

猫须草化学成分及其抗菌活性研究

熊秀比, 李光盈, 袁捷, 吴杰伟*

广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

摘要: **目的** 对猫须草 *Clerodendranthus spicatus* 全草的化学成分进行分离鉴定并测定其抗菌活性。**方法** 利用硅胶、Sephadex LH-20、MCI 柱色谱以及制备型高效液相色谱等进行分离纯化, 并运用核磁数据和文献比对等方法对化合物进行结构鉴定。采用梯度稀释法, 对分离所得的化合物进行抗蜡样芽胞杆菌、金黄色葡萄球菌、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(MRSA)以及大肠杆菌的活性评价。**结果** 从猫须草醋酸乙酯萃取部位分离得到 26 个化合物, 分别鉴定为 1-[1-oxo-9(3,4-methylenedioxyphenyl)-2*E*,4*E*,8*E*-nonatrienyl]-pyrrolidine (1)、piperchabamide B (2)、piperolein B (3)、dehydropipernonaline (4)、胡椒碱(5)、guineensine (6)、piperflaviflorine A (7)、胡椒酸甲酯(8)、胡椒酸乙酯(9)、methyl(2*E*,4*E*)-7-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2,4-heptadienoate (10)、(1*S*,2*S*)-1,2,3-trihydroxy-1-(3,4-methylenedioxyphenyl)propane (11)、反式对羟基肉桂酸乙酯(12)、咖啡酸乙酯(13)、邻苯二甲酸正丁异丁酯(14)、eupomatenoid-7 (15)、licarin A (16)、(7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-3'-methoxy-8-methyl-1'-(*E*-propenyl) benzofuran (17)、denudatin A (18)、futokadsurin C (19)、3-(3,4-dihydroxyphenyl)-acrylic acid-1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-methoxycarbonyl ethyl ester (20)、sibiriaester A (21)、2-(3',4'-dihydroxyphenyl)-1,3-benzodioxole-5-aldehyde (22)、glechomol A (23)、4-hydroxy-2,3-dimethyl-2-nonen-4-olide (24)、(+)-芝麻素(25)、细辛脂素(26)。与阳性药万古霉素相比, 化合物 15~18 对蜡样芽胞杆菌、金黄色葡萄球菌、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, MRSA)以及大肠杆菌都具有明显的抗菌活性, 能够有效抑制 4 种菌株的生长和繁殖。**结论** 化合物 1~4、6~12、16~19、21、24 均为首次从唇形科中分离得到, 化合物 5、13~15、20、22、23、25、26 为首次从猫须草植物中分离得到; 化合物 15~18 在抗菌方面表现出较为显著的活性, 可为后续研究和开发相关新药提供物质基础和科学依据。

关键词: 猫须草; 唇形科; 酰胺类生物碱; 木脂素; 抗耐甲氧西林金黄色球菌; eupomatenoid-7; denudatin A

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)18-6521-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.18.004

Chemical constituents and antibacterial activity of *Clerodendranthus spicatus*

XIONG Xiubi, LI Guangyi, YUAN Jie, WU Jiewei

School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective The chemical constituents of the whole plant of Maoxucao (*Clerodendranthus spicatus*) were isolated and identified, and their antibacterial activities were determined. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, MCI column chromatography and preparative high performance liquid chromatography, and their structures were identified by NMR data and literature comparison. The activities of the isolated compounds against *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, methicillin-resistant *S. aureus* (MRSA) and *Escherichia coli* were evaluated by gradient dilution method. **Results** A total of 26 compounds were isolated from the ethyl acetate extract and identified as 1-[1-oxo-9 (3,4-methylenedioxyphenyl)-2*E*,4*E*,8*E*-nonatrienyl]-pyrrolidine (1), piperchabamide B (2), piperolein B (3), dehydropipernonaline (4), piperine (5), guineensine (6), piperflaviflorine A (7), methyl piperate (8), ethyl piperate (9), methyl (2*E*,4*E*)-7-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2,4-heptadienoate (10), (1*S*,2*S*)-1,2,3-trihydroxy-1-(3,4-methylenedioxyphenyl) propane (11), *trans-p*-hydroxyl ethyl cinnamate (12), caffeic acid ethylene ester (13), phthalic acid butyl isobutyl ester (14), eupomatenoid-7 (15), licarin A (16), (7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-3'-methoxy-8-methyl-1'-(*E*-propenyl) benzofuran (17), denudatin A (18), futokadsurin C (19), 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-acrylic acid-

收稿日期: 2025-06-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81903509)

作者简介: 熊秀比 (1999—), 女, 硕士研究生, 从事新药先导化合物研究。E-mail: xiongxiubi2023@163.com

*通信作者: 吴杰伟 (1985—), 男, 副研究员, 研究生导师, 从事天然药物化学研究。E-mail: wujiewei@gzucm.edu.cn

1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-methoxycarbonyl ethyl ester (20), sibiriaester A (21), 2-(3',4'-dihydroxyphenyl)-1,3-benzodioxole-5-aldehyde (22), glechomol A (23), 4-hydroxy-2,3-dimethyl-2-nonen-4-olide (24), (+)-sesamin (25), asarinin (26). Compared with the positive drug vancomycin, compounds 15—18 have obvious antibacterial activity against *B. cereus*, *S. aureus*, MRSA and *E. coli*, and can effectively inhibit the growth and reproduction of the four strains. **Conclusion** Compounds 1—4, 6—12, 16—19, 21 and 24 were isolated from Labiatae for the first time, and compounds 5, 13—15, 20, 22, 23, 25, 26 were isolated firstly from *C. spicatus*. Compounds 15—18 showed significant antibacterial activity, which can provide material basis and scientific basis for subsequent research and development of related new drugs.

Key words: *Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu; Labiatae; amide alkaloids; lignans; anti-MRSA; eupomatenoid-7; denudatin A

猫须草 *Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu 又名肾茶、肾草、猫须公，是唇形科肾茶属多年生草本植物，因其雄蕊酷似猫须而得名，是我国傣族传统的药食两用植物^[1]。肾茶属植物全世界约有 5 个种，主要分布于印度尼西亚、马来西亚、缅甸和菲律宾等热带地区，我国仅有 1 种，即肾茶，主要分布在广西和福建等省^[2]。《中药大辞典》记载其味甘淡微苦、性凉，入肝、膀胱、肾 3 经，具有清热除湿、排石利水等功效，可用于急慢性肾炎、膀胱炎、尿路结石和痛风等疾病的防治^[3]。查阅国内外文献，发现肾茶含有黄酮类、苯丙素类、酚酸类、萜类等化学成分，药理学研究表明，肾茶具有抗炎、利尿、抗菌、改善肾功能、抗高血糖、抗痛风、抗肿瘤等作用^[4-5]。目前治疗细菌感染，仍多以抗生素治疗为主，随着抗生素的广泛使用，细菌耐药性问题日益严重，许多原本有效的抗生素逐渐失效，与抗生素的作用机制不同，中药抗菌作用机制多样，因此在中草药中寻找抗菌药物是行之有效的途径，猫须草作为唇形科肾茶属植物具有种类多样的化学成分以及丰富的药理活性，因此为了深入挖掘猫须草化学成分和研究其抗菌活性，本研究对猫须草全草的醋酸乙酯提取物进行化学成分研究，并探究所得化合物在抗菌的药理活性，共分离得到 26 个化合物，分别鉴定为 1-[1-oxo-9(3,4-methylenedioxyphenyl)-2*E*,4*E*,8*E*-nonatrienyl]-pyrrolidine(1)、piperchabamide B (2)、piperolein B (3)、dehydropipernonaline (4)、胡椒碱 (piperine, 5)、guineensine (6)、piperflaviflorine A (7)、胡椒酸甲酯 (methyl piperate, 8)、胡椒酸乙酯 (ethyl piperate, 9)、methyl (2*E*,4*E*)-7-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2,4-heptadienoate (10)、(1*S*,2*S*)-1,2,3-trihydroxy-1-(3,4-methylenedioxyphenyl)propane (11)、反式对羟基肉桂酸乙酯 (*trans-p*-hydroxyl ethyl cinnamate, 12)、咖啡酸乙烯酯 (caffeic acid ethylene ester, 13)、邻苯二甲酸正丁异丁酯 (phthalic acid butyl isobutyl

ester, 14)、eupomatenoid-7 (15)、licarin A (16)、(7*R*, 8*R*)-7,8-dihydro-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-3'-methoxy-8-methyl-1'-(*E*-propenyl) benzofuran (17)、denudatin A (18)、futokadsurin C (19)、3-(3,4-dihydroxyphenyl)-acrylic acid-1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-methoxycarbonyl-ethyl ester (20)、sibiriaester A (21)、2-(3',4'-dihydroxyphenyl)-1,3-benzodioxole-5-aldehyde (22)、glechomol A (23)、4-hydroxy-2,3-dimethyl-2-nonen-4-olide (24)、(+)-芝麻素 [(+)-sesamin, 25]、细辛脂素 (asarinin, 26)。其中化合物 1~4、6~12、16~19、21、24 为首次从唇形科中分离得到，化合物 5、13~15、20、22、23、25、26 为首次从猫须草中分离得到；抗菌活性结果显示化合物 15~18 对 4 种菌株都具有明显的抗菌活性，能够有效的抑制 4 种菌的生长和繁殖。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 MHz 核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司); XHRE 2000A 旋转蒸发仪 (上海霄汉实业发展公司); 多功能酶标仪 (PerkinElmer 公司); Perkin Elmer 341 旋光仪 (PerkinElmer); Agilent 1100 制备型高效液相 (美国安捷伦公司); Waters Sunfire®RP C₁₈ 制备型色谱柱 (150 mm×30 mm, 5 μm); 柱色谱硅胶 (200~300、300~400 目, 青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); 制备型高效液相所用试剂为色谱纯级别, 其他实验所用有机试剂均属分析纯; 盐酸万古霉素 (德国 Biofroxx 公司, 批号 EZ2811D345); 耐甲氧西林金黄色球菌 *Methicillin-resistant Staphylococcus aureus* (MRSA JCSC4469, 中国科学院华南植物园邱声祥课题组友情赠送)、金黄色葡萄球菌 *S. aureus* (*S. aureus* CMCC26003, 广东省微生物菌种保藏中心)、蜡样芽孢杆菌 *Bacillus cereus* (*B. cereus* CMCC63301, 广东省微生物菌种保藏中心)、大肠杆菌 *Escherichia coli* (*E. coli* ATCC8739, 广东省微生物菌种保藏中心); 恒温培养箱 (日本

SANYO 公司)。

猫须草药材于 2024 年 6 月采购于安徽亳州药材市场, 由广州中医药大学中药学院吴杰伟副研究员鉴定为唇形科肾茶属植物猫须草 *C. spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu 的干燥全草。

2 提取与分离

取猫须草药材 20 kg, 加入 5 倍的水至刚好浸没药材, 水煮 3 次, 每次各 1 h, 合并 3 次提取液, 减压浓缩, 得到总浸膏, 再将总浸膏混悬于水中, 用醋酸乙酯萃取 3 次, 合并减压浓缩萃取液, 得到醋酸乙酯部位浸膏 431.58 g, 将该部分采用 MCI 柱层析处理, 用乙醇-水 (50:50、80:20) 梯度洗脱, 收集各流分后减压浓缩, 得 50%乙醇浸膏 222.78 g、80%乙醇浸膏 132.46 g。

将 80%乙醇部分浸膏 132.46 g 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (20:1→0:1) 梯度洗脱, 得到 18 个组分 (Fr. A~R)。将组分 Fr. E (142.3 mg) 经制备型高效液相色谱纯化, 用乙腈-水 (40:60→95:5) 梯度洗脱, 体积流量 20 mL/min, 得到化合物 **9** (4.5 mg, $t_R=39$ min)、**10** (15.0 mg, $t_R=47$ min)、**14** (5.1 mg, $t_R=59$ min)。将 Fr. G (100.2 mg) 经制备型高效液相色谱纯化 (乙腈-水 40:60→95:5), 得到化合物 **18** (6.8 mg, $t_R=43$ min)。组分 Fr. J (3.91 g) 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到 3 个子组分 (Fr. J1~J3), 其中 Fr. J3 中有晶体析出, 得到化合物 **25** (39.6 mg)。Fr. J2 (572.5 mg) 经制备型高效液相色谱纯化 (乙腈-水 40:60→95:5), 得到化合物 **16** (7.8 mg, $t_R=44$ min)、**19** (10.2 mg, $t_R=46$ min)、**17** (4.5 mg, $t_R=49$ min)。组分 Fr. K (2.45 g) 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到 6 个子组分 (Fr. K1~K6), 其中 Fr. K3 和 Fr. K5 中有晶体析出, 分别得到化合物 **4** (21.9 mg) 和 **6** (32.5 mg)。

Fr. K2 (264.4 mg) 经制备型高效液相色谱纯化 (乙腈-水 40:60→95:5), 得到化合物 **8** (4.3 mg, $t_R=37$ min)。Fr. K3 (2.28 g) 经制备型高效液相色谱纯化 (乙腈-水 40:60→95:5), 得到化合物 **2** (41.5 mg, $t_R=45$ min)、**3** (21.2 mg, $t_R=48$ min)、**7** (4.8 mg, $t_R=62$ min)。Fr. K5 (306.4 mg) 经制备型高效液相色谱纯化 (乙腈-水 40:60→95:5), 得到化合物 **12** (5.8 mg, $t_R=20$ min) 和 **5** (6.7 mg, $t_R=31$ min)。Fr. K6 (120.4 mg) 经制备型高效液相色谱纯化 (乙腈-水 40:60→95:5), 得到化合物

26 (9.4 mg, $t_R=43$ min)。组分 Fr. L (1.78 g) 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到 2 个子组分 (Fr. L1~L2), 其中 Fr. L2 中有晶体析出, 得到化合物 **15** (15.6 mg)。组分 Fr. N (2.85 g) 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到 3 个子组分 (Fr. N1~N3), 将 Fr. N1 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (20:1→3:1) 梯度洗脱, 得到 7 个组分 (Fr. N1A~N1G), 从 Fr. N1G 中直接得到化合物 **11** (9.1 mg), 将 Fr. N2 (640.2 mg) 经制备型高效液相色谱纯化 (乙腈-水 40:60→95:5), 得到化合物 **1** (18.9 mg, $t_R=74.6$ min)。组分 Fr. O (10.20 g) 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到 6 个子组分 (Fr. O1~O6), 将子组分 Fr. O3 (489.8 mg) 经制备型高效液相色谱纯化 (乙腈-水 40:60→95:5), 得到化合物 **13** (4.9 mg, $t_R=12.8$ min)。

将 50%乙醇部分浸膏 222.78 g 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (5:1→0:1) 梯度洗脱, 得到 18 个组分 (Fr. A~R)。将组分 Fr. E (1.38 g) 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到 3 个子组分 (Fr. E1~E3), Fr. E2 (873.1 mg) 经制备型高效液相色谱纯化, 用乙腈-水 (10:90→70:30) 梯度洗脱, 体积流量 20 mL/min, 得到化合物 **23** (35.3 mg, $t_R=32$ min)。Fr. E3 (530.1 mg) 经制备型高效液相色谱纯化, 用乙腈-水 (10:90→70:30) 梯度洗脱, 得到化合物 **21** (9.2 mg, $t_R=37.8$ min) 和 **22** (15.4 mg, $t_R=50.8$ min)。Fr. F (390.7 mg) 经制备型高效液相色谱纯化, 用乙腈-水 (10:90→70:30) 梯度洗脱, 得到化合物 **24** (11.6 mg, $t_R=61$ min)。组分 Fr. Q (1.75 g) 经凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到 5 个子组分 (Fr. Q1~Q5), 将子组分 Fr. Q3 (230.4 mg) 经制备型高效液相色谱纯化 (乙腈-水 10:90→70:30), 得到化合物 **20** (23.5 mg, $t_R=35$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定型固体, 分子式为 $C_{20}H_{23}NO_3$ 。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.28 (1H, dd, $J=14.9, 10.8$ Hz, H-3), 6.87 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, dd, $J=7.9, 1.4$ Hz, H-6''), 6.72 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5''), 6.30 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-9), 6.22 (1H, dd, $J=15.1, 10.7$ Hz, H-4), 6.10 (1H, d, $J=14.9$ Hz, H-2), 6.10 (1H, dt, $J=14.9, 6.5$ Hz, H-5), 6.02 (1H, dt, $J=15.8$ Hz, H-8), 5.92 (2H, s, -OCH₂O-), 3.53 (2H, t, $J=5.6$ Hz, H-5'), 3.50 (2H, t, $J=5.6$ Hz, H-2'), 2.30

(4H, m, H-6, 7), 1.95 (2H, m, H-3'), 1.85 (2H, m, H-4'); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 165.3 (C-1), 148.0 (C-3''), 146.8 (C-4''), 142.1 (C-3), 141.9 (C-5), 132.2 (C-1''), 130.3 (C-9), 129.4 (C-4), 127.8 (C-8), 120.5 (C-6''), 120.4 (C-2), 108.3 (C-5''), 105.5 (C-2''), 101.1 (-OCH₂O-), 46.6 (C-2'), 46.0 (C-5'), 33.0 (C-6), 32.3 (C-7), 26.2 (C-3'), 24.5 (C-4')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为 1-[1-oxo-9(3,4-methylenedioxyphenyl)-2E,4E,8E-nonatrienyl]-pyrrolidine。

化合物 **2**: 无色油状物, 分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.87 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-2''), 6.80 (1H, dt, $J = 15.0, 7.0$ Hz, H-3), 6.72 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.72 (1H, dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, H-6''), 6.28 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-11), 6.22 (1H, dt, $J = 15.0, 1.4$ Hz, H-2), 6.02 (1H, dt, $J = 15.3, 6.9$ Hz, H-10), 5.92 (2H, s, -OCH₂O-), 3.59 (2H, s, H-6'), 3.47 (2H, s, H-2'), 2.18 (4H, dt, $J = 7.1, 6.7$ Hz, H-4, 9), 1.64 (2H, m, H-4'), 1.55 (4H, m, H-3', 5'), 1.48 (4H, m, H-5, 6), 1.31 (4H, m, H-7, 8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 165.7 (C-1), 148.0 (C-3''), 146.7 (C-4''), 145.8 (C-3), 132.5 (C-1''), 129.7 (C-10), 129.0 (C-11), 120.6 (C-2), 120.3 (C-6''), 108.3 (C-5''), 105.5 (C-2''), 101.0 (-OCH₂O-), 47.0 (C-6'), 43.2 (C-2'), 32.8 (C-9), 32.5 (C-4), 29.1 (C-7, 8), 28.1 (C-5, 6), 26.8 (C-5'), 25.7 (C-3'), 24.8 (C-4')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为 piperchabamide B。

化合物 **3**: 无色油状物, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.86 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-2''), 6.73 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5''), 6.70 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6''), 6.25 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-9), 6.00 (1H, dt, $J = 15.7, 6.9$ Hz, H-8), 5.90 (2H, s, -OCH₂O-), 3.52 (2H, t, $J = 5.5$ Hz, H-6'), 3.36 (2H, t, $J = 5.5$ Hz, H-2'), 2.29 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 2.14 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-7), 1.62 (2H, m, H-3), 1.59 (2H, m, H-4'), 1.53 (2H, m, H-3'), 1.50 (2H, m, H-5'), 1.43 (2H, m, H-6), 1.35 (2H, m, H-5), 1.33 (2H, m, H-4); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 171.5 (C-1), 147.9 (C-3''), 146.6 (C-4''), 132.5 (C-1''), 129.4 (C-9), 129.3 (C-8), 120.2 (C-6''), 108.2 (C-5''), 105.4 (C-2''), 100.9 (-OCH₂O-), 46.8 (C-2'), 42.6 (C-6'), 33.5 (C-7), 32.9 (C-2), 29.4 (C-6), 29.3 (C-5), 29.0 (C-4), 26.6 (C-3'), 25.6 (C-5'), 25.5 (C-3), 24.6 (C-4')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[6],

故鉴定化合物 **3** 为 piperolein B。

化合物 **4**: 无色片状物, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.17 (1H, dd, $J = 14.8, 10.8$ Hz, H-3), 6.90 (1H, s, H-2'), 6.76 (1H, brs, H-6'), 6.73 (1H, brs, H-5'), 6.45 (1H, d, $J = 14.8$ Hz, H-2), 6.32 (1H, d, $J = 14.7$ Hz, H-9), 6.29 (1H, dd, $J = 15.0, 10.8$ Hz, H-4), 6.14 (1H, dt, $J = 15.3, 6.0$ Hz, H-5), 6.07 (1H, m, H-8), 5.91 (2H, s, H-7'), 3.60 (2H, s, H-5''), 3.58 (2H, s, H-1''), 2.32 (4H, m, H-6, 7), 1.66 (6H, m, H-3''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 167.8 (C-1), 149.4 (C-4'), 148.2 (C-3'), 144.4 (C-5), 143.1 (C-3), 133.6 (C-1'), 131.5 (C-9), 130.7 (C-8), 128.6 (C-4), 121.5 (C-6'), 119.8 (C-2), 109.0 (C-5'), 106.3 (C-2'), 102.2 (C-7'), 46.8 (C-5''), 44.5 (C-1''), 33.9 (C-7), 33.3 (C-6), 27.8 (C-2''), 26.8 (C-4''), 25.5 (C-3'')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 dehydropipernonaline。

化合物 **5**: 淡黄色结晶 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40 (1H, dd, $J = 14.7, 9.2$ Hz, H-3), 6.98 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-2''), 6.89 (1H, dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, H-6''), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.75 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-5), 6.72 (1H, dd, $J = 15.9, 9.2$ Hz, H-4), 6.43 (1H, d, $J = 14.6$ Hz, H-2), 5.97 (1H, s, -OCH₂O-), 3.63 (2H, s, H-2'), 3.52 (2H, s, H-6'), 1.67 (2H, m, H-4'), 1.64 (2H, m, H-3'), 1.59 (2H, m, H-5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 165.6 (C-1), 148.3 (C-3'', 4''), 142.6 (C-3), 138.4 (C-5), 131.2 (C-1''), 125.5 (C-4), 122.6 (C-6''), 120.2 (C-2), 108.6 (C-5''), 105.8 (C-2''), 101.4 (-OCH₂O-), 47.1 (C-2'), 43.4 (C-6'), 26.9 (C-3'), 25.8 (C-5'), 24.8 (C-4')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为胡椒碱。

化合物 **6**: 白色针状结晶 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (1H, dd, $J = 15.0, 10.2$ Hz, H-3), 6.89 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-2''), 6.74 (1H, dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, H-6''), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.28 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-13), 6.12 (1H, dd, $J = 14.5, 9.9$ Hz, H-4), 6.03 (2H, dt, $J = 14.6, 6.5$ Hz, H-5, 12), 5.92 (2H, s, -OCH₂O-), 5.75 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-2), 5.56 (1H, s, -NH), 3.16 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 2.15 (4H, m, H-6, 11), 1.79 (1H, m, H-2'), 1.45~1.31 (8H, m, H-7~10), 0.92 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-3', 4'); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.5

(C-1), 148.0 (C-4''), 146.7 (C-3''), 143.2 (C-3), 141.4 (C-5), 132.6 (C-1''), 129.5 (C-4), 129.4 (C-12), 128.4 (C-13), 121.9 (C-2), 120.3 (C-6''), 108.3 (C-5''), 105.5 (C-2''), 101.0 (-OCH₂O-), 47.1 (C-1'), 33.0 (C-6, 11), 29.5 (C-10), 29.1 (C-7, 9), 28.9 (C-8), 28.8 (C-2'), 20.3 (C-3', 4')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为 guineensine。

化合物 **7**: 白色粉末, 分子式为 C₂₄H₃₅NO₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.89 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-15), 6.82 (1H, dd, J = 14.5, 7.4 Hz, H-3), 6.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-18), 6.74 (1H, dd, J = 8.0, 1.2 Hz, H-19), 6.28 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-13), 6.06 (1H, dd, J = 15.6, 7.0 Hz, H-12), 5.93 (2H, s, -OCH₂O-), 5.75 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-2), 5.43 (1H, s, -NH), 3.15 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-1'), 2.16 (4H, m, H-4, 11), 1.80 (1H, m, H-2'), 1.43 (2H, m, H-5), 1.30 (10H, m, H-6~10), 0.92 (6H, d, J = 6.6 Hz, H-3', 4')。 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.8 (C-1), 148.0 (C-16), 146.7 (C-17), 144.9 (C-3), 132.6 (C-14), 129.6 (C-12), 129.4 (C-13), 123.7 (C-2), 120.3 (C-19), 108.4 (C-18), 105.5 (C-15), 101.0 (-OCH₂O-), 47.0 (C-1'), 33.0 (C-11), 32.2 (C-4), 29.6 (C-6), 29.5 (C-7, 8), 29.3 (C-9), 29.1 (C-10), 28.8 (C-2'), 28.4 (C-5), 20.3 (C-3', 4')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为 piperflaviflorine A。

化合物 **8**: 淡黄色粉末, 分子式为 C₁₃H₁₂O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.42 (1H, dd, J = 15.3, 10.8 Hz, H-3), 6.99 (1H, s, H-2'), 6.91 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6'), 6.80 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.79 (1H, m, H-5), 6.70 (1H, m, H-4), 5.99 (2H, s, -OCH₂O-), 5.95 (1H, d, J = 15.3 Hz, H-2), 3.76 (3H, s, 1-OCH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.7 (C-1), 148.7 (C-3'), 148.4 (C-4'), 145.1 (C-3), 140.4 (C-5), 130.7 (C-1'), 124.6 (C-4), 123.1 (C-6'), 120.1 (C-2), 108.7 (C-5'), 106.0 (C-2'), 101.5 (-OCH₂O-), 51.7 (1-OCH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为胡椒酸甲酯。

化合物 **9**: 淡黄色固体, 分子式为 C₁₄H₁₄O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.41 (1H, dd, J = 15.2, 10.8 Hz, H-3), 6.99 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.91 (1H, dd, J = 9.0, 1.9 Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-5), 6.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.70 (1H, dd, J = 16.0, 11.0 Hz, H-4), 5.99 (2H, s, -OCH₂O-), 5.94 (1H, d, J = 15.3 Hz, H-2), 4.22 (2H, q, J = 7.1 Hz, H-1''), 1.31

(3H, t, J = 7.1 Hz, H-2''); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.3 (C-1), 148.7 (C-3'), 148.4 (C-4'), 144.9 (C-3), 140.2 (C-5), 130.7 (C-1'), 124.7 (C-4), 123.1 (C-6'), 120.6 (C-2), 108.7 (C-5'), 106.0 (C-2'), 101.5 (-OCH₂O-), 60.4 (C-2''), 14.5 (C-1'')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为胡椒酸乙酯。

化合物 **10**: 淡黄色固体, 分子式为 C₁₅H₁₇O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.24 (1H, dd, J = 15.4, 10.0 Hz, H-3), 6.72 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-13), 6.66 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-9), 6.61 (1H, dd, J = 7.9, 1.6 Hz, H-14), 6.18 (1H, dd, J = 15.0, 9.9 Hz, H-4), 6.11 (1H, dt, J = 15.0, 6.4 Hz, H-5), 5.92 (2H, s, H-11), 5.79 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-2), 3.73 (3H, s, H-15), 2.66 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-7), 2.45 (2H, m, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.8 (C-1), 147.7 (C-10, 12), 145.9 (C-3), 145.2 (C-5), 135.0 (C-8), 129.1 (C-4), 121.3 (C-14), 119.3 (C-2), 108.9 (C-9), 108.3 (C-13), 100.9 (C-11), 51.6 (C-15), 35.2 (C-7), 34.9 (C-6)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 methyl (2*E*,4*E*)-7-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2,4-heptadienoate。

化合物 **11**: 白色结晶 (甲醇), [α]_D²⁰ + 44 (c 0.1, CD₃OD), 分子式为 C₁₀H₁₂O₅。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.89 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 5.94 (2H, s, -OCH₂O-), 4.71 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-7), 4.23 (1H, dd, J = 8.8, 6.8 Hz, H-9a), 3.86 (1H, dd, J = 8.8, 4.0 Hz, H-9b), 3.10 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 149.4 (C-3), 148.6 (C-4), 136.5 (C-1), 120.6 (C-6), 109.0 (C-5), 107.5 (C-2), 102.4 (-OCH₂O-), 87.3 (C-7), 72.7 (C-9), 55.6 (C-8)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 (1*S*,2*S*)-1,2,3-trihydroxy-1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-propane。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (甲醇), 分子式为 C₁₁H₁₂O₃。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.60 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.45 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.31 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 4.22 (2H, q, J = 7.1 Hz, H-10), 1.31 (3H, t, J = 7.1 Hz, 11-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 169.3 (C-9), 161.3 (C-4), 146.4 (C-7), 131.1 (C-2, 6), 127.1 (C-1), 116.8 (C-3, 5), 115.3 (C-8), 61.4 (C-10), 14.6 (11-CH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为反式对羟基肉桂酸乙酯。

化合物 **13**: 白色粉末, 分子式为 C₁₁H₁₀O₄。 ¹H-

NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.67 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 7.41 (1H, dd, J = 14.0, 6.3 Hz, H-10), 7.09 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.00 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.30 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 4.94 (1H, d, J = 14.0 Hz, H-11a), 4.62 (1H, d, J = 6.3 Hz, H-11b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 165.9 (C-9), 150.1 (C-4), 148.7 (C-7), 146.9 (C-3), 142.5 (C-10), 127.5 (C-1), 123.4 (C-6), 116.5 (C-5), 115.3 (C-2), 113.5 (C-8), 97.7 (C-11)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为咖啡酸乙烯酯。

化合物 **14**: 浅黄色油状物, 分子式为 C₁₁H₂₂O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.71 (2H, dd, J = 6.0, 3.0 Hz, H-4, 5), 7.52 (2H, dd, J = 6.0, 3.0 Hz, H-3, 6), 4.29 (2H, d, J = 6.7 Hz, H-8'), 4.08 (2H, d, J = 6.7 Hz, H-8), 2.03 (1H, m, H-9), 1.71 (2H, m, H-9'), 1.44 (2H, m, H-10'), 0.99 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-11'), 0.94 (6H, d, J = 7.4 Hz, H-10, 11); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.8 (C-7, 7'), 132.4 (C-1, 2), 131.0 (C-4, 5), 129.0 (C-3, 6), 71.9 (C-8), 65.7 (C-8'), 30.7 (C-9'), 27.9 (C-9), 19.3 (C-10, 11), 13.9 (C-11')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为邻苯二甲酸正丁异丁酯。

化合物 **15**: 白色针状结晶 (甲醇), 分子式为 C₂₀H₂₀O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.25 (1H, s, H-2), 7.15 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6), 6.91 (1H, s, H-6'), 6.85 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.79 (1H, s, H-4'), 6.40 (1H, d, J = 11.4 Hz, H-7'), 6.16 (1H, m, H-8'), 3.94 (3H, s, 5-OCH₃), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.26 (3H, s, H-9), 1.85 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-9'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 151.5 (C-7), 146.7 (C-3'), 145.8 (C-3), 144.9 (C-4), 142.2 (C-2'), 133.7 (C-5'), 133.2 (C-1'), 131.6 (C-7'), 124.4 (C-8'), 123.8 (C-1), 120.7 (C-6), 114.6 (C-5), 110.3 (C-8), 109.5 (C-6'), 109.2 (C-4'), 104.5 (C-2), 56.1 (5, 3'-OCH₃), 18.5 (C-9'), 9.7 (C-9)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为 eupomatenoid-7。

化合物 **16**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ 40 (c 0.1, CD₃OD), 分子式为 C₂₀H₂₃O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.97 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-2), 6.91 (1H, dd, J = 7.8, 1.4 Hz, H-6), 6.91 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.79 (1H, s, H-2'), 6.76 (1H, s, H-6'), 6.36 (1H, dd, J = 15.7, 1.6 Hz, H-7'), 6.10 (1H, dq, J = 15.7, 6.6 Hz, H-8'), 5.62 (1H, s,

4-OH), 5.10 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-7), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.46 (1H, dq, J = 9.4, 6.8 Hz, H-8), 1.87 (3H, dd, J = 6.6, 1.5 Hz, H-9'), 1.38 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-9); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.8 (C-3), 146.7 (C-4'), 145.9 (C-4), 144.3 (C-5'), 133.4 (C-1'), 132.3 (C-1), 132.2 (C-7'), 131.1 (C-8'), 123.6 (C-6), 120.1 (C-5), 114.2 (C-2'), 113.4 (C-3'), 109.4 (C-6'), 109.1 (C-2), 93.9 (C-7), 56.1 (3, 5'-OCH₃), 45.8 (C-8), 18.5 (C-9'), 17.7 (C-9)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为 licarin A。

化合物 **17**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{20}$ +42 (c 0.1, CD₃OD), 分子式为 C₁₉H₂₁O₄。¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.07 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.02 (1H, dd, J = 8.1, 2.0 Hz, H-6), 6.98 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.88 (1H, s, H-6'), 6.83 (1H, s, H-2'), 6.40 (1H, dd, J = 15.7, 1.8 Hz, H-7'), 6.16 (1H, dq, J = 15.7, 6.6 Hz, H-8'), 5.16 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-7), 3.92 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.45 (1H, dq, J = 8.8, 6.6 Hz, H-8), 1.90 (3H, dd, J = 6.6, 1.8 Hz, H-9'), 1.43 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-9); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 147.5 (C-4'), 146.9 (C-3), 145.1 (C-4), 144.5 (C-3'), 134.3 (C-1, 5'), 133.6 (C-1'), 132.0 (C-7'), 123.9 (C-8'), 120.1 (C-6), 115.3 (C-5), 114.5 (C-6'), 112.4 (C-2), 110.7 (C-2'), 94.5 (C-7), 56.4 (3'-OCH₃), 46.7 (C-8), 18.5 (C-9'), 18.1 (C-9)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **17** 为 (7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-3'-methoxy-8-methyl-1'-(*E*-propenyl) benzofuran。

化合物 **18**: 黄色油状物, $[\alpha]_D^{20}$ +13 (c 0.1, CD₃OD), 分子式为 C₂₀H₂₀O₅。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.78 (3H, m, H-2, 5, 6), 6.24 (1H, s, H-2'), 5.97 (2H, s, -OCH₂O-), 5.87 (1H, m, H-8'), 5.80 (1H, s, H-5'), 5.31 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-7), 5.14 (2H, m, H-9'), 3.18 (2H, m, H-7'), 3.12 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.14 (1H, m, H-8), 1.12 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-9); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 187.2 (C-6'), 174.6 (C-4'), 148.4 (C-3), 148.3 (C-4), 143.2 (C-1'), 135.3 (C-8'), 131.4 (C-1), 131.2 (C-2'), 121.1 (C-6), 117.4 (C-9'), 108.4 (C-5), 106.9 (C-2), 103.0 (C-5'), 101.5 (-OCH₂O-), 91.4 (C-7), 77.9 (C-3'), 51.3 (3'-OCH₃), 50.1 (C-8), 33.7 (C-7'), 6.9 (C-9)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **18** 为 denudatin A。

化合物 **19**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{20} -12$ (c 0.1, CD_3OD), 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.99 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.98 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.88 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 5.95 (2H, s, -OCH₂O-), 4.46 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, H-7, 7'), 3.90 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.88 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.29 (2H, m, H-8, 8'), 1.03 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 1.01 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.1 (C-3'), 148.6 (C-4'), 147.9 (C-3), 147.1 (C-4), 136.3 (C-1), 134.8 (C-1'), 120.0 (C-6), 118.7 (C-6'), 111.1 (C-5'), 109.8 (C-2'), 108.1 (C-5), 106.9 (C-2), 101.1 (-OCH₂O-), 87.5 (C-7, 7'), 56.1 (4'-OCH₃), 56.0 (3'-OCH₃), 44.7 (C-8), 44.6 (C-8'), 13.1 (C-9'), 13.0 (C-9)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **19** 为 futokadsurin C。

化合物 **20**: 淡黄色粉末, $[\alpha]_D^{20} +28$ (c 0.1, CD_3OD), 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 7.05 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2''), 6.96 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6''), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.72 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.58 (1H, dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, H-6'), 6.27 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2), 5.20 (1H, dd, $J = 7.7, 5.1$ Hz, H-1'), 3.70 (3H, s, 1'-OCH₃), 3.05 (2H, m, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 172.2 (C-3'), 168.3 (C-1), 149.8 (C-4''), 147.9 (C-3), 146.8 (C-3'''), 146.2 (C-3''), 145.3 (C-4''), 128.7 (C-1''), 127.6 (C-1'''), 123.2 (C-6''), 121.8 (C-6'), 117.5 (C-2''), 116.5 (C-5'''), 116.3 (C-5''), 115.2 (C-2'''), 114.1 (C-2), 74.7 (C-1'), 52.7 (1'-OCH₃), 37.9 (C-2')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **20** 为 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-acrylic acid 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-methoxycarbonyl ethyl ester。

化合物 **21**: 淡黄色无定型粉末, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.49 (1H, dd, $J = 7.4, 1.9$ Hz, H-6), 7.22 (1H, s, H-2), 6.79 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 6.69 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.66 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6'), 6.66 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 3.91 (1H, s, 7-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.81 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 2.53 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 192.9 (C-9'), 177.5 (C-7), 149.6 (C-3), 148.8 (C-3'), 145.8 (C-4, 4'),

133.9 (C-1'), 123.6 (C-6), 121.6 (C-1, 6'), 116.8 (C-2), 116.1 (C-5'), 115.8 (C-5), 113.0 (C-2'), 56.8 (3'-OCH₃), 56.3 (7-OCH₃), 37.6 (C-8'), 31.9 (C-7')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **21** 为 sibiriaester A。

化合物 **22**: 黄色无定型粉末, 分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.67 (1H, s, H-10), 7.30 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 7.28 (1H, s, H-4), 6.89 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-7), 6.82 (1H, s, H-2'), 6.75 (2H, t, $J = 8.1$ Hz, H-5', 6'), 5.20 (1H, s, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 193.1 (C-10), 153.6 (C-9), 147.0 (C-8), 146.5 (C-1'), 146.0 (C-3'), 131.0 (C-4'), 130.7 (C-5), 126.5 (C-6), 119.4 (C-6'), 116.2 (C-7), 115.8 (C-5'), 115.3 (C-2'), 114.7 (C-4), 104.8 (C-2)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **22** 为 2-(3',4'-dihydroxyphenyl)-1,3-benzodioxole-5-aldehyde。

化合物 **23**: 棕色油状物, $[\alpha]_D^{20} -10$ (c 0.1, CD_3OD), 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.72 (1H, s, H-5'), 6.63 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.58 (1H, s, H-2'), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 2.50 (2H, q, $J = 7.5$ Hz, H-7), 2.36 (2H, q, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 1.19 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-8), 1.00 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 146.0 (C-4'), 145.6 (C-3), 143.6 (C-3'), 141.3 (C-2), 136.3 (C-5), 135.7 (C-6'), 130.4 (C-1'), 130.2 (C-1), 122.4 (C-6), 118.5 (C-2'), 116.3 (C-5'), 114.3 (C-4), 29.3 (C-7), 26.7 (C-7'), 16.5 (C-8), 16.0 (C-8')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **23** 为 glechomol A。

化合物 **24**: 黄色油状物, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.95 (3H, d, $J = 0.8$ Hz, 2-CH₃), 1.78 (3H, d, $J = 0.8$ Hz, 3-CH₃), 1.28 (4H, m, H-7, 8), 1.16 (1H, m, H-6a), 1.04 (1H, m, H-6b), 0.87 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.6 (C-1), 158.1 (C-2), 125.3 (C-3), 107.3 (C-4), 36.0 (C-5), 31.7 (C-6), 22.7 (C-7), 22.5 (C-8), 14.1 (C-9), 10.9 (2-CH₃), 8.5 (3-CH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **24** 为 4-hydroxy-2,3-dimethyl-2-nonen-4-olide。

化合物 **25**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} +52$ (c 0.1, CD_3OD), 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.89 (2H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2, 2'), 6.85 (2H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6, 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5, 5'), 5.94

(4H, s, -OCH₂O-×2), 4.71 (2H, d, J = 4.3 Hz, H-7, 7'), 4.23 (2H, dd, J = 8.8, 6.7 Hz, H-9a, 9a'), 3.85 (2H, dd, J = 9.1, 3.4 Hz, H-9b, 9b'), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 149.4 (C-4, 4'), 148.6 (C-3, 3'), 136.5 (C-1, 1'), 120.6 (C-6, 6'), 109.0 (C-5, 5'), 107.5 (C-2, 2'), 102.4 (2×-OCH₂O-), 87.3 (C-7, 7'), 72.7 (C-9, 9'), 55.6 (C-8, 8')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **25** 为 (+)-芝麻素。

化合物 **26**: 白色结晶 (甲醇), $[\alpha]_D^{20}$ +140 (c 0.1, CD₃OD), 分子式为 C₂₀H₁₈O₆。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.85 (6H, m, H-2, 5, 6, 2', 5', 6'), 5.95 (2H, s, -OCH₂O-), 5.94 (2H, s, -OCH₂O-), 4.85 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-7'), 4.42 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-7), 4.11 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-9 β), 3.86 (1H, dd, J = 9.3, 6.3 Hz, H-9'), 3.80 (1H, dd, J = 9.3, 6.3 Hz, H-9), 3.39 (1H, m, H-9 β), 3.25 (1H, m, H-8), 2.90 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (101 MHz, CD₃OD) δ : 149.4 (C-3), 149.1 (C-3'), 148.7 (C-4), 148.0 (C-4'), 136.5 (C-1), 133.8 (C-1'), 120.8 (C-6), 119.9 (C-6'), 108.9 (C-5, 5'), 107.5 (C-2), 107.4 (C-2'), 102.4 (-OCH₂O-), 102.3 (-OCH₂O-), 89.2 (C-7'), 83.3 (C-7), 72.0 (C-9'), 70.6 (C-9), 55.9 (C-8), 51.3 (C-8')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **26** 为细辛脂素。

4 体外抗菌活性评价

根据文献报道^[28]进行改良, 分别将过夜培养的蜡样芽胞杆菌 *B. cereus*、金黄色葡萄球菌 *S. aureus*、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA) 以及大肠杆菌 *E. coli* 供测菌液配制成 1.25×10^6 CFU/mL; 待测化合物和阳性药万古霉素分别用 DMSO 配成 1 mg/mL 溶液后用 0.22 μ m 微孔滤膜滤过除菌, 万古霉素存于避光的棕色小瓶。

取 20 μ L 药物和 80 μ L 水解酪蛋白胨 (mueller hinton, MH) 肉汤液体培养液加入 96 孔板中的第 1 排孔中, 设有待测药物组和万古霉素阳性对照组。在 96 孔板所有孔中加入供测菌液 (1.25×10^6 CFU/mL) 和刃天青显色剂 (0.1 mg/mL) 的混合液 100 μ L 均匀混合后, 从第 1 排孔中吸取 100 μ L 溶液移到第 2 排并吹打均匀混合。依次对半稀释, 使得待测药物和万古霉素的质量浓度依次为 100、50、25、12.5、6.25、3.12、1.56、0.78 μ g/mL, 同时设置 MH 培养液空白对照孔以及菌液对照孔, 最后将 96 孔板在 37 $^{\circ}$ C 恒温培养箱下孵育 16~18 h 后, 观察菌液颜色变化, 将使菌液维持蓝色的孔对应的最低

浓度确定为该待测化合物的最低抑菌浓度 (minimum inhibitory concentration, MIC)。

对 26 个化合物的体外抗菌活性进行评价, 结果见表 1。除了化合物 **5** 对 4 种菌株均无明显抑制活性, 其余化合物对 4 种菌株有不同程度的抑制活性。在抗蜡样芽胞杆菌方面, 化合物 **2**、**18** 和 **23** 对蜡样芽胞杆菌的抗菌活性最好, 接近于阳性药万古霉素, MIC 值均为 1.56 μ g/mL, 而化合物 **1**、**9**、**15**~**17**、**19** 对蜡样芽胞杆菌也有较强的抗菌活性, MIC 值均为 3.12 μ g/mL; 在抗金黄色葡萄球菌方面, 化合物 **15** 和 **18** 的抗菌活性接近于万古霉素, MIC 值均为 0.78 μ g/mL, 而化合物 **7**、**10** 和 **24** 也有较强的

表 1 化合物 1~26 对 *B. cereus*、*S. aureus*、MRSA、*E. coli* 抑制活性

Table 1 Inhibitory activities of compounds 1—26 against *B. cereus*, *S. aureus*, MRSA and *E. coli*

化合物	MIC/(μ g·mL ⁻¹)			
	<i>B. cereus</i>	<i>S. Aureus</i>	MRSA	<i>E. coli</i>
1	3.12	3.12	>100	100
2	1.56	25	>100	100
3	50	50	>100	>100
4	6.25	3.12	>100	25
5	>100	>100	>100	>100
6	6.25	1.56	>100	50
7	6.25	1.56	>100	50
8	6.25	6.25	25	50
9	3.12	6.25	>100	100
10	6.25	1.56	100	6.25
11	50	50	>100	50
12	6.25	25	>100	50
13	6.25	50	>100	100
14	25	50	>100	100
15	3.12	0.78	3.12	12.5
16	3.12	25	100	6.25
17	3.12	3.12	12.5	25
18	1.56	0.78	25	12.5
19	3.12	12.5	>100	25
20	6.25	50	>100	>100
21	25	>100	>100	>100
22	25	50	>100	100
23	1.56	25	25	50
24	6.25	1.56	6.25	50
25	50	50	>100	100
26	50	50	>100	100
万古霉素	1.56	0.78	0.78	1.56

抗菌活性, MIC 值均为 1.56 $\mu\text{g/mL}$; 在抗 MRSA 方面, 化合物 **15**、**17** 和 **24** 与阳性药万古霉素 (MIC 为 0.78 $\mu\text{g/mL}$) 相比之下抗菌活性较好; 在抗大肠杆菌方面, 与阳性药万古霉素 (MIC 为 1.56 $\mu\text{g/mL}$) 相比, 化合物 **10**、**15**、**16** 和 **18** 有较好的抗菌活性。

5 讨论

本研究综合使用多种柱色谱手段, 并运用核磁数据和文献比对等方法对猫须草的化学成分进行分离纯化与结构鉴定, 共分离得到 26 个化合物, 包含 7 个酰胺类生物碱 (**1**~**7**)、17 个木脂素类化合物 (**8**~**22**、**25**、**26**) 等, 其中化合物 **1**~**4**、**6**~**12**、**16**~**19**、**21**、**24** 为首次从唇形科中分离得到, 化合物 **5**、**13**~**15**、**20**、**22**、**23**、**25**、**26** 为首次从猫须草中分离得到。此外, 对所获得的化合物进行抗蜡样芽胞杆菌、金黄色葡萄球菌、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA) 以及大肠杆菌的活性评价, 结果显示, 与阳性药万古霉素相比, 化合物 **15**~**18** 对 4 种菌株都具有明显的抗菌活性, 能够有效的抑制 4 种菌的生长和繁殖; 此外, 化合物 **19** 对蜡样芽胞杆菌和金黄色葡萄球菌也具有明显的抗菌活性, 对于大肠杆菌也有一定的抑制作用。

本研究从猫须草醋酸乙酯萃取部位分离得到 17 个木脂素类化合物, 其中化合物 **15**~**19** 抗菌活性最好, 并且均为新木脂素类化合物。研究发现, 此类化合物具有显著的抗菌活性, Hu 等^[29]发现新木脂素 ocholignans A 对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌具有显著的抗菌活性, MIC 值为 16 $\mu\text{mol/L}$; Kuete 等^[30]研究发现新木脂素 3,4-dimethoxy-3',4'-methylenedioxy-7,7'-epoxylignan 对多种菌具有一定的抑制作用; 余丽等^[31]分离得到的表丁香脂素, 通过滤纸片法发现该化合物对金黄色葡萄球菌有抑制作用, 抑菌圈直径为 10.8 mm (阳性对照为 24.0 mm); 李巧月等^[32]发现 3 个木脂素 (2 个四氢呋喃型: berchemol、(7 α H,8' α H)-4,4',8 α ,9-四羟基-3,3'-二甲氧基-7,9'-环氧木脂素; 1 个骈双四氢呋喃类: 落叶松树脂醇) 均具有抗真菌作用。由此可见, 新木脂素类化合物大多具有抗菌作用, 对这类化合物的进一步研究, 或许可以发现新的抗菌药物先导化合物, 为开发新型抗菌药物提供物质基础。本研究初步探索了猫须草化合物在抗菌的药理作用, 丰富了该药化学成分库, 为开发新型抗菌药物提供了潜在的候选分子, 同时为进一步开发和研究猫须草这一中药以及研发相关新药提供了一定的物质基础和

科学依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 李金雨, 康龙泉. 猫须草的研究和开发利用进展 [J]. 江西农业学报, 2010, 22(3): 99-104.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第六卷, 第一分册)-蕨类植物门 [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 574-577.
- [3] 赵国平, 戴慎, 陈仁寿主编. 南京中医药大学编著. 中药大辞典 [M]. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006: 3081-3082.
- [4] 陈伊蕾, 谭昌恒, 谭俊杰, 等. 肾茶的化学和药理研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(5): 885-891.
- [5] 许娜, 许旭东, 杨峻山. 猫须草的研究进展 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 848-852.
- [6] Gómez-Calvario V, Rios M Y. ¹H and ¹³C NMR data, occurrence, biosynthesis, and biological activity of Piper amides [J]. Magn Reson Chem, 2019, 57(12): 994-1070.
- [7] 刘春月, 刘灵艳, 张彤, 等. 粗梗胡椒的化学成分及其抗炎活性研究 [J]. 华西药理学杂志, 2025, 40(2): 119-126.
- [8] Shi Y N, Liu F F, Jacob M R, et al. Antifungal amide alkaloids from the aerial parts of Piper flaviflorum and Piper sarmentosum [J]. Planta Med, 2017, 83(1/2): 143-150.
- [9] Khatami Z, Herdinger S, Sarkhail P, et al. Isolation and characterization of acetylcholinesterase inhibitors from Piper longum and binding mode predictions [J]. Planta Med, 2020, 86(15): 1118-1124.
- [10] Choochana P, Moungjaroen J, Jongkon N, et al. Development of piperic acid derivatives from Piper nigrum as UV protection agents [J]. Pharm Biol, 2015, 53(4): 477-482.
- [11] Ley J, Reichelt K, Obst K, et al. Derivatives of aromatic alkenoic acids for appetite suppression and enhancing mood: Germany, EP 2918270 A1 [P]. 2015-09-03.
- [12] Yang S Y, Jiang G H, Sun Q H, et al. Compounds from the leaves and stems of Premna fohaiensis [J]. Chem Nat Compd, 2024, 60(3): 582-584.
- [13] Dong Y Q, Xia X Y, Wang M, et al. Tiliroside from Lagopsis supina ameliorates myocardial ischemia injury in zebrafish by activating the kdr-mediated PI3K-Akt and MAPK signaling pathways [J]. Int J Mol Sci, 2025, 26(5): 2313.
- [14] 郭文辉, 徐晓琴, 孙宇, 等. 意大利牛舌草化学成分及其抗炎活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2025, 37(3): 465-471.
- [15] 潘争红, 吴云飞, 宁德生, 等. 毛果巴豆根的化学成分

- 研究 [J]. 广西植物, 2014, 34(2): 148-150.
- [16] 任杰, 潘善庆, 赵小芳, 等. 野茉莉叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(1): 30-35.
- [17] Morais T R, Conserva G A A, Varela M T, *et al.* Improving the drug-likeness of inspiring natural products - evaluation of the antiparasitic activity against *Trypanosoma cruzi* through semi-synthetic and simplified analogues of licarin A [J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 5467.
- [18] Duan L, Tao H W, Hao X J, *et al.* Cytotoxic and antioxidative phenolic compounds from the traditional Chinese medicinal plant, *Myristica fragrans* [J]. *Planta Med*, 2009, 75(11): 1241-1245.
- [19] Divya Reddy S, Siva B, Poornima B, *et al.* New free radical scavenging neolignans from fruits of *Piper attenuatum* [J]. *Pharmacogn Mag*, 2015, 11(42): 235-241.
- [20] Konishi T, Konoshima T, Daikonya A, *et al.* Neolignans from *Piper futokadsura* and their inhibition of nitric oxide production [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(1): 121-124.
- [21] 熊晓丽, 吴西, 袁铭铭, 等. 连钱草正丁醇部位化学成分研究 [J]. 药品评价, 2020, 17(19): 13-15.
- [22] Wu Y N, Wang W, Yao G D, *et al.* Antioxidant phenolic acids from the leaves of *Armeniaca sibirica* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2018, 20(10): 969-976.
- [23] 彭财英, 程双, 熊艳芬, 等. 土茯苓中 2 个新化学成分 [J]. 药学学报, 2022, 57(6): 1855-1862.
- [24] Zhu Q F, Wang Y Y, Jiang W, *et al.* Three new norlignans from *Glechoma longituba* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(3): 258-264.
- [25] 易宏婷, 梁丁美, 雷彬, 等. 鸭跖草化学成分研究 [J]. 中成药, 2025, 47(3): 827-833.
- [26] 岑银芝, 陈亮, 涂杨丽, 等. 梧桐子化学成分及其体外促凝血活性 [J]. 中成药, 2023, 45(5): 1506-1512.
- [27] 娄京荣, 郑重飞, 李莹, 等. 花椒茎的化学成分 II [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(10): 141-147.
- [28] Sudjaroen Y, Thongkao K, Suwannahong K. Inappropriate of *in vitro* antimicrobial and anticancer activities from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell extracts [J]. *J Pharm Negat Results*, 2018, 9(1): 33.
- [29] Hu J F, Garo E, Yoo H D, *et al.* Cyclolignans from *Scyphocephalum ochocoa* via high-throughput natural product chemistry methods [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(9): 1077-1082.
- [30] Kuete V, Nono E C N, Mkounga P, *et al.* Antimicrobial activities of the CH₂Cl₂-CH₃OH (1: 1) extracts and compounds from the roots and fruits of *Pycnanthus angolensis* (Myristicaceae) [J]. *Nat Prod Res*, 2011, 25(4): 432-443.
- [31] 余丽, 梅文莉, 左文健, 等. 剑叶三宝木枝条中的抗菌活性成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2013, 24(3): 591-593.
- [32] 李巧月, 李莲慧, 李大山, 等. 接骨木属植物化学成分和药理作用的研究进展 [J]. 中国药房, 2021, 32(9): 1118-1130.

[责任编辑 王文倩]