

文章编号 1006-8147(2016)04-0300-02

论著

## 白胡椒化学成分研究

杨 柳<sup>1</sup>, 王 雪<sup>2</sup>, 王 佳<sup>2</sup>, 许娇娇<sup>2</sup>, 唐生安<sup>2</sup>

(1. 天津市儿童医院药剂科, 天津 300074; 2. 天津医科大学药学院, 天津市临床药物关键技术重点实验室, 天津 300070)

**摘要** 目的: 研究白胡椒的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱和 HPLC 制备色谱方法分离纯化得到单体化合物, 采用有机波谱方法鉴定化合物结构。结果: 从白胡椒甲醇提取物中分离得到 6 个化合物, 分别为泽泻醇(1), 胡椒碱(2), 胡椒醛(3), N-异丁基-(2E,4E,12Z)-十八烷基-1-酰胺(4), 丁香酸(5), 5-羟甲基糠醛(6)。结论: 化合物 1 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词** 白胡椒; 化学成分; 色谱分离; 泽泻醇

中图分类号 R9

文献标志码 A

Research on constituents of *Pipernigrus L.*YANG Liu<sup>1</sup>, WANG Xue<sup>2</sup>, WANG Jia<sup>2</sup>, XU Jiao-jiao<sup>2</sup>, TANG Sheng-an<sup>2</sup>

(1. Department of Pharmacy, Tianjin Children's Hospital, Tianjin 300074, China; 2. School of Pharmacy, Tianjin Medical University, Tianjin Key Laboratory on Technologies Enabling Development of Clinical Therapeutics and Diagnostics (Theranostics), Tianjin 300070, China)

**Abstract** **Objective:** To study the chemical constituents from *Pipernigrus L.* **Methods:** Chemical constituents were isolated and purified by repeated column chromatography (silica gel and preparative HPLC). Their structures were elucidated on the basis of spectral data analysis. **Results:** Six compounds (1-6) were isolated and their structures were identified by comparison of their spectral data with literature values as follows: alismol (1), piperine (2), piperonal (3), N-isobutyl-(2E,4E,12Z)-octadecatrienamide (4), syringic acid (5), 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (6). **Conclusion:** Compound 1 could be isolated from this plant for the first time.

**Key words** *Pipernigrus L.*; chemical constituents; chromatographic separation; alismol

白胡椒 (*Pipernigrus L.*) 为胡椒科胡椒属常绿藤本植物, 又名白川、浮椒<sup>[1]</sup>。研究表明, 白胡椒具有抗氧化、抗抑郁症、降血脂、抗炎等活性, 对白癫风、心肌缺血有一定疗效<sup>[2-5]</sup>。胡椒中含有大量生物碱<sup>[6]</sup>, 木质素<sup>[7]</sup>及挥发油<sup>[8]</sup>等。本文对白胡椒进行初步化学成分研究。

## 1 材料与方法

1.1 仪器、试剂及材料 核磁共振仪: Bruker Advance III 400 instrument (TMS 内标); 液质联用色谱仪: Alliance 2695, Quattro Micro TM ESI (Waters); 半制备高效液相色谱仪: 日本分光公司 (JASCO), PU-2089 (泵), RI-2031 和 UV-2075 (检测器); 制备 HPLC 色谱柱: YMC-Pack SIL SL12S05-2510WT (10×250 mm); 气代试剂 (ALDRICH 公司); 柱色谱和薄层色谱用硅胶均系青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均系分析纯。

基金项目 国家自然科学基金资助项目 (81102371), 天津市自然科学基金资助项目 (10JCYBJC15000)

作者简介 杨柳 (1986-), 女, 药师, 硕士, 研究方向: 从事中药学研究;

通信作者: 唐生安, E-mail: tangshengan@tmu.edu.cn。

白胡椒于 2014 年购买于海南, 由天津医科大学药学院唐生安副教授鉴定, 标本 (D20140510) 存放于天津医科大学药学院。

1.2 提取分离 将白胡椒 100 g, 研磨成粉, 加入甲醇 (100 mL) 浸泡 3 次, 合并浸泡液, 减压浓缩浸泡液得总提取物 8.0 g。将总提物通过硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-乙酸乙酯 (25:1, 10:1, 5:1) 为流动相梯度洗脱, 得 16 个组分 (0101-0106)。0101 经制备薄层色谱纯化, 以石油醚-乙酸乙酯 (4:1) 为展开剂, 得到化合物 4 (6.9 mg)、5 (2.1 mg)。0102 经制备薄层色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (4:1) 为展开剂, 得 5 个组分 (0401-0405)。0401 经制备 HPLC 纯化, 以石油醚-乙酸乙酯 (20:1) 为流动相, 得化合物 1 (2.0 mg)、3 (0.7 mg)、6 (1.2 mg)。0106 组分采用硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (2:1) 为流动相洗脱, 经分离得到化合物 2 (33.6 mg)。

## 2 结果

从白胡椒提取物中分离得到 6 个化合物。

2.1 化合物 1 泽泻醇, 无色油状物。ESI-MSm/z 221 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,

400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 1.00 (6H, m, H-12,13), 1.25 (5H, s, H-15), 4.71 (1H, s, H-14b), 4.77 (1H, s, H-14a), 5.56 (1H, s, H-6);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 55.03 (C-1), 24.76 (C-2), 40.26 (C-3), 80.68 (C-4), 47.28 (C-5), 121.28 (C-6), 149.80 (C-7), 30.00 (C-8), 37.07 (C-9), 153.9 (C-10), 37.4 (C-11), 21.3 (C-12), 21.5 (C-13), 106.5 (C-14), 24.1 (C-15)。

2.2 化合物 2 胡椒碱, 油状物。ESI-MS  $m/z$  286  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为:  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ 。 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 6.43 (1H, d,  $J = 14.4$  Hz, H-2), 6.73 (1H, m, H-3), 7.39 (1H, m, H-4), 6.78 (1H, m, H-5), 6.97 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-7), 6.87 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-10), 6.89 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-11), 5.96 (2H, s, H-12), 3.63 (2H, s, H-1'), 1.66 (2H, m, H-2'), 1.58 (2H, m, H-3'), 3.52 (2H, s, H-4')。

2.3 化合物 3 胡椒醛, 油状物。ESI-MS  $m/z$  151  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为:  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 9.82 (1H, s, -CHO), 7.35 (1H, s, -Ph), 7.42 (1H, d,  $J = 8$  Hz, -Ph), 6.93 (1H, d,  $J = 8$  Hz, -Ph), 6.08 (2H, s, -CH<sub>2</sub>)。

2.4 化合物 4 N-异丁基-(2E,4E,12Z)-十八烷基-1-酰胺, 油状物。ESI-MS  $m/z$  334  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为:  $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{NO}$ 。 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 5.54 (1H, br, N-H), 5.75 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz, H-2), 7.19 (1H, dd,  $J = 10$  Hz, 10 Hz, H-3), 6.11 (1H, m, H-4), 6.07 (1H, m, H-5), 2.15 (2H, m, H-6), 1.25-1.41 (14H, m, H-7,8,9,10,15,16,17), 2.02 (2H, m, H-11), 5.34 (1H, m, H-12), 5.34 (1H, m, H-13), 2.01 (2H, m, H-14), 0.88 (3H, m, H-18), 3.16 (2H, t,  $J = 6.4$  Hz, H-2'), 1.69 (1H, m, H-3'), 0.92 (6H, m, H-4',5');  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 166.4 (C-1), 121.7 (C-2), 143.2 (C-3), 128.2 (C-4), 141.3 (C-5), 33.0 (C-6), 28.8 (C-7), 29.0 (C-8), 29.2 (C-9), 29.3 (C-10), 26.9 (C-11), 129.8 (C-12), 129.9 (C-13), 27.2 (C-14), 29.7 (C-15), 32.0 (C-16), 22.4 (C-17), 14.1 (C-18), 46.9 (C-2'), 28.6 (C-3'), 20.1 (C-4',5')。

2.5 化合物 5 丁香酸, 白色粉末。ESI-MS  $m/z$  199  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为:  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 3.80 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>×2), 7.21 (2H, s, H-2, 6);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 145.4 (C-1), 152.6 (C-2, 6), 112.0 (C-3, 5), 125.7 (C-4), 61.2 (-OCH<sub>3</sub>), 172.5 (-COOH)。

2.6 化合物 6 5-羟甲基糠醛, 无色油状物。ESI-MS  $m/z$  127  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H}$ -NMR

( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : 4.72 (2H, s, -CH<sub>2</sub>-O-), 6.52 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-3), 7.22 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-4), 9.58 (1H, s, -CHO);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 152.2 (C-2), 124.9 (C-3), 110.2 (C-4), 162.7 (C-5), 178.4 (C-6, -CHO), 56.4 (C-7, -CH<sub>2</sub>OH)。

### 3 讨论

本文从白胡椒的甲醇提取物中分离得到 6 个化合物, 分别为泽泻醇(1)<sup>[9]</sup>, 胡椒碱(2)<sup>[10]</sup>, 胡椒醛(3)<sup>[11]</sup>, N-异丁基-(2E,4E,12Z)-十八烷基-1-酰胺(4)<sup>[12]</sup>, 丁香酸(5)<sup>[13]</sup>, 5-羟甲基糠醛(6)<sup>[14]</sup>。其中 1 为本属植物中首次分离得到, 该化合物主要存在于泽泻科植物泽泻中<sup>[15]</sup>, 泽泻具有抑制动脉粥样硬化和活血化瘀的功效, 以及利尿、降低血压、抗脂肪肝等作用<sup>[9]</sup>, 该发现既丰富了胡椒科胡椒属植物化学成分研究, 又可以作为白胡椒的潜在药理作用的补充, 为进一步深入研究白胡椒化学成分和药理作用提供了理论基础。

### 参考文献:

- [1] 刘笑, 侯顺超, 顾林. 胡椒碱不同提取方法的比较研究[J]. 中国酿造, 2015, 34(2): 47
- [2] Bai Y F, Xu H. Protective action of piperine against experimental gastric ulcer[J]. Acta Pharmacol Sin, 2000, 21(4): 357
- [3] Sunila E S, Kuttan G. Immunomodulatory and antitumor activity of Piper longum Linn. and piperine[J]. J Ethnopharmacol, 2004, 90(2/3): 339
- [4] Wang Q Q, Lai L H, Fu Q H, et al. Piperine suppresses tumor growth and metastasis in vitro and in vivo in a 4T1 murine breast cancer model[J]. Acta Pharmacol Sin, 2012, 33(4): 523
- [5] 刘笑, 包振伟, 顾林, 等. 胡椒油树脂抗氧化性及抑菌性研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(9): 2731
- [6] Saadali B, Boriky D, Blaghen M. Alkamides from Artemisia dracunculoides[J]. Phytochemistry, 2001, 58(7): 1083
- [7] Rastogi R P, Malhotra B N. Compendium of Indian Medicinal Plants [M]. CDRI, Lucknow and New Delhi, India: Nisc, 1993: 504
- [8] 回瑞华, 侯冬岩. 固相微萃取-气相色谱-质谱法分析黑胡椒挥发性成分[J]. 内蒙古民族大学学报, 2009, 15(4): 66
- [9] 胡雪艳, 陈海霞, 高文远, 等. 泽泻化学成分的研究[J]. 中草药, 2008, 12(39): 1788
- [10] 韦琨. 胡椒根的化学成分研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2005: 26, 54
- [11] 王帅, 李耀先, 王恒国, 等. 空气催化氧化合成洋茉莉醛[J]. 应用化工, 2009, 38(4): 491
- [12] 钱登勇. 黑胡椒酰胺成分分离鉴定及细胞抑制活性研究 [D]. 杭州: 浙江工商大学, 2011: 51-51
- [13] 李燕, 王春兰, 王芳菲, 等. 铁皮石斛中的酚酸类及二氢黄酮类成分[J]. 中国药理学杂志, 2010, 45(13): 975
- [14] 王庆慧, 李铤, 王金辉. 麦冬化学成分研究[J]. 中国现代中药, 2009, 11(11): 21
- [15] 中国药典[S]. 2015 年版

(2015-11-19 收稿)