

· 论 文 ·

小叶爬崖香中苷类化合物的研究

涂鹏煌¹, 姚志仁¹, 金美玲¹, 宁冠宇¹, 黄亚萍¹, 潘 珂², 殷志琦^{1*}(¹ 中国药科大学中药学院中药制药系, 南京 211198; ² 中国药科大学中药学院天然药物化学系, 南京 211198)

摘 要 为探究胡椒属植物小叶爬崖香 (*Piper sintenense* Hatusima) 中苷类化学成分, 采用硅胶、ODS、MCI GEL CHP20P、Sephadex LH-20 柱色谱和半制备高效液相等色谱技术, 从小叶爬崖香 95% 乙醇提取物的正丁醇部位分离获得 9 个苷类化合物。根据理化性质及核磁共振数据, 以上化合物被鉴定为 (2*S*)-2-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙酮-2-*O*- β -D-葡萄糖苷 (1)、苯乙醇- β -D-葡萄糖苷 (2)、苄醇- β -巢菜糖苷 (3)、苄醇- β -樱草糖苷 (4)、苯乙醇- β -D-呋喃芹菜糖基-(1" $\rightarrow$ 2')- β -D-葡萄糖苷 (5)、红景天苷 (6)、苯乙醇- β -樱草糖苷 (7)、(顺)-3-己烯醇- β -巢菜糖苷 (8)、(顺)-3-己烯醇- β -樱草糖苷 (9)。其中化合物 1 为新化合物, 化合物 3~9 为首次从胡椒属中分离得到。

关键词 胡椒属; 小叶爬崖香; 化学成分; 糖苷; 分离鉴定

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1000-5048(2024)02-0202-07

doi: 10.11665/j.issn.1000-5048.2023122704

引用本文 涂鹏煌, 姚志仁, 金美玲, 等. 小叶爬崖香中苷类化合物的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2024, 55(2): 202–208.

Cite this article as: TU Penghuang, YAO Zhiren, JIN Meiling, et al. Study of glycosides from *Piper sintenense* Hatusima[J]. J China Pharm Univ, 2024, 55(2): 202–208.

Study of glycosides from *Piper sintenense* HatusimaTU Penghuang¹, YAO Zhiren¹, JIN Meiling¹, NING Guanyu¹, HUANG Yaping¹, PAN Ke², YIN Zhiqi^{1*}

¹Department of TCMs Pharmaceuticals, School of Traditional Chinese Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198; ²Department of Natural Medicinal Chemistry, School of Traditional Chinese Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China

Abstract In order to investigate the chemical constituents of glycosides in *Piper sintenense* Hatusima, column chromatographic techniques such as silica gel, ODS, MCI GEL CHP20P, Sephadex LH-20, and semi-preparative high performance liquid chromatography were used to afford nine glycosides from the *n*-butanol part of the 95% ethanol extract of *Piper sintenense* Hatusima. Based on the physicochemical properties and NMR data, the above compounds were identified as (2*S*)-2-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanone-2-*O*- β -D-glucopyranoside (1), 2-phenylethyl β -D-glucopyranoside (2), benzyl α -L-arabinopyranosyl-(1" $\rightarrow$ 6')- β -D-glucopyranoside (3), benzyl β -D-xylopyranosyl-(1" $\rightarrow$ 6')- β -D-glucopyranoside (4), phenethyl β -D-apiofuranosyl-(1" $\rightarrow$ 2')- β -D-glucopyranoside (5), salidroside (6), phenethanol β -D-xylopyranosyl-(1" $\rightarrow$ 6')- β -D-glucopyranoside (7), (*Z*)-hexenyl-*O*- α -L-arabinopyranosyl-(1" $\rightarrow$ 6')-*O*- β -D-glucopyranoside (8), (*Z*)-hexenyl-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1" $\rightarrow$ 6')-*O*- β -D-glucopyranoside (9). Compound 1 was identified as a new compound, and compounds 3–9 were isolated from the genus *Piper* for the first time.

Key words *Piper* spp.; *Piper sintenense* Hatusima; chemical constituents; glycoside; isolation and identification

小叶爬崖香(*Piper sintenense* Hatusima)又名薄叶风藤, 是胡椒科胡椒属攀援或匍匐藤本植物, 产于我国东南至西南部各省区, 东起台湾, 西至西藏^[1]。

《新华本草纲要》中记录小叶爬崖香具有祛风活血的功效, 水煎汤可治疗风湿骨痛^[2]。然而, 目前未见有关小叶爬崖香的研究论文发表, 因此对小叶爬崖

香中的化学成分的研究显得极为重要。对于胡椒属植物, 其化学成分主要是生物碱和木脂素。从 1939 年至 2015 年, 胡椒属植物中已有二百余种生物碱被报道^[3]; 截至 2022 年 10 月, 在胡椒属中已发现至少 275 种木脂素^[4]。但是, 胡椒属植物治疗风湿痹痛时多采用水煎法入药。现代研究显示, 胡椒属植物中的苷类化合物具有广泛的药理活性。如石南藤中的芳香苷类化合物具有抗血小板聚集活性^[5]; 假蒟的正丁醇提取物主要为生物碱和酚苷类成分, 可以通过 NF- κ B 信号通路减少猪肠道上皮细胞炎症因子的释放来发挥抗炎活性^[6]; 从山蒟茎的正丁醇部位中分离得到的 3 种木脂素苷类化合物具有抗神经炎和抗氧化活性^[7]。因此探究小叶爬崖香中苷类化学成分, 对阐明其药效物质基础及其潜在的新的药理作用的开发具有重要意义。

为揭示小叶爬崖香中苷类化学成分及其药效物质, 本研究对小叶爬崖香乙醇提取物中正丁醇部位进行了系统分离工作, 从中分离鉴定了 9 个化合物, 分别为 (2S)-2-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙酮-2-O- β -D-葡萄糖苷 (1)、苯乙醇- β -D-葡萄糖苷 (2)、苜蓿醇- β -D-葡萄糖苷 (3)、苜蓿醇- β -D-葡萄糖苷 (4)、苯乙醇- β -D-呋喃芹菜糖基-(1" $\rightarrow$ 2')- β -D-葡萄糖苷 (5)、红景天苷 (6)、苯乙醇- β -D-葡萄糖苷 (7)、(顺)-3-己烯醇- β -D-葡萄糖苷 (8)、(顺)-3-己烯醇- β -D-葡萄糖苷 (9)。其中化合物 1 为新化合物, 化合物 3~9 为首次从胡椒属中分离得到。

1 材 料

1.1 药 材

小叶爬崖香取自中国科学院广西植物研究所, 经中国药科大学中药资源学教研室秦民坚教授鉴定为小叶爬崖香(*Piper sintenense* Hatusima)。植物标本 (IBK00409229) 现存于中国药科大学中药制药系。

1.2 仪器与试剂

UV-2600i 型紫外光谱仪 (日本岛津公司); Tensor 27 型红外光谱仪、Avance-500 型核磁共振谱仪 (德国布鲁克公司); Rudolph Autopol IV 旋光仪 (美国鲁道夫公司); 1260 Infinity 高效液相色谱仪、Q-TOF-6520 型质谱仪 (美国安捷伦公司); SSI/LabAlliance 半制备液相色谱仪 (美国 LabAlliance 公司); Alltech 3300 ELSD 检测器、

Vision C₁₈ HL 制备、分析色谱柱 (美国 Grace 公司); 100~200 目、200~300 目硅胶 (青岛海洋化工厂); ODS RP-18 硅胶、硅胶 60 F₂₅₄ 薄层色谱板 (德国 Merck 公司); ODS RP-18 (日本 YMC 公司); MCI (日本三菱化学公司); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); 甲醇、乙腈 (色谱级, 上海星可高纯溶剂有限公司); 实验用水 (杭州娃哈哈集团有限公司), 其他试剂均为市售分析纯。

2 提取分离

取干燥后的小叶爬崖香全草 25 kg, 粉碎后用 95% 乙醇浸渍法提取 3 次, 每次 7 d。提取液合并后经减压浓缩至无醇味, 得到粗浸膏 (2.5 kg)。加适量纯水混悬浸膏, 依次用等体积石油醚、乙酸乙酯和水饱和正丁醇各萃取 3 次, 经过减压浓缩得到各个萃取部位。取部分正丁醇萃取部位 (50 g), 经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇-水 (16:1:0.1 $\rightarrow$ 0:1:0) 梯度洗脱, 得到 8 个馏分 (Fr. A - H)。Fr. B 和 Fr. C 经过反复的硅胶柱色谱和 ODS 柱色谱洗脱后, 用半制备 HPLC 以 10% 乙腈-水等度洗脱纯化, 分别得到化合物 1 (4.0 mg)、化合物 2 (3.9 mg) 和化合物 5 (3.0 mg)。Fr. E 通过 MCI 柱色谱分离, 以甲醇-水 (10:90 $\rightarrow$ 0:100) 洗脱得到 Fr. E1-E5。Fr. E3 经硅胶柱色谱、ODS 反相柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱反复分离, 最后用半制备 HPLC 等度洗脱纯化, 获得化合物 3 (8.5 mg)、化合物 4 (24.6 mg)、化合物 6 (4.6 mg)、化合物 7 (8.5 mg)、化合物 8 (68.0 mg) 和化合物 9 (42.2 mg)。化合物 1~9 的结构式见图 1。

3 结构鉴定

3.1 化合物 1

白色无定形粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} -34.0^\circ$ (c 0.1, MeOH), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。酸水解衍生化后经 HPLC 分析检测出 D-葡萄糖, 推测其为糖苷类化合物。HR-TOF-MS 显示准分子离子峰 m/z 381.1142 $[M + Na]^+$ ($C_{16}H_{22}O_9Na$, Calcd. 381.1156), 确定分子式为 $C_{16}H_{22}O_9$, 相对分子质量为 358。UV (CH₃OH) 谱显示最大吸收波长为 231 nm。IR (KBr ν) 光谱中存在羟基 (3344.8 cm^{-1})、酮羰基 (1718.5 cm^{-1})、芳环 C=C 键 (1603.0 cm^{-1}) 和 C-O 键 (1078.0 cm^{-1}) 吸收峰。

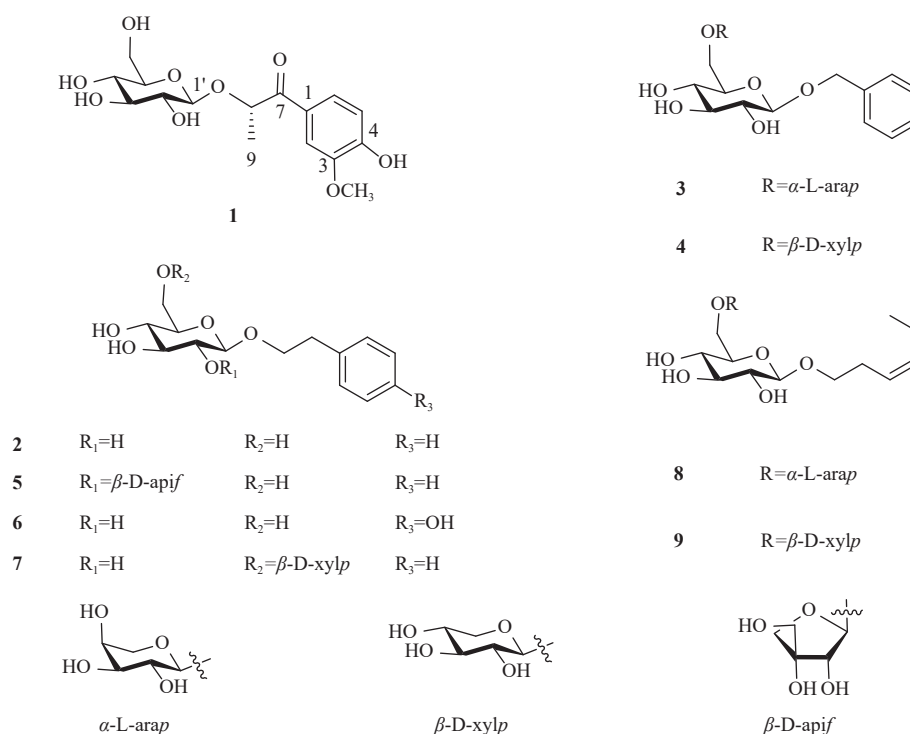


Figure 1 Chemical structures of compounds 1–9

Arap: Arabinopyranosyl; Xylp: Xylopyranosyl; Apif: Apiofuranosyl

^1H NMR 谱中存在 1,3,4-取代的芳香质子信号 δ 7.69 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz)、7.63 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 和 6.92 (1H, d, $J = 8.5$ Hz); 1 个甲氧基单峰氢信号 δ 3.96; 1 个连氧次甲基氢信号 δ 5.56 (1H, q, $J = 7.0$ Hz); 1 个甲基双峰氢信号 δ 1.52。 ^{13}C NMR 显示该化合物有 16 个碳信号, 其中 δ 201.1 为羰基碳信号, δ 112~155 为苯环碳信号, δ 76.2 为连氧碳信号, δ 56.5 为甲氧基碳信号。推测化合物 1 的苷元为苯丙素类化合物。

此外, ^1H NMR 谱中存在 1 个糖端基质子信号 δ 4.31 (1H, d, $J = 7.5$ Hz) 和其他糖基质子信号 δ 3.20~3.90, 糖端基质子的耦合常数提示其构型为 β 构型。 ^{13}C NMR 谱显示 1 个糖端基碳信号 δ 103.4, δ 78.2、77.9、75.4、71.6、62.9 为糖环上其他连氧碳信号。结合酸水解结果, 并与文献报道的葡萄糖数据^[8]对照, 说明化合物 1 结构中含有 1 个 $\beta\text{-D}$ -葡萄糖。将化合物 1 的碳氢数据与 3- β -glucopyranosyloxy-2-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propan-1-one 对照发现, 两者核磁数据接近, 主要区别在于化合物 1 的 C-9 由连氧碳信号变为饱和烷基碳信号, 并且在氢谱中出现甲基双峰氢信号, 故推测化合物 1 的 C-9 为甲基; C-8 化

学位移向低场位移, 推测葡萄糖连在 C-8 位。

以上推测通过解析二维 NMR 图谱而证实。首先通过 HSQC 将化合物 1 的碳、氢相关信号进行归属。 ^1H - ^1H COSY 谱(图 2)中显示, $\delta_{\text{H-8}}$ 5.56 与 $\delta_{\text{H-9}}$ 1.52 有相关信号。 HMBC 谱中呈现 $\delta_{\text{H-1'}}$ 4.31 与 $\delta_{\text{C-8}}$ 76.2 有相关信号, $\delta_{\text{H-8}}$ 5.56 与 $\delta_{\text{C-1'}}$ 103.4 提示苷元 C-8 位连接葡萄糖。由于 C-8 处构型的不同, 化合物 1 存在两种可能的异构体 (*S*)-1 和 (*R*)-1。化合物 1 的绝对构型通过计算 ECD 谱确定, 对比化合物 1 的实测 CD 数据 [$\Delta\epsilon$ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): -5.64 (233 nm), +4.36 (276 nm), -2.70 (325 nm)] 和两种构型的计算 ECD 数据 [(*S*)-1: $\Delta\epsilon$ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): -1.77 (233 nm), +1.68 (276 nm), -0.61 (325 nm); (*R*)-1: $\Delta\epsilon$ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): -0.75 (233 nm), -2.53 (276 nm), +1.98 (325 nm)] 发现, 化合物 1 与 (*S*)-1 的计算 ECD 曲线更加吻合(图 3)。

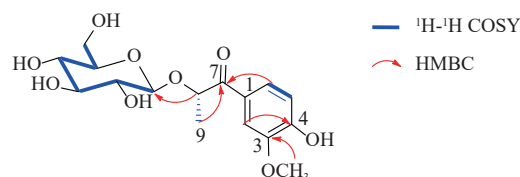


Figure 2 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC (H→C) correlations of compound 1

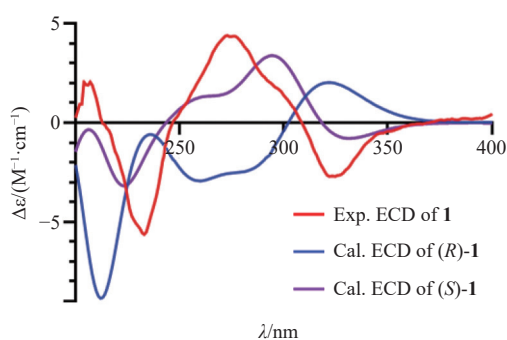


Figure 3 Experimental and calculated ECD spectra of compound 1

综合上述解析, 化合物 **1** 的结构确定为 (2*S*)-2-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙酮-2-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷, 即 (2*S*)-2-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanone-2-*O*-β-*D*-glucopyranoside, 经 SciFinder 检索为一新化合物。化合物 **1** 的 NMR 波谱数据全归属见表 1。

3.2 化合物 2

白色粉末 (甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。254 nm 下有暗斑, Molish 反应呈阳性, 香草醛-浓硫酸反应显棕色。相对分子质量为 284, 分子式 $C_{14}H_{20}O_6$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.31 (4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.22 (1H, m, H-4), 4.36 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.14 (1H, ddd, $J = 10, 8.0, 7.0$ Hz, H-8a), 3.91 (1H, dd, $J = 11.5, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.81 (1H,

ddd, $J = 9.5, 8.0, 6.5$ Hz, H-8b), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0, 2.5$ Hz, H-6'b), 3.40 (1H, m, H-3'), 3.32 (2H, m, H-4', H-5'), 3.23 (1H, dd, $J = 9.0, 8.0$ Hz, H-2'), 2.99 (2H, m, H-7)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 140.1 (C-1), 130.0 (C-2), 129.3 (C-3), 127.2 (C-4), 129.3 (C-5), 130.0 (C-6), 37.2 (C-7), 71.7 (C-8), 104.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上波谱数据与文献 [9] 对照基本一致, 故确定化合物 **2** 为苯乙醇-β-*D*-葡萄糖苷。

3.3 化合物 3

白色无定形粉末 (甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。254 nm 下有暗斑, Molish 反应呈阳性, 香草醛-浓硫酸反应显紫色。相对分子质量为 402, 分子式 $C_{18}H_{26}O_{10}$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.49 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2, H-6), 7.40 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3, H-5), 7.34 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-4), 4.98 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7a), 4.73 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7b), 4.44 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 4.42 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 4.19 (1H, dd, $J = 11.5, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.94 (1H, d, $J = 12.5, 3.5$ Hz, H-5'), 3.83 (1H, dd, $J = 11.5, 6.0$ Hz, H-6'b), 3.35~3.71 (8H, H-2', 3', 4', 2'', 3'', 4'', 5''a, 5''b)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 139.1 (C-1), 129.3 (C-2), 129.2 (C-3), 128.7 (C-4), 129.2 (C-5), 129.3 (C-6), 71.9 (C-7), 103.4 (C-1'), 74.2 (C-

Table 1 NMR data of compound 1 (CD_3OD , J in Hz)

	Position	δ_H^a	δ_C^b	1H - 1H COSY	HMBC (H→C)
Agly	1	—	128.0	—	—
	2	7.63 (d, 2.0)	112.5	—	C-1, 3, 4, 6, 7
	3	—	149.4	—	—
	4	—	154.4	—	—
	5	6.92 (d, 8.5)	116.1	H-6	C-1, 3, 4
	6	7.69 (dd, 8.5, 2.0)	125.5	H-5	C-2, 4, 7
	7	—	201.1	—	—
	8	5.56 (q, 7.0)	76.2	H-9	C-9, 1'
	9	1.52 (d, 7.0)	20.5	H-8	C-7, 8
	3-OMe	3.96 (s)	56.5	—	C-3
Glc	1'	4.31 (d, 7.5)	103.4	H-2'	C-8, 5'
	2'	3.33 ^{c)}	75.4	H-1', 3'	C-4'
	3'	3.30 ^{c)}	78.2	H-2', 4'	C-5'
	4'	3.32 ^{c)}	71.6	H-3', 5'	C-3'
	5'	3.36 ^{c)}	77.9	H-4', 6'	C-4'
	6'	3.93 (dd, 12.0, 2.0) 3.70 (dd, 12.0, 5.5)	62.9	H-5'	C-5'

^{a)} Measured at 500 MHz; ^{b)} Measured at 125 MHz; ^{c)} Overlapped signals

2'), 77.9 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.0 (C-5'), 69.5 (C-6'), 105.2 (C-1''), 72.4 (C-2''), 75.1 (C-3''), 69.4 (C-4''), 66.7 (C-5''). 以上波谱数据与文献 [10] 对照基本一致, 故确定化合物 **3** 为苜蓿醇- β -巢菜糖苷。

3.4 化合物 4

白色无定形粉末 (甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。254 nm 下有暗斑, Molish 反应呈阳性, 香草醛-浓硫酸反应显蓝紫色。相对分子质量为 402, 分子式 $C_{18}H_{26}O_{10}$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.50 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2, H-6), 7.40 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3, H-5), 7.34 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4), 4.99 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7a), 4.74 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-7b), 4.43 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.32 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.19 (1H, dd, $J = 11.5, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.94 (1H, d, $J = 11.5, 5.5$ Hz, H-5'), 3.84 (1H, dd, $J = 11.5, 6.0$ Hz, H-6'b), 3.25~3.60 (8H, H-2', 3', 4', 2'', 3'', 4'', 5'a, 5'b)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 139.1 (C-1), 129.3 (C-2), 129.2 (C-3), 128.7 (C-4), 129.2 (C-5), 129.3 (C-6), 71.6 (C-7), 103.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.9 (C-4'), 77.7 (C-5'), 69.9 (C-6'), 105.6 (C-1''), 74.9 (C-2''), 77.1 (C-3''), 71.2 (C-4''), 66.9 (C-5''). 以上波谱数据与文献 [11] 对照基本一致, 故确定化合物 **4** 为苜蓿醇- β -樱草糖苷。

3.5 化合物 5

白色粉末 (甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。254 nm 下有暗斑, Molish 反应呈阳性, 香草醛-浓硫酸反应显棕色。相对分子质量为 416, 分子式 $C_{19}H_{28}O_{10}$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.32 (4H, m, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.23 (1H, m, H-4'), 5.44 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1''), 4.41 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.16 (1H, overlapped, H-4''a), 4.14 (1H, overlapped, H-1a), 4.00 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4''b), 3.99 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 3.91 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.66 (2H, d, $J = 5.0$ Hz, H-5''), 3.53 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 3.43 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3''), 3.34 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-4''), 3.00 (2H, m, H-2)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 71.6 (C-1), 37.3 (C-2), 140.1 (C-1'), 127.2 (C-2'), 130.0 (C-3'), 129.4 (C-4'), 130.0 (C-5'), 127.2 (C-6'), 103.3 (C-1''), 77.8 (C-2''), 78.7 (C-3''), 71.7 (C-4''), 78.6 (C-5''), 62.8 (C-6''), 110.5 (C-1'''), 78.0 (C-2'''), 80.7 (C-3'''), 66.1 (C-4'''), 75.5 (C-5'''). 以上波谱数据与文献 [12] 对照基

本一致, 故确定化合物 **5** 为苜蓿醇- β -D-呋喃芹菜糖基-(1'' $\rightarrow$ 2')- β -D-葡萄糖苷。

3.6 化合物 6

白色粉末 (甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。254 nm 下有暗斑, Molish 反应呈阳性, 香草醛-浓硫酸反应显棕色。相对分子质量为 300, 分子式 $C_{14}H_{20}O_7$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.11 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, H-6), 6.74 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, H-5), 4.34 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.08 (1H, dt, $J = 9.5, 7.5$ Hz, H-8a), 3.91 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.75 (1H, m, H-8b), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz, H-6'b), 3.40 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-3'), 3.31 (2H, m, H-4', H-5'), 3.23 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-2'), 2.88 (2H, td, $J = 7.5, 2.5$ Hz, H-7)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 130.8 (C-1), 130.9 (C-2), 116.1 (C-3), 156.8 (C-4), 116.1 (C-5), 130.9 (C-6), 36.4 (C-7), 71.7 (C-8), 104.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 72.1 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。 以上波谱数据与文献 [13] 对照基本一致, 故确定化合物 **6** 为红景天苷。

3.7 化合物 7

白色粉末 (甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。254 nm 下有暗斑, Molish 反应呈阳性, 香草醛-浓硫酸反应显棕黄色。相对分子质量为 416, 分子式 $C_{19}H_{28}O_{10}$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.34 (4H, m, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.25 (1H, m, H-4'), 4.38 (1H, overlapped, H-1''), 4.38 (1H, overlapped, H-1'), 4.15 (1H, overlapped, H-8a), 4.15 (1H, overlapped, H-6a), 3.92 (2H, m, H-5''), 3.81 (1H, overlapped, H-8b), 3.81 (1H, overlapped, H-6'b), 3.22~3.68 (7H, m, H-2', 3', 4', 5', 2'', 3'', 4''), 3.01 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-7)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 140.1 (C-1), 129.3 (C-2), 130.0 (C-3), 127.2 (C-4), 130.0 (C-5), 129.3 (C-6), 37.2 (C-7), 71.8 (C-8), 104.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 72.4 (C-4'), 76.5 (C-5'), 69.5 (C-6'), 105.1 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.9 (C-3''), 71.6 (C-4''), 66.7 (C-5'')。 以上波谱数据与文献 [14] 对照基本一致, 故确定化合物 **7** 为苜蓿醇- β -樱草糖苷。

3.8 化合物 8

白色无定形粉末 (甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。254 nm 下无暗斑, Molish 反应呈阳性, 香草醛-浓硫酸反应显黄色。相对分子质量为 394,

分子式 $C_{17}H_{30}O_{10}$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 5.52 (1H, m, H-3), 5.46 (1H, m, H-4), 4.40 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1"), 4.36 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 4.17 (1H, dd, $J = 11.5, 2.5$ Hz, H-6'a), 3.92 (3H, overlapped, H-1a, H-4", H-5"a), 3.82 (1H, dd, $J = 11.5, 5.5$ Hz, H-6'b), 3.67 (1H, m, H-1b), 3.42-3.64 (6H, overlapped, H-3', 4', 5', 2", 3", 5"b), 3.27 (1H, m, H-2'), 2.46 (2H, q, $J = 7.5$ Hz, H-2), 2.15 (2H, q, $J = 7.5$ Hz, H-5), 1.04 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 70.6 (C-1), 28.8 (C-2), 125.9 (C-3), 134.5 (C-4), 21.5 (C-5), 14.6 (C-6), 104.3 (C-1'), 75.0 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.5 (C-4'), 76.8 (C-5'), 69.4 (C-6'), 105.0 (C-1"), 72.3 (C-2"), 74.1 (C-3"), 69.4 (C-4"), 66.6 (C-5")。以上波谱数据与文献 [15] 对照基本一致, 故确定化合物 **8** 为 (顺)-3-己烯醇- β -巢菜糖苷。

3.9 化合物 9

白色无定形粉末 (甲醇), 易溶于甲醇、吡啶等有机溶剂。254 nm 下无暗斑, Molish 反应呈阳性, 香草醛-浓硫酸反应显黄色。相对分子质量为 394, 分子式 $C_{17}H_{30}O_{10}$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 5.53 (1H, m, H-4), 5.47 (1H, m, H-3), 4.41 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1"), 4.35 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.16 (1H, dd, $J = 11.5, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.95 (1H, overlapped, H-5"b), 3.93 (1H, overlapped, H-1a), 3.83 (1H, dd, $J = 11.5, 5.5$ Hz, H-6'b), 3.64 (1H, m, H-1b), 3.24-3.60 (8H, overlapped, H-2', 3', 4', 5', 2", 3", 4", 5"a), 2.46 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-2), 2.16 (2H, m, H-5), 1.05 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 70.6 (C-1), 28.8 (C-2), 125.9 (C-3), 134.5 (C-4), 21.5 (C-5), 14.6 (C-6), 104.3 (C-1'), 74.8 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.1 (C-4'), 77.6 (C-5'), 69.7 (C-6'), 105.4 (C-1"), 75.0 (C-2"), 76.9 (C-3"), 71.4 (C-4"), 66.9 (C-5")。以上波谱数据与文献 [16] 对照基本一致, 故确定化合物 **9** 为 (顺)-3-己烯醇- β -樱草糖苷。

4 结果与讨论

本研究首次对小叶爬崖香中的化学成分进行了研究, 从其正丁醇萃取部位中分离获得了 9 个苷类化合物, 包括 1 个新的苯丙素苷类化合物和 8 个其他苷类化合物。其中化合物 **1** 的绝对构型通过计算电子圆二色谱 (ECD) 的方法确定。

胡椒属植物在现代已经发掘出了广泛的药理

活性。在中国、印度和拉丁美洲等地, 除了作为调料品食用, 胡椒属植物还常作为药用植物治疗发烧、消化不良、类风湿关节炎、哮喘等疾病^[17]。胡椒属植物传统的内服入药方法多为水煎煮, 如《中药大辞典》中记载胡椒入药方法: 内服, 煎汤, 0.5~1 钱。然而目前对于胡椒属植物极性部位的化学成分鲜有研究。

本研究首次研究了胡椒属植物小叶爬崖香中正丁醇部位的化学成分, 但是小叶爬崖香的药效物质基础仍不明确。有文献通过网络药理学预测化合物 **6** 可能具有潜在的抗痛风活性^[18], 这与该植物治疗风湿骨痛的传统药效相对应。为此, 后续将继续丰富小叶爬崖香中的苷类化合物, 并对小叶爬崖香中苷类化合物抗痛风活性及其作用机制进行深入研究, 进而阐明其传统药效的物质基础。

References

- [1] Editorial Board of the Flora of China. *Flora of China* (中国植物志)[M]. Beijing: Science Press, 1982, **20**(1): 45.
- [2] Wu ZY. *Xinhua Compendium of Materia Medica* (新华本草纲要)[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1988: 190.
- [3] Xiang CP. *Phytochemical Investigations on Three Ethnic Medicine and Their Biological Activities* (三种民族药的化学成分及生物活性研究)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [4] Fan DS, Zhou CY, Chen CY, *et al.* Lignans from the genus *Piper* L. and their pharmacological activities: an updated review[J]. *Fitoterapia*, 2023, **165**: 105403.
- [5] Shi YN, Shi YM, Yang L, *et al.* Lignans and aromatic glycosides from *Piper wallichii* and their antithrombotic activities[J]. *J Ethnopharmacol*, 2015, **162**: 87-96.
- [6] Wang DF, Zhou LL, Zhou HL, *et al.* Chemical composition and anti-inflammatory activity of *n*-butanol extract of *Piper sarmentosum* Roxb. in the intestinal porcine epithelial cells (IPEC-J2)[J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, **269**: 113723.
- [7] He S, Chen ML, Yang F, *et al.* Piperhancosides A-C, new lignan glycosides from the stems of *Piper hancei* Maxim[J]. *Phytochem Lett*, 2022, **50**: 45-49.
- [8] Liimatainen J, Karonen M, Sinkkonen J, *et al.* Characterization of phenolic compounds from inner bark of *Betula pendula*[J]. *Holzforchung*, 2012, **66**(2): 171-181.
- [9] Kim KH, Lee KH, Choi SU, *et al.* Terpene and phenolic constituents of *Lactuca indica* L.[J]. *Arch Pharm Res*, 2008, **31**(8): 983-988.
- [10] Al-Massarani SM, El Gamal AA, Abd El Halim MF, *et al.* New acyclic secondary metabolites from the biologically active frac-

- tion of *Albizia lebbek* flowers[J]. *Saudi Pharm J*, 2017, **25**(1): 110-119.
- [11] Kawahara E, Fujii M, Kato K, *et al.* Chemoenzymatic synthesis of naturally occurring benzyl 6-O-glycosyl-beta-D-glucopyranosides[J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, **53**(8): 1058-1061.
- [12] Murakami T, Kohno K, Ninomiya K, *et al.* Medicinal food-stuffs. XXV. Hepatoprotective principle and structures of ionone glucoside, phenethyl glycoside, and flavonol oligoglycosides from young seedpods of garden peas, *Pisum sativum* L.[J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, **49**(8): 1003-1008.
- [13] Kutluay VM, Makino T, Inoue M, *et al.* New knowledge about old drugs; a cardenolide type glycoside with cytotoxic effect and unusual secondary metabolites from *Digitalis grandiflora* Miller[J]. *Fitoterapia*, 2019, **134**: 73-80.
- [14] Saimaru H, Orihara Y. Biosynthesis of acteoside in cultured cells of *Olea europaea*[J]. *J Nat Med*, 2010, **64**(2): 139-145.
- [15] Ding Y, Liang C, Choi E, *et al.* Chemical constituents from *Artemisia iwayomogi* increase the function of osteoblastic MC3T3-E1 cells[J]. *Nat Prod Sci*, 2009, **15**(4): 192-197.
- [16] Otsuka H, Takeda Y, Yamasaki K. Xyloglucosides of benzyl and phenethyl alcohols and Z-hex-3-en-1-ol from leaves of *Alangium platanifolium* var. *trilobum*[J]. *Phytochemistry*, 1990, **29**(11): 3681-3683.
- [17] Zhang DD, Sun JJ. Research advances on application of piper plant resources[J]. *Mod Agric Sci Technol* (现代农业科技), 2016, **10**: 74-76.
- [18] Hua QQ, Liu Y, Liu CH, *et al.* Revealing synergistic mechanism of multiple components in *Stauntonia brachyanthera* Hand. -Mazz. for gout by virtual screening and system pharmacological approach[J]. *Bioorg Chem*, 2019, **91**: 103118.

· 本刊讯 ·

《中国药科大学学报》被 EBSCO 数据库收录

自 2023 年第 6 期起,《中国药科大学学报》被 EBSCO 学术数据库收录。



EBSCO 是中文核心期刊评选标准认定的 26 个重要国际数据库之一, 是世界上最大的多学科学术期刊数据库和综合性商业资源全文数据库。EBSCO 收录全球各种期刊逾 8 万种, 涵盖自然科学、社会科学、教育学、人文和艺术等几十个细分学科。全球 83.3% 的高校图书馆均将 EBSCO 列为首选的电子文献检索, 11.5 万余家机构选用其产品与服务, 每天在 EBSCO 平台上进行的检索达 1.75 亿次。

此次《中国药科大学学报》被 EBSCO 数据库正式收录, 标志着我校学术期刊在国际舞台上的影响力与知名度进一步的提升, 为我国医药科研人员提供了更广阔的国际视野下展现科研成果的平台。编辑部将持续紧跟学术前沿, 追踪国内外药学研究最新动态, 为学术传播、交流、创新与发展服务。