石南藤活性部位的化学成分研究Δ

曾　玲[1,2*],胡玉杰[1,2],李　玲[1,2],龚小见[3],周婵媛[4],范东生[1,2#](1.贵州中医药大学药学院,贵阳　550025;2.贵州中医药大学第一附属医院药学部,贵阳　550001;3.贵州师范大学贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室,贵阳　550001;4.贵阳学院化学与材料工程学院,贵阳　550005)

中图分类号　R917　　**文献标志码**　A　　**文章编号**　1001-0408(2025)21-2632-06
DOI　10.6039/j.issn.1001-0408.2025.21.03

摘　要　目的　分析石南藤活性部位的化学成分。**方法**　制备石南藤甲醇提取物的石油醚萃取部位,采用半制备液相色谱等技术进行分离与纯化,然后通过核磁共振波谱等方法对分离的化合物进行结构鉴定。**结果**　从石南藤甲醇提取物的石油醚萃取部位分离得到19个化合物,分别鉴定为3-乙酰氧基苯甲酸苄酯(**1**)、2-乙酰氧基苯甲酸苄酯(**2**)、2-甲氧基苯甲酸苄酯(**3**)、3-甲氧基苯甲酸苄酯(**4**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸苄酯(**5**)、3-羟基苯甲酸苄酯(**6**)、苯甲酸苄酯(**7**)、ganschisandrine(**8**)、lancifolin A(**9**)、(7*R*,8*R*,3′*R*)-7-acetoxy-3′,4′-dimethoxy-3,4-methylenedioxy-6′-oxo-$\Delta^{1',4',8'}$-8.3′-lignan(**10**)、(7*S*,8*R*,3′*S*)-$\Delta^{8'}$-3′,6′-dihydro-3′-methoxy-3,4-methylenedioxy-6′-oxo-8.3′,7.O.4′-lignan(**11**)、(7*R*,8*R*,3′*S*)-$\Delta^{8'}$-3′,6′-dihydro-3′-methoxy-3,4-methylenedioxy-6′-oxo-8.3′,7.O.4′-lignan(**12**)、isodihydrofutoquinol A(**13**)、licarin A(**14**)、licarin B(**15**)、2-(2′,5′-dimethoxyphenyl)-3,4-dimethyl-5-(3″,4″-dimethoxyphenyl)-tetrahydrofuran(**16**)、galgravin(**17**)、毡毛美洲茶素(**18**)、piyunin A(**19**)。**结论**　化合物**1**为新发现的苯甲酸苄酯类化合物,化合物**3**～**5**、**8**、**9**为首次从胡椒属植物中分离得到,化合物**2**、**6**、**10**～**13**、**15**～**19**为首次从石南藤中分离得到。

关键词　石南藤;胡椒属;苯甲酸苄酯衍生物;3-乙酰氧基苯甲酸苄酯

Study on the chemical constituents of the active parts of *Piper wallichii*

ZENG Ling[1,2], HU Yujie[1,2], LI Ling[1,2], GONG Xiaojian[3], ZHOU Chanyuan[4], FAN Dongsheng[1,2](1. College of Pharmacy, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China; 2. Dept. of Pharmacy, the First Affiliated Hospital of Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550001, China; 3. Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 4. College of Chemistry and Materials Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China)

ABSTRACT　OBJECTIVE To analyze the chemical constituents of the active parts of *Piper wallichii*. **METHODS** The petroleum ether-extract fraction was prepared from the methanol extract of *P. wallichii*. Separation and purification were performed using semi-preparative high-performance liquid chromatography. The structures of the compounds were identified by nuclear magnetic resonance spectroscopy. **RESULTS** Nineteen compounds were isolated from the petroleum ether-extract fraction from the methanol extract of *P. wallichii*, identified as 3-acetoxybenzyl benzoate (**1**), 2-acetoxybenzyl benzoate (**2**), 2-methoxybenzyl benzoate (**3**), 3-methoxybenzyl benzoate (**4**), 4-hydroxy-3-methoxybenzyl benzoate (**5**), 3-hydroxybenzyl benzoate(**6**), benzyl benzoate (**7**), ganschisandrine (**8**), lancifolin A (**9**), (7*R*,8*R*,3′*R*)-7-acetoxy-3′,4′-dimethoxy-3,4-methylenedioxy-6′-oxo-$\Delta^{1',4',8'}$-8.3′-lignan (**10**), (7*S*,8*R*,3′*S*)-$\Delta^{8'}$-3′,6′-dihydro-3′-methoxy-3,4-methylenedioxy-6′-oxo-8.3′,7.O.4′-lignan (**11**), (7*R*,8*R*,3′*S*)-$\Delta^{8'}$-3′,6′-dihydro-3′-methoxy-3,4-methylenedioxy-6′-oxo-8.3′,7.O.4′-lignan (**12**), isodihydrofutoquinol A (**13**), licarin A (**14**), licarin B (**15**), 2-(2′,5′-dimethoxyphenyl)-3,4-dimethyl-5-(3″,4″-dimethoxyphenyl)- tetrahydrofuran (**16**), galgravin (**17**), velutin (**18**), and piyunin A (**19**). **CONCLUSIONS** Compound **1** is a new benzyl benzoate compound. Compounds **3-5**, **8** and **9** are isolated from the *Piper* genus for the first time, while compounds **2**, **6**, **10-13** and **15-19** are isolated from *P. wallichii* for the first time.

KEYWORDS　*Piper wallichii*; *Piper* genus; benzyl benzoate derivative; 3-acetoxybenzyl benzoate

Δ **基金项目**　国家自然科学基金地区科学基金项目(No.81960787);贵州中医药大学第一附属医院中医药(民族医药)传承创新人才团队项目(No.GZYYFY2025007);李玲全国老药工传承工作室项目(No.国中医药人教函〔2025〕181号);王建科全国老药工传承工作室项目(No.国中医药人教函〔2024〕255号)

* **第一作者**　硕士研究生。研究方向:中药及民族药的基础研究与开发。E-mail:1417916272@qq.com

\# **通信作者**　主任药师,硕士生导师,博士。研究方向:中药、民族药药效物质与分子机制。E-mail:fands0508@hotmail.com

石南藤 *Piper wallichii* Miq. Hand.-Mazz为胡椒科胡椒属植物，分布于我国广西、贵州、湖北、湖南、云南、四川、甘肃等地[1]，在泰国、尼泊尔、印度、孟加拉国和印度尼西亚等国亦有分布[2]。石南藤是我国民族药“穿壁风”的基原之一，其药用部位为带叶藤茎，味辛、甘，性温，归肝、肾经，具有祛风通络、补肾壮阳、止咳平喘、活血止痛功效，可用于治疗风寒湿痹、腰膝酸痛、阳痿、痛经、跌打肿痛等[3-4]。相关研究发现，石南藤含有挥发油、酰胺生物碱、木脂素、新木脂素以及黄酮类、三萜类等成分[5]，具有抗氧化[6]、抗血小板凝聚[7]、抗菌[2]、抗肿瘤[8]等生物活性。

本课题组前期研究发现，石南藤甲醇提取物的石油醚萃取部位可显著延长秀丽隐杆线虫寿命并增强其抗应激能力，同时可减轻阿尔茨海默病模型线虫的病理表现及行为缺陷[9]。然而，石南藤甲醇提取物的石油醚萃取部位的化学成分复杂，具体是何种成分发挥上述作用尚不明确。基于此，本研究拟采用现代色谱分离技术结合核磁共振波谱鉴定方法，系统研究石南藤活性部位（即其甲醇提取物的石油醚萃取部位）的化学成分，为后续阐明其发挥神经保护作用的药效物质基础提供参考。

1 材料

1.1 主要仪器及相关组件

Bruker AVANCE NEO 600 MHz型核磁共振波谱仪购自瑞士Bruker公司；U3000-QE Focus型超高效液相色谱（配备Q-Exactive-Obitriap-MS高分辨质谱仪）购自美国Thermo Fisher Scientific公司；Cary 60型紫外-可见分光光度计购自安捷伦科技有限公司；LC3000N型半制备液相色谱仪购自北京创新通恒色谱技术有限公司；LC-10A型高效液相色谱仪购自日本Shimadzu公司；Ultimate® CX-C_{18}制备柱（20 mm×250 mm，5 μm）购自月旭科技（上海）股份有限公司；Sun Fire®C_{18}和C_8半制备柱（10 mm×250 mm，5 μm）购自美国Waters公司；ODS色谱填料购自日本YMC株式会社；硅胶层析柱（100～200目）购自青岛海洋化工厂分厂。

1.2 主要药品与试剂

石南藤药材采自贵州省遵义市赤水市，经贵州中医药大学药学院魏升华教授鉴定为胡椒科胡椒属植物石南藤 *P. wallichii* Miq. Hand.-Mazz. 的干燥带叶藤茎，其标本（No.20200520）保存于贵州中医药大学第一附属医院药学部。甲醇、乙腈（色谱级）购自天津市科密欧化学试剂有限公司；氘代甲醇、氘代氯仿购自美国CIL公司；石油醚、乙酸乙酯、甲醇（分析级）购自重庆万盛川东化工有限公司；纯水由本课题组实验室自制。

2 方法与结果

2.1 石南藤活性部位的提取与萃取

取石南藤药材35 kg，粉碎，以甲醇为溶剂（料液比为1∶10）加热回流提取3次，每次1.5 h；过滤，减压回收溶剂，即得石南藤浸膏。将上述浸膏用水分散，用石油醚进行萃取，得到石油醚部位（1 500 g）。将石油醚部位经硅胶层析柱分离，以石油醚-乙酸乙酯溶液（100∶0～0∶100，*V*/*V*）梯度洗脱，得到13个组分，即Fr.A1～Fr.A13。

2.2 石南藤活性部位化合物的分离

综合石南藤活性部位各组分的活性，本研究选择Fr.A3、Fr.A5、Fr.A7、Fr.A8、Fr.A9、Fr.A11组分进行重点分离，具体分析如下。

取Fr.A3组分44.8 g经C_8半制备柱分离，以甲醇溶液[甲醇-水（60∶40～100∶0，*V*/*V*）]梯度洗脱，得到14个组分Fr.A3-1～Fr.A3-14。取Fr.A3-3组分230 mg经半制备液相色谱仪[乙腈-水（87∶13，*V*/*V*），3 mL/min]分离纯化得到化合物**3**（1.1 mg）、化合物**4**（1.2 mg）和化合物**7**（2.1 mg）。取Fr.A3-5组分130 mg经半制备液相色谱仪[乙腈-水（87∶13，*V*/*V*），20 mL/min]分离纯化得到化合物**5**（5.5 mg）和化合物**6**（3.1 mg）。

取Fr.A5组分46.2 g经C_8半制备柱分离，以甲醇溶液[甲醇-水（50∶50～100∶0，*V*/*V*）]梯度洗脱后，得到12个组分Fr.A5-1～Fr.A5-12。取Fr.A5-3组分500 mg经半制备液相色谱仪[乙腈-水（75∶25，*V*/*V*），3 mL/min]分离得到化合物**1**（1 mg）和化合物**2**（1 mg）。取Fr.A5-4组分1 g经半制备液相色谱仪[乙腈-水（55∶45，*V*/*V*），3 mL/min]分离纯化得到化合物**8**（98 mg）和**19**（58 mg）。取Fr.A5-5组分1 g经半制备液相色谱仪[乙腈-水（80∶20，*V*/*V*），3 mL/min]分离得到化合物**13**（6.1 mg）。

取Fr.A7组分60.6 g经C_8半制备柱分离，以甲醇溶液[甲醇-水（50∶50～100∶0，*V*/*V*）]梯度洗脱，得到11个组分Fr.A7-1～Fr.A7-11。取Fr.A7-3组分198 mg经半制备液相色谱仪[乙腈-水（90∶10，*V*/*V*），3 mL/min]分离得到化合物**11**（1.0 mg）和化合物**16**（1.3 mg）。取Fr.A7-4组分300 mg经半制备液相色谱仪[乙腈-水（88∶12，*V*/*V*），3 mL/min]分离纯化得到化合物**18**（2.1 mg）。

取Fr.A8组分59.6 g经C_8半制备柱分离，以甲醇溶液[甲醇-水（50∶50～100∶0，*V*/*V*）]梯度洗脱，得到12个组分Fr.A8-1～Fr.A8-12。取Fr.A8-4组分500 mg经半制备液相色谱仪[乙腈-水（80∶20，*V*/*V*），3 mL/min]分离得到化合物**17**（2.2 mg）。取Fr.A8-5组分15 g经半制备液相色谱仪[乙腈-水（80∶20，*V*/*V*），3 mL/min]分离得到化合物**9**（29.1 mg）。

取Fr.A9组分21.9 g经C_8半制备柱分离，以甲醇溶液[甲醇-水（50∶50～100∶0，*V*/*V*）]梯度洗脱，得到12个组分Fr.A9-1～Fr.A9-12。取Fr.A9-3组分2.3 g经半制备液相色谱仪[乙腈-水（85∶15，*V*/*V*），3 mL/min]分离得到化合物**10**（37.2 mg）和化合物**15**（18.3 mg）。

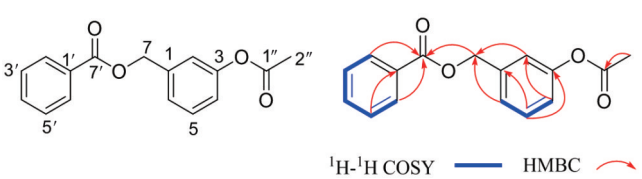
取Fr.A11组分12.5 g经C_8半制备柱分离，以甲醇溶液[甲醇-水（50∶50～100∶0，*V*/*V*）]梯度洗脱，得到7个组分Fr.A11-1～Fr.A11-7。取Fr.A11-3组分98 mg经半制备液相色谱仪[乙腈-水（85∶25，*V*/*V*），20 mL/min]分离得到化合物**14**（5.5 mg）。取Fr.A11-4组分3.5 g经半制备液相色谱仪[甲醇-水（90∶10，*V*/*V*），20 mL/min]分离得到化合物**12**（2.4 mg）。

2.3 石南藤活性部位化合物的鉴定

化合物**1**：无色油状，UV λ_{max}^{MeOH}(nm)为225(4.05)，275(3.28)，高分辨电喷雾质谱(HR-ESI-MS) *m/z* 为293.077 73[M+Na]$^+$(计算值为293.078 4)，推测化合物**1**的分子式为$C_{16}H_{14}O_4$，不饱和度为10。在化合物**1**的氢核磁共振波谱(即^{1}H-NMR谱)(600 MHz，$CDCl_3$)(见表1)中观察到以下信号：1个双取代苯环[δ_H 8.08(2H，dd，*J*=8.4、1.2 Hz，H-2，6)，7.45(2H，t，*J*=7.8 Hz，H-3，5)，7.57(1H，tt，*J*=7.2、1.2 Hz，H-4)]、1个单取代苯环[7.19(1H，t，*J*=1.8 Hz，H-2′)，7.08(1H，dd，*J*=8.4、1.2 Hz，H-4′)，7.40(1H，t，*J*=7.8 Hz，H-5′)，7.32(1H，dd，*J*=7.8 Hz，H-6′)]、1个亚甲基氢信号δ_H 5.37(2H，s，H-7′)和1个甲基氢信号2.31(3H，s，H-2″)。碳13核磁共振波谱(即^{13}C-NMR谱)、DEPT135谱和DEPT90谱结合异核单量子相干谱(HSQC)提示该化合物具有2个羰基碳信号(δ_C 166.3、169.4)、12个芳香碳信号(δ_C 150.8、137.8、133.1、129.9、129.7×2、129.6、128.4×2、125.5×2、121.2)、1个氧亚甲基信号(δ_C 66.0)和1个甲基信号(δ_C 21.1)。该化合物的核磁数据与已知化合物2-乙酰氧基苯甲酸苄酯[10]进行比较，发现其C-2化学位移向高场移动且为叔碳(δ_C 121.2)，而C-3化学位移向低场移动且为季碳(δ_C 150.8)，其余基本一致，结合HR-ESI-MS数据，推测化合物**1**的C-3位被乙酰基取代。通过^{1}H-^{1}H关联性磁振频谱(COSY)观察得到C-5′与C-6′和C-4′相连、C-5与C-6和C-4相连、C-3与C-2和C-4相连，然后根据异核多键相关谱(HMBC)的H-2′/C-7′、H-6′/C-7′、H-2/C-7和C-6、H-5/C-1等关键信号确定该化合物的结构(见图1)。基于上述分析及Sci-Finder数据库(https://scifinder-n.cas.org/)检索，确定化合物**1**为新化合物，因此本课题组将其命名为3-乙酰氧基苯甲酸苄酯。

表1 化合物1的^{1}H-NMR谱和^{13}C-NMR谱数据

碳位	δ_H/ppm	δ_C/ppm	碳位	δ_H/ppm	δ_C/ppm
1		137.8	2′	8.08(1H，dd，*J*=8.4、1.2 Hz)	129.7
2	7.19(1H，t，*J*=1.8 Hz)	121.2	3′	7.45(1H，t，*J*=7.8 Hz)	128.4
3		150.8	4′	7.57(1H，tt，*J*=7.2、1.2 Hz)	133.1
4	7.08(1H，dd，*J*=8.4、1.8 Hz)	121.5	5′	7.45(1H，t，*J*=7.8 Hz)	128.4
5	7.40(1H，t，*J*=7.8 Hz)	129.6	6′	8.08(1H，dd，*J*=8.4、1.2 Hz)	129.7
6	7.32(1H，dd，*J*=7.8 Hz)	125.5	7′		166.3
7	5.37(2H，s)	66.0	1″		169.4
1′		129.9	2″	2.31(3H，s)	21.1



A. 化合物**1**的化学结构式　B. 化合物**1**的^{1}H-^{1}H COSY和HMBC相关信号

图1 化合物1的结构式及其相关信号

化合物**2**：无色油状，分子式为$C_{16}H_{14}O_4$，分子量为270.09。^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$) δ：8.04(2H，d，*J*=8.4 Hz，H-2，6)，7.56(1H，t，*J*=7.2 Hz，H-4)，7.53(1H，dd，*J*=7.8、1.2 Hz，H-3′)，7.44(2H，t，*J*=7.8 Hz，H-3，5)，7.40(1H，td，*J*=7.8、1.8 Hz，H-5′)，7.29(1H，td，*J*=7.8、0.6 Hz，H-4′)，7.14(1H，d，*J*=7.8 Hz，H-6′)，5.33(2H，s，H-7′)，2.28(3H，s，H-2″)。^{13}C-NMR(150 MHz，$CDCl_3$) δ：169.4(C-1″)，166.3(C-7)，149.3(C-2′)，133.1(C-4)，130.3(C-1)，129.9(C-1′)，129.7(C-2，6，4′)，128.4(C-3，5)，128.1(C-6′)，126.3(C-3′)，122.8(C-5′)，62.1(C-7′)，20.9(C-2″)。以上波谱数据与文献报道数据[10]基本一致，故鉴定化合物**2**为2-乙酰氧基苯甲酸苄酯。

化合物**3**：无色油状，分子式为$C_{15}H_{14}O_3$，分子量为242.09。^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$) δ：8.08(2H，d，*J*=8.4 Hz，H-2，6)，7.55(1H，t，*J*=7.8 Hz，H-4)，7.43(3H，t，*J*=7.8 Hz，H-3，5，6′)，7.32(1H，m，H-4′)，6.97(1H，t，*J*=7.8 Hz，H-5′)，6.91(1H，d，*J*=8.4 Hz，H-3′)，5.42(2H，s，H-7′)，3.86(3H，s，2′-OCH_3)。^{13}C-NMR(150 MHz，$CDCl_3$) δ：166.7(C-7)，157.7(C-2′)，133.0(C-4)，130.6(C-1)，129.9(C-3)，129.9(C-5)，129.9(C-4′)，129.7(C-2)，129.6(C-6)，128.5(C-6′)，124.6(C-1′)，120.6(C-5′)，110.7(C-3′)，62.4(C-7′)，55.6(2′-OCH_3)。以上波谱数据与文献报道数据[11]基本一致，故鉴定化合物**3**为2-甲氧基苯甲酸苄酯。

化合物**4**：无色油状，分子式为$C_{15}H_{14}O_3$，分子量为242.09。^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$) δ：8.08(2H，d，*J*=7.2 Hz，H-2，6)，7.56(1H，t，*J*=7.2 Hz，H-4)，7.44(2H，t，*J*=7.8 Hz，H-3，5)，7.31(1H，t，*J*=8.4 Hz，H-5′)，7.03(1H，d，*J*=7.8 Hz，H-6′)，6.99(1H，s，H-2′)，6.89(1H，dd，*J*=8.4、6.4 Hz，H-4′)，5.34(2H，s，H-7′)，3.83(3H，s，3′-OCH_3)。^{13}C-NMR(150 MHz，$CDCl_3$) δ：166.6(C-7)，160.0(C-3′)，137.8(C-1′)，133.2(C-4)，130.3(C-1)，129.9(C-2，6，5′)，128.6(C-3，5)，120.5(C-6′)，113.8(C-2′，4′)，66.7(C-7′)，55.5(3′-OCH_3)。以上波谱数据与文献报道数据[12]基本一致，故鉴定化合物**4**为3-甲氧基苯甲酸苄酯。

化合物**5**：无色油状，分子式为$C_{15}H_{14}O_4$，分子量为258.09。^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$) δ：7.67(1H，d，*J*=7.2 Hz，H-5′)，7.53(1H，s，H-2′)，7.42(1H，dd，*J*=7.2、1.2 Hz，H-6′)，7.33(2H，m，H-3，5)，7.04(1H，dd，*J*=8.4、1.8 Hz，H-2)，6.98(1H，t，*J*=7.2 Hz，H-4)，6.92(1H，d，*J*=8.4 Hz，H-6)，5.41(2H，s，H-7′)，3.86(3H，s，3′-OCH_3)。^{13}C-NMR(150 MHz，$CDCl_3$) δ：166.2(C-7)，157.6(C-4′)，155.5(C-3′)，131.9(C-1′)，129.7(C-3)，129.6(C-5)，129.5(C-6′)，124.3(C-1)，122.3(C-5′)，120.5(C-4)，120.0(C-2)，116.3(C-2′)，110.5(C-6)，62.3(C-7′)，55.5(3′-OCH_3)。以上波谱数据与文献报道的数据[13]基本一致，故鉴定化合物**5**为4-羟基-3-甲氧基苯甲酸苄酯。

化合物**6**：无色油状，分子式为$C_{14}H_{12}O_3$，分子量为228.08。^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$) δ：8.08(2H，d，*J*=

7.2 Hz，H-2，6），7.57（1H，t，J=7.8 Hz，H-4），7.44（2H，t，J=7.8 Hz，H-3，5），7.26（1H，t，J=7.8 Hz，H-5′），7.01（1H，d，J=7.8 Hz，H-6′），6.93（1H，s，H-2′），6.81（1H，dd，J=8.1、2.4 Hz，H-4′），5.32（2H，s，H-7′）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：166.5（C-7），155.8（C-3′），137.9（C-1′），133.1（C-4），130.0（C-1），129.9（C-5′），129.7（C-2，6），128.4（C-3，5），120.4（C-6′），115.2（C-2′），114.9（C-4′），66.3（C-7′）。以上波谱数据与文献报道的数据[10]基本一致，故鉴定化合物**6**为3-羟基苯甲酸苄酯。

化合物**7**：无色油状，分子式为$C_{14}H_{12}O_2$，分子量为212.08。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：8.08（2H，dd，J=7.8、1.2 Hz，H-2，6），7.56（1H，t，J=7.2 Hz，H-4），7.45（2H，m，H-3，5），7.43（2H，d，J=7.8 Hz，H-2′，6′），7.36（2H，t，J=7.8 Hz，H-3′，5′），7.34（1H，t，J=7.2 Hz，H-4′），5.37（2H，s，H-7′）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：166.5（C-7），136.1（C-1′），133.0（C-4），130.2（C-1），129.7（C-2，6），128.6（C-3′，5′），128.4（C-3，5），128.3（C-2′，6′），128.2（C-4′），66.7（C-7′）。以上波谱数据与文献报道的数据[14]基本一致，故鉴定化合物**7**为苯甲酸苄酯。

化合物**8**：无色油状，分子式$C_{22}H_{28}O_5$，分子量为372.19。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：6.86～6.97（6H，m，H-2′，5′，6′，2″，5″，6″），5.48（1H，d，J=4.2 Hz，H-2），4.67（1H，d，J=9.0 Hz，H-5），2.45（2H，m，H-3，4），3.92（12H，s，3′，3″，4′，4″-OCH_3），1.01（3H，d，J=6.0 Hz，3-CH_3），0.62（3H，d，J=6.6 Hz，4-CH_3）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：149.1（C-3′），148.7（C-3″），148.5（C-4′），147.8（C-4″），135.7（C-1′），133.2（C-1″），118.5（C-5″），118.0（C-5′），110.9（C-2′），110.8（C-2″），109.3（C-6′），109.0（C-6″），85.7（C-5），84.8（C-2），47.5（C-4），43.4（C-3），55.8（3′，3″，4′，4″-OCH_3），11.8（3-CH_3），9.5（4-CH_3）。以上波谱数据与文献报道的数据[15]基本一致，故鉴定化合物**8**为ganschisandrine。

化合物**9**：无色油状，分子式为$C_{21}H_{26}O_5$，分子量为358.13。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：6.82（1H，d，J=8.4 Hz，H-5），6.69（1H，d，J=1.2 Hz，H-2），6.66（1H，dd，J=8.4、1.2 Hz，H-6），6.34（1H，s，H-2′），5.90（1H，m，H-8′），5.74（1H，s，H-5′），5.14（2H，m，H-9′），3.36（1H，dd，J=12.6、1.8 Hz，H-7b），3.16（2H，d，J=0.6 Hz，H-7′），2.27（1H，m，H-8），2.01（1H，d，J=12.0 Hz，H-7a），0.58（3H，d，J=6.6 Hz，H-9），3.88（3H，s，4′-OCH_3），3.77（3H，s，3-OCH_3），3.17（3H，s，3′-OCH_3）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：186.5（C-6′），173.3（C-4′），146.4（C-4），143.9（C-3），141.5（C-1′），138.8（C-2′），135.2（C-8′），132.8（C-1），122.2（C-6），117.1（C-9′），114.1（C-5），111.6（C-2），105.4（C-5′），80.4（C-3′），43.5（C-8），36.8（C-7），33.1（C-7′），13.6（C-9），56.0（3′-OCH_3），56.0（4′-OCH_3），52.8（3-OCH_3）。以上波谱数据与文献报道的数据[16]基本一致，故鉴定化合物**9**为lancifolin A。

化合物**10**：无色油状，分子式为$C_{23}H_{26}O_7$，分子量为414.17。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：6.75（3H，m，H-2，5，6），6.38（1H，s，H-7），6.20（1H，t，J=1.8 Hz，H-2′），5.93（2H，s，OCH_2O），5.87（1H，m，H-8′），5.73（1H，s，H-5′），5.14（1H，m，H-9′b），5.12（1H，t，J=1.2 Hz，H-9′a），3.74（3H，s，4′-OCH_3），3.16（3H，s，3′-OCH_3），3.11（2H，m，H-7′），2.38（1H，dd，J=7.2、1.2 Hz，H-8），2.12（3H，s，7-OAc），0.70（3H，d，J=7.2 Hz，H-9）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：186.4（C-6′），172.5（C-4′），169.7（7-OAc），147.7（C-3），146.8（C-4），140.6（C-1′），139.1（C-8′），135.0（C-2′），130.9（C-1），118.7（C-6），117.2（C-9′），108.2（C-5），106.3（C-2），105.6（C-5′），101.1（OCH_2O），79.7（C-3′），72.3（C-7），56.0（4′-OCH_3），52.8（3′-OCH_3），47.7（C-8），33.0（C-7′），21.4（7-OAc），7.7（C-9）。以上波谱数据与文献报道的数据[17]基本一致，故鉴定化合物**10**为（7R，8R，3′R）-7-acetoxy-3′，4′-dimethoxy-3，4-methylenedioxy-6′-oxo-$\Delta^{1',4',8'}$-8.3′-lignan。

化合物**11**：无色油状，分子式为$C_{20}H_{20}O_5$，分子量为340.13。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：6.91（1H，s，H-2），6.79（2H，d，J=0.6 Hz，H-5，6），6.19（1H，t，J=1.2 Hz，H-2′），5.96（2H，dt，J=3.0、1.8 Hz，OCH_2O），5.87（1H，s，H-5′），5.84（1H，m，H-8′），5.18（1H，s，H-7），5.12（1H，m，H-9′b），5.09（1H，s，H-9′a），3.13（2H，m，H-7′），3.02（3H，s，3′-OCH_3），2.64（1H，m，H-8），1.01（3H，d，J=7.8 Hz，H-9）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：187.6（C-6′），173.4（C-4′），148.0（C-4），147.4（C-3），143.0（C-1′），135.4（C-8′），134.5（C-1），132.2（C-2′），121.8（C-6），117.3（C-9′），108.2（C-5），106.5（C-2），104.9（C-5′），101.39（OCH_2O），94.7（C-7），81.3（C-3′），50.7（3′-OCH_3），47.3（C-8），33.6（C-7′），16.4（C-9）。以上波谱数据与文献报道的数据[18]基本一致，故鉴定化合物**11**为（7S，8R，3′S）-$\Delta^{8'}$-3′，6′-dihydro-3′-methoxy-3，4-methylenedioxy-6′-oxo-8.3′，7.O.4′-lignan。

化合物**12**：无色油状，分子式为$C_{20}H_{20}O_5$，分子量为340.13。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：6.81（1H，d，J=7.8 Hz，H-6），6.72（2H，d，J=9.0 Hz，H-2，5），6.25（1H，t，J=1.2 Hz，H-2′），6.06（1H，d，J=4.5 Hz，H-7），5.97（2H，s，OCH_2O），5.90（1H，s，H-5′），5.86（1H，m，H-8′），5.12（1H，m，H-9′a），5.10（1H，t，J=1.2 Hz，H-9′b），3.16（3H，s，3′-OCH_3），3.13（2H，m，H-7′），2.66（1H，dd，J=7.8、4.2 Hz，H-8），0.49（3H，d，J=7.2 Hz，H-9）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：187.3（C-6′），172.9（C-4′），147.9（C-4），147.3（C-3），143.4（C-1′），135.1（C-8′），132.1（C-2′），130.4（C-1），119.0（C-6），117.2（C-9′），108.3（C-5），106.3（C-2），104.2（C-5′），101.2（OCH_2O），88.0（C-7），82.2（C-3′），51.4（3′-OCH_3），47.3（C-8），33.4（C-7′），9.8（C-9）。以上波谱数据与文献报道的数据[18]基本一致，故鉴定化合物**12**为（7R，8R，3′S）-$\Delta^{8'}$-3′，6′-dihydro-3′-methoxy-3，4-methylenedioxy-6′-oxo-8.3′，7.O.4′-lignan。

化合物**13**：无色油状，分子式为$C_{21}H_{24}O_5$，分子量为340.13。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：6.68（1H，d，J=7.8 Hz，H-5），6.53（1H，d，J=1.2 Hz，H-2），6.48（1H，dd，J=7.8、1.2 Hz，H-6），6.34（1H，t，J=1.2 Hz，H-2′），5.91（2H，s，OCH_2O），5.88（1H，m，H-8′），5.73（1H，s，H-5′），5.12（1H，m，H-9′a），5.14（1H，d，J=0.6 Hz，H-9′b），3.15（2H，dd，J=5.4、1.2 Hz，H-7′），2.56（1H，dd，J=13.8、2.4 Hz，H-7a），2.37（1H，m，H-8），1.95（1H，dd，J=13.8、10.8 Hz，H-7b），0.94（3H，d，J=7.2 Hz，H-9），3.11（3H，s，3′-OCH_3），3.77（3H，s，4′-OCH_3）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：186.5（C-6′），173.1（C-4′），147.5（C-3），145.7（C-4），141.1（C-1′），139.1（C-2′），135.2（C-8′），134.0（C-1），121.8（C-6），117.1（C-9′），109.2（C-5），108.0（C-2），105.8（C-5′），100.8（OCH_2O），79.7（C-3′），42.7（C-8），37.4（C-7），33.0（C-7′），13.6（C-9），55.9（4′-OCH_3），52.4（3′-OCH_3）。以上波谱数据与文献报道的数据[19]基本一致，故鉴定化合物**13**为isodihydrofutoquinol A。

化合物**14**：无色油状，分子式为$C_{20}H_{22}O_4$，分子量为326.15。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：6.98（1H，d，J=1.2 Hz，H-2），6.90（1H，dd，J=8.4、1.2 Hz，H-6），6.89（1H，d，J=8.4 Hz，H-5），6.79（1H，s，H-2′），6.76（1H，s，H-6′），6.36（1H，dd，J=15.6、1.2 Hz，H-7′），6.11（1H，dd，J=15.6、6.6 Hz，H-8′），5.10（1H，d，J=9.6 Hz，H-7），3.45（1H，dq，J=9.6、7.2 Hz，H-8），1.87（3H，dd，J=6.6、1.8 Hz，H-9′），1.38（3H，d，J=6.6 Hz，H-9），3.88（3H，s，3-OCH_3），3.89（3H，s，3′-OCH_3）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：146.8（C-3），146.7（C-4′），146.0（C-4），144.3（C-3′），133.5（C-5′），132.4（C-1），132.3（C-1′），131.1（C-7′），123.7（C-8′），120.2（C-6），114.2（C-5），113.5（C-6′），109.4（C-2′），109.1（C-2），94.0（C-7），45.8（C-8），18.6（C-9′），17.7（C-9），56.2（3-OCH_3），56.1（3′-OCH_3）。以上波谱数据与文献报道的数据[20]基本一致，故鉴定化合物**14**为licarin A。

化合物**15**：无色油状，分子式为$C_{20}H_{20}O_4$，分子量为324.14。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：6.93（1H，d，J=1.8 Hz，H-2），6.88（1H，dd，J=7.8、1.8 Hz，H-6），6.78（2H，m，H-5，2′），6.76（1H，s，H-6′），6.36（1H，dd，J=17.4、1.2 Hz，H-7′），6.10（1H，m，H-8′），5.96（2H，s，OCH_2O），5.09（1H，d，J=8.9 Hz，H-7），3.41（1H，m，H-8），1.87（3H，dd，J=6.6、1.2 Hz，H-9′），1.38（3H，d，J=7.2 Hz，H-9），3.89（3H，s，3-OCH_3）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：148.1（C-3），147.8（C-3′），146.7（C-4），144.3（C-4′），134.5（C-5），133.3（C-1），132.4（C-1′），131.1（C-7′），123.7（C-8′），120.4（C-6），113.5（C-6′），109.5（C-5′），108.3（C-2），107.0（C-2′），101.3（OCH_2O），93.6（C-7），46.0（C-8），18.6（C-9′），18.1（C-9），56.1（3-OCH_3）。以上波谱数据与文献报道的数据[20]基本一致，故鉴定化合物**15**为licarin B。

化合物**16**：无色油状，分子式为$C_{22}H_{28}O_5$，分子量为372.19。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：6.97（1H，d，J=1.8 Hz，H-2″），6.91（2H，dd，J=8.4、1.8 Hz，H-6′），6.87（1H，dd，J=8.4、1.8 Hz，H-4′），6.85（2H，d，J=8.4 Hz，H-3′），5.48（1H，d，J=4.2 Hz，H-2），4.67（1H，d，J=9.0 Hz，H-5），3.91（3H，s，2′-OCH_3），3.89（3H，s，5′-OCH_3），3.88（6H，s，3″-OCH_3，4″-OCH_3），2.46（2H，m，H-3，4），1.01（3H，d，J=6.0 Hz，3-CH_3），0.62（3H，d，J=6.6 Hz，4-CH_3）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：149.1（C-5′），148.7（C-2′），148.5（C-5″），147.8（C-4″），135.7（C-1′），133.3（C-1″），118.5（C-5″），118.1（C-4′），110.9（C-6″），110.8（C-3′），109.4（C-6′），109.1（C-2″），85.7（C-5），84.8（C-2），56.0（2′-OCH_3），55.9（5′-OCH_3），55.9（3″-OCH_3），55.8（4″-OCH_3），47.6（C-4），43.5（C-3），11.9（3-CH_3），9.5（4-CH_3）。以上波谱数据与文献报道的数据[21]基本一致，故鉴定化合物**16**为2-（2′，5′-dimethoxyphenyl）-3，4-dimethyl-5-（3″，4″-dimethoxyphenyl）-tetrahydrofuran。

化合物**17**：无色油状，分子式为$C_{22}H_{28}O_5$，分子量为372.19。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：7.00（2H，d，J=1.8 Hz，H-2′，2″），6.98（2H，dd，J=8.4、1.8 Hz，H-6′，6″），6.86（2H，d，J=8.4 Hz，H-5′，5″），4.53（2H，d，J=6.0 Hz，H-2，5），3.89（6H，s，4，4″-OCH_3），3.88（6H，s，3′，3″-OCH_3），2.34（2H，m，H-3，4），1.05（3H，d，J=6.6 Hz，3，4-CH_3）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：149.1（C-3′，3″），148.6（C-4′，4″），135.0（C-1′，1″），118.8（C-6′，6″），111.1（C-5′，5″），109.9（C-2′，2″），87.4（C-2，5），56.1（4′，4″-OCH_3），56.0（3′，3″-OCH_3），44.5（C-3，4），13.1（3，4-CH_3）。以上波谱数据与文献报道的数据[22]基本一致，故鉴定化合物**17**为galgravin。

化合物**18**：无色油状，分子式为$C_{17}H_{14}O_6$，分子量为314.08。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：7.49（1H，dd，J=8.4、1.8 Hz，H-6′），7.34（1H，d，J=1.8 Hz，H-2′），7.04（1H，d，J=8.4 Hz，H-5′），6.62（1H，s，H-3），6.49（1H，d，J=2.4 Hz，H-8），6.38（1H，d，J=2.4 Hz，H-6），4.01（3H，s，3′-OCH_3），3.88（3H，s，7-OCH_3）。^{13}C-NMR（150 MHz，$CDCl_3$）δ：182.4（C-4），165.5（C-7），164.1（C-2），162.2（C-5），157.7（C-9），149.2（C-4′），146.9（C-3′），123.4（C-1′），120.8（C-6′），115.0（C-5′），108.3（C-2′），105.6（C-10），104.6（C-3），98.1（C-6），92.7（C-8），56.2（3′-OCH_3），55.8（7-OCH_3）。以上波谱数据与文献报道的数据[23]基本一致，故鉴定化合物**18**为毡毛美洲茶素。

化合物**19**：无色油状，分子式为$C_{15}H_{24}O_2$，分子量为236.18。^{1}H-NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ：5.47（1H，dd，J=2.4、1.8 Hz，H-2），2.52（1H，d，J=16.8 Hz，H-3a），2.35（1H，d，J=10.8 Hz，H-5），2.25（1H，dd，J=16.8、3.0 Hz，H-3b），1.86（1H，dd，J=12.6、6.0 Hz，H-9b），1.71（1H，m，H-8a），1.50（2H，m，H-8b，9a），1.46（3H，s，H-14），1.37（3H，s，H-15），1.12（3H，s，H-13），1.02（3H，s，H-12），0.52

(1H, td, J=10.2、4.8 Hz, H-7), 0.22(1H, t, J=10.2 Hz, H-6)。^{13}C-NMR(150 MHz, $CDCl_3$) δ: 152.8(C-1), 120.2(C-2), 81.9(C-4), 70.9(C-10), 52.6(C-5), 45.3(C-3), 41.9(C-9), 29.5(C-14), 28.5(C-12), 27.7(C-6, 7), 23.3(C-15), 20.0(C-11), 19.0(C-8), 16.1(C-13)。以上波谱数据与文献报道的数据[24]基本一致,故鉴定化合物**19**为piyunin A。

3 讨论

本研究从石南藤甲醇提取物的石油醚萃取部位分离得到19个化合物,包括7个苯甲酸苄酯类(化合物**1**～**7**)和10个木脂素类(化合物**8**～**17**)、1个黄酮类(化合物**18**)和1个倍半萜类(化合物**19**)化合物,其中化合物**1**为新化合物(为苯甲酸苄酯衍生物),化合物**3**～**5**、**8**和**9**为首次从胡椒属植物中分离得到,化合物**2**、**6**、**10**～**13**、**15**～**19**为首次从石南藤中分离得到。综上所述,本研究分析了石南藤甲醇提取物的石油醚萃取部位的化学成分,并从中新发现了1种苯甲酸苄酯类化合物(3-乙酰氧基苯甲酸苄酯),这为揭示石南藤的潜在药效物质基础提供了科学依据。

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:第三十一卷[M]. 北京:科学出版社,1982:50-51.

[2] NONGMAI C, KANOKMEDHAKUL K, PROMGOOL T, et al. Chemical constituents and antibacterial activity from the stems and leaves of *Piper wallichii*[J]. J Asian Nat Prod Res, 2022, 24(4): 344-352.

[3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[M]. 2020年版. 北京:中国医药科技出版社,2020:556.

[4] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材民族药材质量标准:第二册[M]. 2019年版. 北京:中国医药科技出版社,2022:56-57.

[5] 马江雄,李玲,龚小见,等. 石南藤化学成分、药理活性和质量控制研究进展[J]. 中国民族民间医药,2024,33(4):58-66.

[6] WANG P P, ZHAO G W, XIA W, et al. A new flavonol C-glycoside and a rare bioactive lignanamide from *Piper wallichii* Miq. Hand.-Mazz[J]. Chin J Nat Med, 2014, 12(5): 377-381.

[7] SHI Y N, SHI Y M, YANG L, et al. Lignans and aromatic glycosides from *Piper wallichii* and their antithrombotic activities[J]. J Ethnopharmacol, 2015, 162: 87-96.

[8] LYU M, QIU J G, ZHANG W J, et al. Wallichinine reverses ABCB1-mediated cancer multidrug resistance[J]. Am J Transl Res, 2016, 8(7): 2969-2980.

[9] ZHU F D, CHEN X, YU L, et al. Targeting autophagy to discover the *Piper wallichii* petroleum ether fraction exhibiting antiaging and anti-Alzheimer's disease effects in *Caenorhabditis elegans*[J]. Phytomedicine, 2023, 117: 154916.

[10] ZHANG L J. Chemical constituents from the twigs and leaves of *Caesalpinia enneaphylla*[J]. J Chin Pharm Sci, 2018, 27(12): 864-870.

[11] VAN KIEM P, VAN MINH C, HUONG H T, et al. Phenolic constituents with inhibitory activity against NFAT transcription from *Desmos chinensis*[J]. Arch Pharmacal Res, 2005, 28(12): 1345-1349.

[12] OHNO O, YE M, KOYAMA T, et al. Inhibitory effects of benzyl benzoate and its derivatives on angiotensin Ⅱ-induced hypertension[J]. Bioorg Med Chem, 2008, 16(16): 7843-7852.

[13] RAM R N, SONI V K, GUPTA D K. Organocatalytic selective benzoylation of alcohols with trichloromethyl phenyl ketone: inverse selectivity in benzoylation of alcohols containing phenol or aromatic amine functionality[J]. Tetrahedron, 2012, 68(44): 9068-9075.

[14] NKUNYA M H H. 7-methuljuglone, diuvaretin, and benzyl benzoates from the root bark of *Uvaria kirkii*[J]. J Nat Prod, 1985, 48(6): 999-1000.

[15] YUE J M, CHEN Y Z, HUA S M, et al. Ganschisandrine, a lignan from *Schisandra sphenanthera*[J]. Phytochemistry, 1989, 28(6): 1774-1776.

[16] DIAZ P S P, YOSHIDA M, GOTTLIEB O R. Neolignans from *Aniba lancifolia*[J]. Phytochemistry, 1980, 19(2): 285-288.

[17] PRASAD A K, TYAGI O D, WENGEL J, et al. Lignans and neolignans from stems and fruits of *Piper wightii*[J]. Tetrahedron, 1994, 50(7): 2231-2240.

[18] TYAGI O D, WENGEL J, PRASAD A K, et al. Benzofuranoid neolignans from *Piper wightii* Miq[J]. Acta Chem Scand, 1994, 48: 1007-1011.

[19] TYAGI O D, JENSEN S, BOLL P M, et al. Lignans and neolignans from *Piper schmidtii*[J]. Phytochemistry, 1993, 32(2): 445-448.

[20] QU W, XUE J, WU F H, et al. Lignans from *Saururus chinensis* with antiplatelet aggregation and neuroprotective activities[J]. Chem Nat Compd, 2014, 50(5): 814-818.

[21] LÓPEZ H, VALERA A, TRUJILLO J. Lignans from *Ocotea foetens*[J]. J Nat Prod, 1995, 58(5): 782-785.

[22] YANG S Y, JIANG G H, WANG C X, et al. Compounds from the leaves and stems of *Machilus tenuipilis*[J]. Chem Nat Compd, 2023, 59(2): 406-409.

[23] AI D T T, NGAN T B, HIEN N T, et al. Chemical constituents and cytotoxic activities of stem bark of *Dialium cochinchinense*[J]. Chem Nat Compd, 2021, 57(2): 360-363.

[24] CHEN Y X, YOU Y X, RAO L, et al. Neolignans and sesquiterpenoid from *Piper yunnanense*[J]. Chem Biodivers, 2021, 18(9): e2100458.

(收稿日期:2025-07-02　修回日期:2025-10-09)

(编辑:唐晓莲)