# 槟榔的化学成分

## 牟肖男, 杨文强, 王文婧, 刘 国, 张晓琦, 叶文才

(暨南大学 药学院 中药药效物质基础及创新药物研究 广东省高校重点实验室,广东 广州 510632)

[摘 要] 应用硅胶柱、ODS 柱、Sephadex LH-20 柱等色谱方法对槟榔种子的体积分数 95% 乙醇提取物石油醚及乙酸乙酯萃取部位进行分离纯化 根据理化性质与波谱数据鉴定化合物的结构 ,分别为: 表儿茶素 (1) 原花青素 B1 (2) 原花青素 B2 (3) 原花青素 B7 (4) ,epicatechin-( $4\beta\rightarrow 8$ ) -epicatechin-( $4\beta\rightarrow 8$ ) -catechin (5) ,epicatechin-( $4\beta\rightarrow 6$ ) -epicatechin-( $4\beta\rightarrow 8$ ) -catechin (6) ,金色酰胺醇酯 (7) ,aurantiamide (8) ,neoechinulin A (9) ,echinulin (10) . 其中 化合物  $6\sim 10$  为首次从该植物中分离得到. 对分离得到的聚合鞣质类化合物  $1\sim 6$  进行了初步的体外抗病毒活性测试.

[关键词] 槟榔; 化学成分; 原花青素

「中图分类号 R284.1; 0629.5 「文献标志码 A 「文章编号 1000-9965(2014)01-0056-05

#### Chemical constituents from the fruits of Areca catechu

MU Xiaonan , YANG Wenqiang , WANG Wenjing , LIU Guo , ZHANG Xiaoqi , YE Wencai (Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of TCM and New Drugs Research , College of Pharmacy , Jinan University , Guangzhou 510632 , China)

[Abstract] The chemical constituents of 95 % ethanolic extract of the fruits of Areca catechu were separated and purified by silica gel , ODS and Sephadex LH-20 column chromatographies. Their structures were determined by chemical and spectroscopic methods. Ten compounds were identified as ( – ) -epcatechin (1) , procyanidin B1 (2) , procyanidin B2 (3) , proanthocyanidin B7 (4) , epicatechin-(4 $\beta$ -8) -epicatechin-(4 $\beta$ -8) -catechin (5) , epicatechin-(4 $\beta$ -6) -epicatechin-(4 $\beta$ -8) -catechin (6) , aurantiamide acetate (7) , aurantiamide (8) , neoechinulin A (9) , echinulin (10) , respectively. Compounds 6 ~ 10 were isolated from this plant for the first time. The antiviral activities of compounds 6 ~ 10 were e-valuated.

[Key words] Areca catechu L.; chemical constituents; Procyanidins

槟榔为棕榈科植物槟榔(Areca catechu L.)的干燥成熟种子.原产马来西亚 在我国主要分布在广东、福建、云南、台湾等地<sup>[1]</sup>. 其味辛、苦,性温,归胃、大肠经,具有消积杀虫、行水降气等功效,是常用的驱虫消积的药物,主治人体肠道寄生虫、食积腹

痛、水肿胀满等<sup>[3]</sup>. 槟榔果实中含有槟榔碱、鞣质和油脂等多种化学成分<sup>[3]</sup>. 但是目前对槟榔化学成分的研究大部分集中在槟榔碱方面,对其他类成分研究报道的较少,因此为更好地开发利用槟榔资源寻找其中的生理活性物质,本课题组在对岭南道地药

[收稿日期] 2013-07-02

[基金项目] 国家科技支撑计划项目(2013BAII1B05);港澳台科技合作专项项目(2013DFM30080);广东省自然科学基金项目(S2012040007825); 广东省高校国际科技合作创新平台项目(gjhz1003)

[作者简介] 牟肖男(1988 –) , 女 , 研究方向: 中药及天然药物活性成分 通信作者: 张晓琦 , 男 , 教授 , 博士生导师 , E-mail: xqzhang7401@ aliyun. com

材的化学成分及质量标准的研究过程中<sup>[4-5]</sup>,对槟榔果实的体积分数 95% 乙醇提取物,石油醚和乙酸乙酯萃取部位进行了化学成分研究,从中分离并鉴定了 10 个化合物.

### 1 仪器与材料

Bruker AV-400/600 型超导核磁共振仪; Jasco FT /IR-480 Plus Fourier Transform 型红外光谱仪 (KBr 压片); Finnigan Advantage Max 质谱仪; Jasco V-550 型紫外/可见光谱仪; Varianprostar 制备型高效液相色谱仪; 柱层析硅胶(青岛海洋化工厂); 十八烷基硅烷键合硅胶(ODS) 柱层析材料(10~40 μm ,Merck 公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 所用试剂均为分析纯或化学纯. 槟榔药材在2010 年8 月于广州市清平药材市场购得 ,经暨南大学药学院张英博士鉴定为棕榈科植物槟榔(Areca catechu L.) 的成熟种子.

## 2 提取和分离

取槟榔药材 20 kg ,粉碎后用体积分数 95% 乙醇渗漉 ,提取 4 次 ,减压浓缩后得总浸膏 5.2 kg ,水混悬 ,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取. 减压回收溶剂 ,得石油醚部位(PE) 158 g、乙酸乙酯部位(E) 284 g、正丁醇部位(B) 2.6 kg. 将石油醚部位(PE) 与乙酸乙酯部位(E) 合并进行硅胶柱层析 ,依次用  $V_{\Xi heller}$   $V_{\Xi h$ 

# 3 结构鉴定

(1) 化合物 1 淡黄色粉末(甲醇). ESI-MS m/z: 289. 4 [M - H] - . UV (MeOH)  $\lambda_{max}$ : 207 , 280 nm. IR  $\nu_{max}^{KBr}$ : 3 375 , 1 627 , 1 520 cm - 1 . 1 H-NMR (CD<sub>3</sub>OD , 400 MHz)  $\delta$ : 2.73 (1H , dd , J = 16.8 , 2.7 Hz , H-4 $\alpha$ ) , 2.96 (1H , dd , J = 16.8 , 4.5 Hz , H-4 $\beta$ ) , 4.17 (1H , m , H-3) , 4.81 (1H , br s , H-2) , 5.92 (1H , d , J = 1.9 Hz , H-6) , 5.96 (1H , d , J = 1.9 Hz , H-8) , 6.76 (1H , d , J = 8.2 Hz , H-5′) , 6.80 (1H , dd , J = 8.2 , 1.5 Hz , H-6′) , 6.98 (1H , d , J = 1.5 Hz , H-2′). 13 C-NMR (CD<sub>3</sub>OD , 100 MHz)  $\delta$ :

158.0 ( C-5 ) ,157.7 ( C-7 ) ,157.4 ( C-9 ) ,145.9 ( C-4′) ,145.8 ( C-3′) ,132.3 ( C-1′) ,119.5 ( C-5′) ,116.0 ( C-6 ) ,115.4 ( C-2′) ,100.2 ( C-1′) ,96.5 ( C-6 ) ,96.0 ( C-8 ) ,79.9 ( C-2 ) ,67.5 ( C-3 ) ,29.3 ( C-4 ) .以上数据与文献 [6]报道数据基本一致 故鉴定该化合物为( - ) -表儿茶素 [( -) -epicatechin].

(2) 化合物 2 粉红色粉末(甲醇). ESI-MS m/z: 579.  $3 [M + H]^+$ ,  $601. 4 [M + Na]^+$ , 577. 9 [M -H]<sup>-</sup>. UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$ : 206, 229, 281 nm. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3 390 , 1 617 , 1 516 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR ( CD<sub>3</sub>OD , 600 MHz)  $\delta$ : 2.62 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-4'), 2.70  $(1H, d, J = 16.2, H-4\alpha')$ , 3. 97 (1H, br s, H-3), 4.13 (1H, br s, H-3'), 4.72 (1H, br s, H-4), 4.90 (1H, brs, H-2'), 5.09 (1H, brs, H-2), 5.92 (1H, brs, H-6'), 5.99 (1H, brs, H-6), 6. 04 (1H, br s, H-8), 6. 73 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-13) , 6.71 (1H , d , J = 7.2 Hz , H-14) , 6.75  $(1H, d, J = 7.2 Hz, H-13^{\circ})$ , (6.87 (1H, d, J = 7.2)Hz, H-44'), 6.92 (1H, brs, H-40'), 7.00(1H, br s, H-10). <sup>13</sup> C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz)  $\delta$ : 76. 8 (C-2) , 72. 4 (C-3) , 36. 7 (C-4) , 100. 6  $(C-4\alpha)$  , 155. 1 ( C-5) ,95. 9 ( C-6) ,158. 3 ( C-7) ,95. 4 ( C-8) ,158.4 (  $C-8\alpha$  ) ,132.2 ( C-9 ) ,115.2 ( C-10 ) , 145. 2 ( C-11 ) , 145. 1 ( C-12 ) , 115. 3 ( C-13 ) , 119. 2 ( C-44) , 81. 6 ( C-2′) , 67. 7 ( C-3′) , 27. 1 (C-4'), 100. 5  $(C-4\alpha')$ , 157. 6 (C-5'), 96. 7 (C-5')6') ,155.8 ( C-7' ) ,107.2 ( C-8' ) ,153.5 (  $C-8\alpha'$  ) , 132.1 ( C-9') , 114.2 ( C-10') , 145.5 ( C-11') , 145. 2 ( C-12<sup>-</sup>) , 115. 6 ( C-13<sup>-</sup>) , 119. 1 ( C-14<sup>-</sup>) . 以 上数据与文献[7]报道数据基本一致,故鉴定该化 合物为原花青素 B1(procyanidin B1).

(3) 化合物 3 粉红色粉末(甲醇). ESI-MS m/z: 579. 2 [M + H] - , 577. 8 [M - H] - . UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$ : 206 , 281 nm. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3 419 , 1 623 , 1 522 cm - 1 . 1 H-NMR (CD<sub>3</sub>OD , 600 MHz)  $\delta$ : 5. 05 (1H , br s , H-2) , 3. 86 (1H , br s , H-3) , 4. 64 (1H , br s , H-4) , 5. 97 (1H , br s , H-6) , 5. 99 (1H , br s , H-8) , 6. 87 (1H , br s , H-10) , 6. 70 (1H , d , J = 8. 0 Hz , H-13) , 6. 65 (1H , d , J = 8. 0 Hz , H-14) , 4. 96 (1H , br s , H-2′) , 4. 28 (1H , br s , H-3′) , 2. 81 (1H , d , J = 15. 6 Hz , H-4 $\alpha$ ′) , 5. 89 (1H , br s , H-6′) , 7. 12 (1H , br s , H-10′) , 6. 75 (1H , d , J = 7. 7 Hz , H-13′) , 6. 88 (1H , d , J = 7. 7 Hz , H-14′) . 13 C-NMR

(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) δ: 77.0 (C-2), 73.5 (C-3), 36.9 (C-4), 101.6 (C-4α), 157.9 (C-5), 96.2 (C-6), 158.2 (C-7), 95.9 (C-8), 158.2 (C-8α), 132.5 (C-9), 115.1 (C-10), 145.8 (C-11), 145.6 (C-12), 115.9 (C-13), 119.1 (C-14), 79.5 (C-2′), 66.9 (C-3′), 29.8 (C-4′), 100.1 (C-4α′), 156.6 (C-5′), 97.2 (C-6′), 156.6 (C-7′), 107.2 (C-8′), 154.5 (C-8α′), 132.1 (C-9′), 115.8 (C-10′), 145.9 (C-11′), 145.6 (C-12′), 115.8 (C-13′), 118.9 (C-14′). 以上数据与文献[7]报道数据基本一致 故鉴定该化合物为原花青素 B2(proeyanidin B2).

(4) 化合物 4 粉红色粉末(甲醇). ESI-MS m/z: 579. 2 [M + H]<sup>+</sup> , 577. 6 [M - H]<sup>-</sup>. UV (MeOH)  $\lambda_{\mathrm{max}}$ : 206, 230, 281 nm. IR  $\nu_{\mathrm{max}}^{\mathrm{KBr}}$ : 3, 389, 1, 619, 1 521 cm<sup>-1</sup>.  $^{1}$ H-NMR ( CD<sub>3</sub>OD , 600 MHz)  $\delta$ : 4.92 (1H, br s, H-2), 4.02 (1H, br s, H-3), 4.57 (1H, br s, H-4), 6.06 (1H, br s, H-6), 6.01 (1H, br s, H-8), 6.90 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-10) ,6.73 (1H ,d ,J=8.4 Hz ,H=3) ,6.69 (1H ,dd, J = 8.4, 1.5 Hz, H-14), 4.59 (1H, d, J = 7.6Hz, H-2'), 3. 97 (1H, m, H-3'), 2. 47 (1H, dd, J= 15.9, 7.6 Hz, H-4'), 2.77 (1H, dd, J = 15.9, 4. 3 Hz , H-4 $\alpha$ ′) , 6. 01 (1H , br s , H-8′) , 6. 85  $(1H, d, J = 1.3 Hz, H-10^{\circ})$ , 6.76 (1H, d, J =8.4 Hz, H-43'), 6.71 (1H, dd, J = 8.4, 1.3 Hz, H-14').  $^{13}$ C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz)  $\delta$ : 77. 2 (C-2) ,72.7 (C-3) ,37.7 (C-4) ,99.9 (C-4 $\alpha$ ) ,155.0 (C-5), 96.2 (C-6), 156.0 (C-7), 96.2 (C-8), 159. 4 (  $C-8\alpha$ ) ,132. 3 ( C-9) ,115. 2 ( C-10) ,146. 2 (C-11) ,145.7 (C-12) ,115.9 (C-13) ,119.2 (C-14) , 82.6 ( C-2´) , 68.8 ( C-3´) , 28.6 ( C-4´) ,  $101.4 \ (C-4\alpha')$  ,  $155.7 \ (C-5')$  ,  $108.4 \ (C-6')$  , 158. 0 (  $C-7^{\circ}$  ) ,96. 8 (  $C-8^{\circ}$  ) ,159. 5 (  $C-8\alpha^{\circ}$  ) ,132. 2 (C-9') ,115.2 (C-10') ,146.2 (C-11') ,145.9 (C-12′),116.1(C-13′),120.0(C-14′).以上数据与 文献[8]报道数据基本一致,故鉴定该化合物为原 花青素 B7(procyanidin B7).

(5) 化合物 5 粉红色粉末( 甲醇) . ESI-MS m/z: 867. 3 [M + H]  $^+$  , 889. 3 [M + Na]  $^+$  , 865. 8 [M - H]  $^-$  . UV ( MeOH)  $\lambda_{max}$ : 206 , 230 , 282 nm. IR  $\nu_{max}^{KBr}$ : 3 420 , 1 623 , 1 521 cm  $^{-1}$  .  $^1$ H-NMR ( CD $_3$ OD , 600 MHz)  $\delta$ : Upper unite: 5.08 (1H , br s , H-2) , 4.03 (1H , br s , H-3) , 4.71 (1H , br s , H-4) , 6.01 (1H , br s , H-6) , 6.05 (1H , br s , H-8) , 6.92

(1H, br s, H-2'), 6.75 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-5') , 6.73 (1H , d , J = 6.6 Hz , H-6'); Middle unite: 5.28 (1H, brs, H-2), 4.09 (1H, brs, H-3) ,4.77 (1H, brs, H-4) ,5.91 (1H, brs, H-6) , 7. 06 (1H , br s , H-2') , 6. 75 (1H , d , J = 7.8 Hz , H-5'), 6.81 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6'); Terminal unite: 5.01 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-2), 4.19 (1H, m, H-3), 2.64 (2H, d, J = 4.8 Hz, H-4), 5.91 (1H, br s, H-6), 6.91 (1H, br s, H-2'), 6.73 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-5'), (6.91(1H, d, J = 6.2)Hz , H-6') .  $^{13}$  C-NMR ( CD<sub>3</sub>OD , 150 MHz)  $\delta$ : Upper nuite: 77.0 (C-2), 73.6 (C-3), 37.2 (C-4), 101. 6 (  $C-4\alpha$ ) , 158. 0 ( C-5) , 96. 3 ( C-6) , 158. 4 (C-7) , 96. 6 (C-8) , 158. 6  $(C-8\alpha)$  , 132. 7  $(C-8\alpha)$ 1') ,115.1 ( C-2') ,146.2 ( C-3') ,145.9 ( C-4') , 116. 1 ( C-5') , 119. 3 ( C-6'); Middle unite: 77. 2 (C-2) , 72. 4 (C-3) , 37. 3 (C-4) , 102. 6  $(C-4\alpha)$  , 157. 2 ( C-5) , 97. 3 ( C-6) , 157. 2 ( C-7) , 106. 7 (C-8), 155. 0  $(C-8\alpha)$ , 132. 8  $(C-4^{\prime})$ , 115. 2  $(C-8\alpha)$ 2') ,145.4 ( C-3') ,145.6 ( C-4') ,116.1 ( C-5') , 118. 9 (C-6'); Terminal unite: 82. 0 (C-2), 68. 3 (C-3), 27.7 (C-4), 100.7  $(C-4\alpha)$ , 155.9 (C-5), 97. 4 ( C-6) , 155. 9 ( C-7) , 108. 2 ( C-8) , 153. 9  $(C-8\alpha)$ , 132.6  $(C-4^{\circ})$ , 114.4  $(C-2^{\circ})$ , 145.9  $(C-4^{\circ})$ 3') ,146. 2 ( C-4') ,116. 3 ( C-5') ,119. 5 ( C-6') . 以上数据与文献[7]报道数据基本一致,故鉴定该 化合物为 epicatechin  $(4\beta \rightarrow 8)$  -epicatechin  $(4\beta \rightarrow 8)$  catechin.

(6) 化合物 6 粉红色粉末(甲醇). ESI-MS m/z: 868. 1 [M + H] $^+$  , 890. 2 [M + Na] $^+$  , 866. 5 [M -H]<sup>-</sup>. UV (MeOH)  $\lambda_{max}$ : 205, 230, 281 nm. IR  $\nu_{max}^{KBr}$ : 3 420 , 1 622 , 1 522 , 1 285 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) 600 MHz) δ: Upper nuite: 4.99 (1H, br s, H-2), 3.91 (1H, br s, H-3), 4.58 (1H, br s, H-4),6.05 (1H, brs, H-6), 6.08 (1H, brs, H-8), 6. 92 (1H, br s, H-2'), 6. 69 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-5'), 6.81 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-6'); Middle unite: 4.81 (1H, brs, H-2), 3.93 (1H, brs, H-3) ,4.50 (1H , br s , H-4) ,6.17 (1H , br s , H-8) , 6. 89 (1H , br s , H-2') , 6. 56 (1H , d , J = 7.2 Hz , H-5') , 6. 74 (1H , d , J = 7.2 Hz , H-6'); Terminal unite: 4.83 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-2), 4.08 (1H, m, H-3), 2.64 (2H, d, J = 4.8 Hz, H-4), 5.87 (1H, br s, H-6), 6.82 (1H, br s, H-2'), 6.72 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.70 (1H, d, J =

8. 4Hz , H-6') .  $^{13}$ C-NMR ( CD<sub>3</sub>OD , 150 MHz)  $\delta$ : Upper nuite: 77.1 (C-2), 72.9 (C-3), 37.6 (C-4), 98.8 ( C-4α) , 159.9 ( C-5) , 96.8 ( C-6) , 159.7 (C-7) , 96. 3 (C-8) , 158. 0  $(C-8\alpha)$  , 132. 2  $(C-8\alpha)$ 1') ,115.7 (C-2') ,146.0 (C-3') ,145.7 (C-4') , 115.7 (C-5'), 119.6 (C-6'); Middle unite: 77.5 (C-2) , 72. 9 (C-3) , 37. 4 (C-4) , 102. 0  $(C-4\alpha)$  , 157.8 (C-5) , 107.6 (C-6) , 156.2 (C-7) , 96.2 (C-8), 155. 6  $(C-8\alpha)$ , 132. 5  $(C-4^{\prime})$ , 115. 8  $(C-4\alpha)$ 2') ,145.7 (C-3') ,145.5 (C-4') ,115.7 (C-5') , 119.5 (C-6'); Terminal unite: 81.9 (C-2), 68.2 (C-3), 27.1 (C-4), 100.6  $(C-4\alpha)$ , 155.8 (C-5), 96.8 ( C-6) , 156.3 ( C-7) , 107.2 ( C-8) , 153.8  $(C-8\alpha)$ , 132. 2 (C-4'), 114. 1 (C-2'), 145. 7 (C-4)3') ,145.7 (C-4') ,116.0 (C-5') ,119.6 (C-6'). 以上数据与文献[7]报道数据基本一致,故鉴定该 化合物为 epicatechin- $(4\beta \rightarrow 6)$  -epicatechin- $(4\beta \rightarrow$ 8) -catechin.

(7) 化合物 7 白色细晶(丙酮). ESI-MS m/z: 467. 2 [M + Na]  $^{+}$  . UV (MeOH)  $\lambda_{max}$ : 206, 228 nm. IR  $\nu_{\rm max}^{\rm KBr}$ : 3 314 , 2 923 , 2 858 , 1 726 , 1 661 cm<sup>-1</sup>.  $^{1}$ H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 4.82 (1H, m, H-2), 3.24 (1H, dd, J = 13.7, 6.1 Hz, H- $3\alpha$ ), 3.09 (1H, dd, J = 13.7, 8.2 Hz, H-3 $\beta$ ), 7. 25 (1H, dd, J = 7.2, 1.6 Hz, H-5), 7. 27 (1H, tt J = 7.2 1.6 Hz H = 6 7.24 1 H tt J = 7.21. 6 Hz, H-7), 7. 27 (1H, tt, J = 7.2, 1. 6 Hz, H-8) , 7. 25 (1H , dd , J = 7.2 , 1. 6 Hz , H-9) , 4. 37 (1H, m, H-1'), 2.79 (1H, dd, J = 12.4, 5.6 Hz, $H-2\alpha'$ ), 2.74 (1H, dd, J=12.4, 6.1 Hz,  $H-2\beta'$ ), 7. 07 (1H, dd, J = 8.2, 1. 8 Hz, H-4'), 7. 29 (1H, t, J = 8.2 Hz, H-5'), 7.14 (1H, tt, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6'), 7. 29 (1H, t, J = 8.2 Hz, H-7'), 7. 08 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-8'), 3.95 (1H, dd, H)J = 11.3 , 5.0 Hz , H-9 $\alpha$ ) , 3.86 (1H , dd , J =11. 3, 5. 0 Hz,  $H-9\beta$ ′), 2. 03 (3H, s, H-11′), 7. 72 (2H, dd, J = 7.4, 1.4 Hz, H-3''), 7.44 (2H, t, J)=7.4 Hz, H-4"), 7.53 (1H, tt, J = 7.4, 1.4 Hz, H-5''), 7.44 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-6''), 7.72 (2H, dd, J = 7.4, 1.4 Hz, H-7"), 6.84 (1H, d, J)= 7.6 Hz,  $H-\alpha$ ),  $6.17 \text{ (1H, d, } J = 8.5 \text{ Hz, } H-\alpha$ β).  $^{13}$ C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 170.5 (C-1), 55. 1 ( C-2) ,38. 6 ( C-3) ,136. 9 ( C-4) ,128. 9 ( C-5) , 129. 5 ( C-6) , 128. 8 ( C-7) , 129. 5 ( C-8) , 128.9 ( C-9) , 49.6 ( C-1') , 37.5 ( C-2') , 136.8

(C-3'),127.3 (C-4'),129.3 (C-5'),126.9 (C-6'),129.3 (C-7'),127.3 (C-8'),64.8 (C-9'),170.9 (C-10'),20.9 (C-11'),167.3 (C-4"),133.9 (C-2"),28.7 (C-3"),127.2 (C-4"),132.1 (C-5"),127.2 (C-6"),128.7 (C-7").以上数据与文献[9]报道数据基本一致,故鉴定该化合物为金色酰胺醇酯(aurantiamide acetate).

(8) 化合物 8 白色粉末(甲醇). ESI-MS m/z: 425. 2 [M + Na]  $^{+}$ . UV (MeOH)  $\lambda_{max}$ : 205, 230 nm. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3 289 , 1 635 , 1 534 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR  $(CD_3OD, 400 \text{ MHz}) \delta: 4.79 (1H, m, H-2), 3.15$  $(1H, dd, J = 13.8, 6.2 Hz, H-3\alpha)$ , 2.98 (1H, dd)dd J = 13.8, 8.9 Hz, H-3 $\beta$ ), 7.24 (1H, d, J =8. 0 Hz , H-5) , 7. 14 (1H , td , J = 8.0 , 2. 0 Hz , H-6) ,7.06 (1H, tt, J = 8.0, 2.0 Hz, H-7), 7.14(1H, td, J = 8.0, 2.0 Hz, H-8), 7.24 (1H, d, J)= 8.0 Hz, H-9), 4.07 (1 H, m, H-1'), 2.91 (1 H, dd J = 13.7, 6. 2 Hz,  $H-2^{\prime}\alpha$ , 2. 71 (1H, dd, J =13.7, 8.2 Hz, H-2' $\beta$ ), 7.19 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-4'), 7. 25 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-5'), 7. 18 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-6'), 7. 25 (1H, t, J = 8.0)Hz, H-7'), 7. 19 (1H, d, J=8.0 Hz, H-8'), 3. 45  $(1H, dd, J = 10.1, 4.3 Hz, H-9^{\alpha})$ , 3.41 (1H, dd)dd , J = 10.1 , 4.6 Hz , H-9' $\beta$ ) , 7.69 (2H , dd , J =8. 2 , 1. 3 Hz , H-3") , 7. 42 (2H , t , J = 7.4 Hz , H-4") ,7.51 (1H, tt, J = 7.4, 1.3 Hz, H-5") ,7.42 (  $2\mathrm{H}$  , t , J  $\,=7.\,4\,$  Hz , H-6")  $\,$  , 7. 69 (  $2\mathrm{H}$  , dd , J=8. 2 , 1. 3 Hz , H-7") . <sup>13</sup> C-NMR ( CD<sub>3</sub>OD , 100 MHz) δ: 173. 2 ( C-1 ) , 56. 6 ( C-2 ) , 38. 8 ( C-3 ) , 139. 6 (C-4) ,129.4 (C-5) ,130.3 (C-6) ,127.2 (C-7) , 130.3 (C-8) , 129.4 (C-9) , 54.2 (C-1') , 37.9 (C-2') ,138.6 (C-3') ,129.3 (C-4') ,130.3 (C-5') ,127.7 (C-6') ,130.3 (C-7') ,129.3 (C-8') , 63. 9 ( C-9') , 169. 9 ( C-1") , 135. 2 ( C-2") , 128. 4 ( C-3") ,129.5 ( C-4") ,132.8 ( C-5") ,129.5 ( C-6"),128.4(C-7").以上数据与文献[10]报道数据 基本一致 战鉴定该化合物为 aurantiamide.

(9) 化合物 9 黄色粉末(氯仿). UV(MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$ : 206, 223, 256, 283, 336 nm. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 1 725, 1 620, 1 612 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7. 90(1H, s, H-1), 7. 25(1H, d, J=8.0 Hz, H-4), 7. 13(1H, td, J=8.0, 1. 2 Hz, H-5), 7. 07(1H, td, J=8.0, 1. 2 Hz, H-6), 7. 43(1H, d, J=8.0 Hz, H-7), 7. 21(1H, s, H-8), 4. 23(1H, q, J=7.0 Hz, H-12), 6. 11(1H, dd, J=17.5, 10. 7

Hz , H=6) ,5. 12 (1H , dd , J = 10. 7 , 1. 0 Hz , H=17 $\alpha$ ) ,5. 09 (1H , dd , J = 17. 5 , 1. 0 Hz , H=17 $\beta$ ) , 1. 55 (3H , s , H=8) , 1. 55 (3H , s , H=9) , 1. 53 (3H , d , J = 7. 0 Hz , H=20) . <sup>13</sup> C=NMR (CD<sub>3</sub> OD , 100 MHz)  $\delta$ : 146. 0 (C=2) , 104. 3 (C=3) , 127. 3 (C=3 $\alpha$ ) , 119. 8 (C=4) , 121. 2 (C=5) , 122. 6 (C=6) , 112. 6 (C=7) , 136. 8 (C=7 $\alpha$ ) , 112. 7 (C=8) , 124. 7 (C=9) , 162. 2 (C=10) , 52. 6 (C=12) , 168. 7 (C=13) , 40. 5 (C=15) , 146. 2 (C=16) , 114. 3 (C=17) , 28. 1 (C=18) , 28. 2 (C=19) , 20. 7 (C=20) . 以上数据与文献[11]报道数据基本一致 ,故鉴定该化合物 为 neoechinulin A.

(10) 化合物 10 黄色粉末(氯仿). UV (MeOH)  $\lambda_{\rm max}$ : 207, 229, 256, 282 nm. IR  $\nu_{\rm max}^{\rm KBr}$ : 1 721 , 1 619 , 1 582 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> , 400 MHz)  $\delta$ : 8.02 (1H, br s, H-1), 7.11 (1H, s, H-4) ,6.79 (1H ,s ,H-6) ,3.64 (1H ,dd ,J=14.7 ,3. 7 Hz, H-8), 3. 16 (1H, dd, J = 14.7, 11. 7 Hz, H-8), 4.38 (1H, dd, J = 11.5, 3.5 Hz, H-9), 5. 64 (1H, br s, H-11), 4. 07 (1H, q, J = 7.0 Hz, H-42) , 6. 00 (1H, br s, H-44) , 6. 08 (1H, dd, J= 17.4, 10.6 Hz, H-16), 5.14 (2H, t, J = 10.6)Hz, H-47), 1.50 (3H, s, H-48), 1.50 (3H, s, H-19) ,3.51 (1H ,d ,J=7.2 Hz ,H=20) ,5.41 (1H ,t, J = 7.2 Hz, H-21), 1.79 (3H, s, H-23), 1.85(3H, s, H-24), 3. 37 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-25), 5. 34 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-26), 1. 76 (3H, s, H-28) 1.76 (3H, s, H-29) 1.51 (3H, d, J = 7.0)Hz, H-30).13C -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 141.6 (C-2), 104. 3 (C-3), 129. 2  $(C-3\alpha)$ , 115. 3  $(C-3\alpha)$ 4) , 134. 1 ( C-5) , 123. 1 ( C-6) , 123. 6 ( C-7 ) , 132. 4 (  $C-7\alpha$ ) , 29. 6 ( C-8) , 54. 8 ( C-9) , 51. 0 ( C-12) ,167.9 (C-13) ,39.2 (C-15) ,146.6 (C-16) , 112. 5 (C-47) , 28. 1 (C-48) , 28. 0 (C-49) , 34. 8 (C-20), 123.1 (C-21), 133.1 (C-22), 25.9 (C-23) , 18. 1 ( C-24) , 31. 6 ( C-25) , 124. 7 ( C-26) , 131. 8 ( C-27) , 26. 0 ( C-28) , 18. 8 ( C-29) , 20. 1 (C-30). 以上数据与文献[12]报道数据基本一致, 故鉴定该化合物为 echinulin.

### 4 结果

对槟榔果实萃取部位进行了化学成分的研究,从中分离和鉴定了 10 个化合物. 包括 1 个黄酮类成分: (-) -epcatechin (1); 5 个原花青素类成分: procyanidin B1 (2) ,procyanidin B2 (3) ,proanthocyani-

din B7 (4) ,epicatechin-( $4\beta \rightarrow 8$ ) -epicatechin-( $4\beta \rightarrow 8$ ) -eatechin (5) ,epicatechin-( $4\beta \rightarrow 6$ ) -epicatechin-( $4\beta \rightarrow 8$ ) -eatechin (6); 4 个生物碱类成分: aurantiamide acetate (7) ,aurantiamide (8) ,neoechinulin A (9) ,echinulin (10). 其中,化合物 6~10 为首次从该植物中分离得到. 此外,我们还对化合物 1~6 进行了体外抗病毒活性研究. 抗病毒活性结果显示,这些聚合鞣质类化合物 1~6 对 RSV-A、RSV-L、Cox B3 以及 HSV-I 4 类病毒均无抑制作用. 其余活性研究还在进行中.

#### [参考文献]

- [1] 中华本草(第八册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999, 23: 439 446.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部) [S]. 北京: 中国医药科技出版社,2010: 342-343.
- [3] 戴好富,梅文莉.海南药用植物现代研究[M].北京:中国科学技术出版社,2007:33-37.
- [4] 徐方方, 范春林, 王 磊, 等. 枳椇子的化学成分 [J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2011, 32(3): 304 306.
- [5] 谢 乔,王文婧,李国强,等。 仔榄树的化学成分 [J]. 暨南大学学报: 自然科学版,2013,34(1): 121 124.
- [6] 扶教龙,谭俊杰,朱大元,等.云南透骨草的化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2012,24(1):8-11.
- [7] SHOJI T, AKIYAMA H, GODA Y, et al. Isolation and structural elucidation of some procyanidins from apple by low-temperature nuclear magnetic resonance [J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2003, 13(51): 3806 – 3813.
- [8] KOHLER N, WRAY V, WINTERHALTER P. Preparative isolation of procyanidins from grape seed extracts by high-speed counter-current chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1177(1): 114-125.
- [9] 梁侨丽,闵知大,成 亮. 地胆草中的两个寡肽[J]. 中国药科大学学报,2002,33(3):178-180.
- [10] XU Bixue , HUANG Zhengming , LIU Changxiao , et al. Synthesis and anti-hepatitis B virus activities of Matijing-Su derivatives [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry , 2009 , 17(8): 3118 – 3125.
- [11] LI Yong , KIM S K , SON B W , et al. Golmaenone , a new diketopiperazine alkaloid from the marine-derived fungus Aspergillus sp [J]. Chemical Pharmaceutical Bulletin , 2004 , 52(3): 375 – 376.
- [12] LI Dongli, LI Tiegang, WANG Bingui, et al. Diox-opiperazine alkaloids produced by the marine mangrove derived endophytic fungus eurotium rubrum [J]. Helvetica Chimica Acta, 2008, 91(10): 1888-1893.

[责任编辑: 黄建军]