2.44 (2H, q, $J = 7.4$ Hz, H-4), 1.79 (1H, m, H-2''), 0.92 (6H, d, $J = 6.7$ Hz, H-3'', 4''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 165.8 (C-1), 124.2 (C-2), 143.3 (C-3), 34.1 (C-4), 34.4 (C-5), 134.9 (C-1'), 108.2 (C-2'), 147.6 (C-3'), 145.8 (C-4'), 108.8 (C-5'), 121.2 (C-6'), 100.8 (OCH₂O), 46.8 (C-1''), 28.6 (C-2''), 20.1 (C-3'', 4'')。上述数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为二氢莩茛明宁碱。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 324 [M+

Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.17 (1H, dd, $J = 15.1$, 10.3 Hz, H-3), 6.72 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, dd, $J = 7.9$, 1.5 Hz, H-6'), 6.13 (1H, dd, $J = 15.3$, 10.3 Hz, H-4), 6.06 (1H, dt, $J = 15.3$, 6.5 Hz, H-5), 5.92 (2H, s, -OCH₂O), 5.75 (1H, d, $J = 15.1$ Hz, H-2), 5.48 (1H, brs, -NH), 3.16 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-1''), 2.65 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7), 2.42 (2H, dd, $J = 7.4$, 6.5 Hz, H-6), 1.80 (1H, m, H-2''), 0.92 (6H, d, $J = 6.7$ Hz, H-3'', 4''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 166.3 (C-1), 121.1 (C-2), 141.5 (C-3), 128.4 (C-4), 135.0 (C-5), 34.9 (C-6), 35.0 (C-7), 141.0 (C-1'), 108.8 (C-2'), 147.5 (C-3'), 145.7 (C-4'), 108.1 (C-5'), 122.2 (C-6'), 100.7 (OCH₂O), 46.9 (C-1''), 28.6 (C-2''), 20.1 (C-3'', 4'')。上述数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 chingchengenamide A。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 378 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.19 (1H, dd, $J = 14.9$, 10.3 Hz, H-3), 6.89 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, dd, $J = 7.9$, 1.1 Hz, H-6'), 6.73 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.28 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-11), 6.13 (1H, dd, $J = 15.2$, 10.3 Hz, H-4), 6.06 (1H, m, H-5), 6.01 (1H, m, H-10), 5.93 (2H, s, -OCH₂O), 5.74 (1H, d, $J = 14.9$ Hz, H-2), 5.46 (1H, brs, -NH), 3.16 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-1''), 2.15~2.21 (4H, m, H-6, 9), 1.44~1.49 (4H, m, H-7, 8), 1.80 (1H, m, H-2''), 0.92 (6H, d, $J = 6.7$ Hz, H-3'', 4''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 166.3 (C-1), 122.0 (C-2), 142.7 (C-3), 128.9 (C-4), 141.2 (C-5), 32.7 (C-6), 28.9 (C-7), 28.6 (C-8), 32.8 (C-9), 132.3 (C-10), 128.4 (C-11), 129.5 (C-1'), 109.4 (C-2'), 147.9 (C-3'), 146.6 (C-4'), 108.2 (C-5'), 120.2 (C-6'), 100.9 (OCH₂O), 46.9 (C-1''), 28.3 (C-2''), 20.1 (C-3'', 4'')。上述数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为假茛茛酰胺 B。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 406 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.19 (1H, dd, $J = 15.0$, 10.2 Hz, H-3), 6.89 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, dd, $J = 8.0$, 1.4 Hz, H-6'), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.28 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-13), 6.11 (1H, m, H-4), 6.07 (1H, m, H-5), 6.04 (1H, m, H-12), 5.93 (2H, s, -OCH₂O), 5.74 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-2), 5.48 (1H, brs, -NH), 3.16 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-1''), 2.11~2.19 (4H, m, H-6, 11), 1.79 (1H, m, H-2''),

1.38~1.47 (4H, m, H-7, 10), 1.27~1.36 (4H, m, H-8, 9), 0.92 (6H, d, $J = 6.7$ Hz, H-3'', 4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.4 (C-1), 121.8 (C-2), 143.1 (C-3), 129.4 (C-4), 141.3 (C-5), 32.9 (C-6), 29.0 (C-7), 28.7 (C-8), 28.9 (C-9), 29.3 (C-10), 32.9 (C-11), 129.3 (C-12), 128.3 (C-13), 132.5 (C-1'), 105.4 (C-2'), 146.9 (C-3'), 147.9 (C-4'), 108.2 (C-5'), 120.2 (C-6'), 100.9 (OCH₂O), 46.9 (C-1''), 28.6 (C-2''), 20.1 (C-3'', 4''). 上述数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **13** 为 guineensine。

化合物 **14**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 296 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.36 (1H, dd, $J = 14.8, 10.9$ Hz, H-3), 6.98 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, dd, $J = 8.0, 1.3$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, $J = 15.4, 10.9$ Hz, H-4), 5.98 (2H, s, -OCH₂O), 5.91 (1H, d, $J = 14.8$ Hz, H-2), 5.53 (1H, brs, -NH), 3.19 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-1''), 1.82 (1H, m, H-2''), 0.94 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-3'', 4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.5 (C-1), 123.5 (C-2), 141.1 (C-3), 124.8 (C-4), 138.9 (C-5), 131.1 (C-1'), 105.9 (C-2'), 148.4 (C-3'), 148.5 (C-4'), 108.7 (C-5'), 122.7 (C-6'), 101.5 (OCH₂O), 47.1 (C-1''), 28.8 (C-2''), 20.4 (C-3'', 4''). 上述数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **14** 为萆薢宁。

化合物 **15**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 393 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.71 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.60 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, H-6'), 6.57 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.47 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 5.92 (2H, s, -OCH₂O), 4.15 (1H, dd, $J = 9.2, 7.1$ Hz, H-9a), 3.88 (1H, dd, $J = 9.2, 7.5$ Hz, H-9b), 3.85 (3H, s, 4-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 2.96 (1H, dd, $J = 14.1, 5.2$ Hz, H-7'a), 2.85 (1H, dd, $J = 14.1, 7.2$ Hz, H-7'b), 2.61 (1H, dd, $J = 12.7, 5.3$ Hz, H-7a), 2.55 (1H, m, H-8), 2.50 (1H, m, H-8'), 2.48 (1H, dd, $J = 12.7, 7.6$ Hz, H-7b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 131.4 (C-1), 111.7 (C-2), 149.1 (C-3), 147.9 (C-4), 109.5 (C-5), 122.3 (C-6), 38.3 (C-7), 41.2 (C-8), 71.3 (C-9), 130.4 (C-1'), 111.3 (C-2'), 147.9 (C-3'), 146.5 (C-4'), 108.2 (C-5'), 120.6 (C-6'), 34.8 (C-7'), 46.5 (C-8'), 178.5 (C-9'), 101.0 (OCH₂O), 55.9

(3-OCH₃), 55.8 (4-OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **15** 为 kusunokinin。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 20 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 肖新霞, 钱伏刚, 解静, 等. 光轴苎叶蒟酰胺类生物碱成分的研究 [J]. 中草药, 2005, 36(4): 508-510.
- [3] Liu T, Liang Q, Zhang X M, *et al.* Chemical constituents from *Piper boehmeriifolium* (Miq.) Wall. ex C. DC [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2017, 75: 27-30.
- [4] Wang R L, Gao Y, Xing X. Analysis of chemical composition and assessment of antioxidant, cytotoxic and synergistic antibacterial activities of essential oils from different plant parts of *Piper boehmeriifolium* [J]. *Chem Biodivers*, 2020, 17(7): e2000245.
- [5] Wei K, Li W, Koike K, *et al.* New amide alkaloids from the roots of *Piper nigrum* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(6): 1005-1009.
- [6] Wu S H, Sun C R, Pei S F, *et al.* Preparative isolation and purification of amides from the fruits of *Piper longum* L. by upright counter-current chromatography and reversed-phase liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1040(2): 193-204.
- [7] Morikawa T, Matsuda H, Yamaguchi I, *et al.* New amides and gastroprotective constituents from the fruit of *Piper chaba* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(2): 152-159.
- [8] Huang H Z, Morgan C M, Asolkar R N, *et al.* Phytotoxicity of sarmentine isolated from long pepper (*Piper longum*) fruit [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(18): 9994-10000.
- [9] de Araujo-Junior J X, Da-Cunha E V L, Chaves M C D O, *et al.* Piperdardine, a piperidine alkaloid from *Piper tuberculatum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(3): 559-561.
- [10] 赵国伟, 夏文, 陈萍, 等. 石南藤化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(1): 53-56.
- [11] Li Y, Zhang Y, Huang Z, *et al.* Stereoselective synthesis of naturally occurring unsaturated amide alkaloids by a modified Ramberg—baecklund reaction [J]. *Can J Chem*, 2004, 82(5), 622-630.
- [12] Strunz G M, Finlay H. Concise, efficient new synthesis of piperidine, an insecticidal unsaturated amide from *Piper nigrum*, and related compounds [J]. *Tetrahedron*, 1994, 50(38): 11113-11122.
- [13] Bezerra D P, Pessoa C, Moraes M O, *et al.* *In vivo* growth inhibition of sarcoma 180 by piperlonguminine, an alkaloid amide from the *Piper* species [J]. *J Appl Toxicol*, 2008, 28(5): 599-607.
- [14] Sheriha G M, Abouamer K, Elshtaiwi B Z, *et al.* Quinoline alkaloids and cytotoxic lignans from *Haplophyllum tuberculatum* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3339-3341.

[责任编辑 王文倩]