文章编号:1001-6880(2016)8-1181-12

胡椒酰胺类生物碱的核磁共振谱学特征

辛 颖[1,2#],史燕妮[1,2#],朱宏涛[1],王 东[1],杨崇仁[1],许 敏[1,3*],张颖君[1*]

[1]中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点室,昆明 650201;
[2]中国科学院大学,北京 100049;[3]昆明理工大学生命科学与技术学院,昆明 650500

摘 要: 胡椒酰胺类生物碱是胡椒属植物的主要化学成分,结构类型多样,活性显著。自1939年首次报道以来,胡椒酰胺类生物碱一直是研究热点之一。迄今为止,已经从胡椒属植物中分离鉴定了胡椒酰胺类化合物200多个,主要涉及异丙基类、哌啶类、吡咯类等化学结构类型,且具有抗虫、抗菌、抗抑郁等生物活性。本文以胡椒属植物黄花胡椒(*Piper flaviflorum*)中分离得到的酰胺生物碱为例,探讨胡椒酰胺类生物碱在应用核磁共振波谱进行结构鉴定的规律。

关键词: 胡椒酰胺类生物碱; 黄花胡椒; 胡椒科; 核磁共振谱学特征

中图分类号: R284.2 **文献标识码:** A DOI:10.16333/j.1001-6880.2016.8.003

NMR Characteristics of Piper Amides

XIN Ying[1,2#],SHI Yan-ni[1,2#],ZHU Hong-tao[1],WANG Dong[1],
YANG Chong-ren[1],XU Min[1,3*],ZHANG Ying-jun[1*]

[1] *State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China,Kunming Institute of Botany,Chinese Academy of Sciences,Kunming 650201,China*; [2] *University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049,China*; [3] *Faculty of Life Science and Technology,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650500,China*

Abstract: Piper amides,with structural diversity and potential biological activities,are one of the main chemical components of *Piper* spp.. Since the first reported amide in 1939,piper amides have been one of the hot spots in natural products and medicinal chemistry. To date,more than 200 piper amides have been published,including isobutyl,pyrrolidine,piperidine types,*etc*. These amides showed insecticidal,antibacterial and antidepressive properties. Herein,the piper amides from *P. flaviflorum* were taken as an example to conclude the rule for structural determination of amide alkaloids by NMR data.

Key words: piper amides; *Piper flaviflorum*; Piperaceae NMR spectroscopic characteristics

胡椒属(*Piper*)为胡椒科(Piperaceae)中最大的属,在全世界范围内约有2000多种,主要分布于热带,部分延伸至亚热带。我国胡椒属植物有61种,5个变种[1],主要分布于东南至西南各省区,其中20多种入药[2]。大多数胡椒属植物可用作香料,并有一定的药用价值,例如,素有"香料之王"美誉的胡椒(*P. nigrum* L.),是世界上最重要的香辛作物之一;蒌叶(*P. betle* L.)的叶子有辛辣味,裹以槟榔而食,为一种少数民族群众喜食的咀嚼嗜好品。原产于南太平洋热带岛屿的卡瓦胡椒(*P. methysticum* forst)(又称kava),当地居民喜欢用其根茎或根制作成能够放松机体和情绪、恢复体力、减轻痛苦的饮料[3,4]。

胡椒属植物的化学成分主要包括酰胺类生物碱、黄酮类、木脂素类、苯丙素类、萜类及脂肪酸等,并具有抗炎[5]、抗寄生虫[6]、护肝[7]、抗氧化[8]、抗抑郁[9,10]等方面的生物活性。其中,胡椒酰胺类化合物广泛存在于胡椒属植物中,是其主要成分,也是胡椒属植物的特征性成分。胡椒酰胺类化合物的结构特点主要是含有酰胺基团,并根据*N*-取代酰胺基团的不同主要可分为异丁基类、吡咯类、哌啶类和2-甲基丁基类等结构类型。此外,也有分离到胡椒酰胺类二聚体的报道[11]。迄今为止,已经从胡椒属植物中分离鉴定胡椒酰胺类化合物200多个。本文以我们从黄花胡椒(*P. flaviflorum*)中分离得到的酰

收稿日期:2016-03-15 接受日期:2016-05-31
基金项目:国家自然科学基金(NSFC 81273408);云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目(2011CI044)

共同第一作者
* 通讯作者 Tel:86-871-65223235;E-mail:zhangyj@mail.kib.ac.cn;xumin8121@hotmail.com

胺生物碱为例，探讨胡椒酰胺类生物碱在应用核磁共振波谱进行结构鉴定的规律。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄花胡椒(*P. flaviflorum*)藤茎于2012年7月采自西双版纳，植物标本由中国科学院西双版纳热带植物园文彬老师鉴定，标本存放于中国科学院昆明植物所植物化学与西部资源可持续利用国家重点实验室，标本号HITBC_004858。

1.2 仪器与设备

比旋光由JASCOP-1020全自动数字旋光仪测定；红外光谱(IR)由Bruker Tensor-27傅立叶变换中红外光谱仪测定，KBr压片；紫外光谱(UV)由Shimazu UV2401PC紫外-可见光分光光度计测定；一维和二维核磁共振谱(1D和2D NMR)在Bruker AM-400、DRX-500超导核磁共振波谱仪或AVANCE III-600超低温探头超导核磁共振波谱仪上测定，δ表示化学位移(单位ppm)，J表示耦合常数(单位Hz)；电喷雾电离质谱(ESI-MS)由Waters Xevo TQ-S三重四极杆质谱仪测定；色谱柱材料分别使用的是硅胶(200～300目，青岛海洋化工厂)，LiChroprep RP-18硅胶(40～63目，德国Darmstadt Merck公司)以及Diaion HP20SS(日本东京Mitsubishi Chemical Co.公司)。薄层色谱(TLC)由青岛海洋化工厂生产。通过碘化铋钾显色，以及10% H_2SO_4乙醇溶液加热显色。

1.3 提取与分离

干燥的黄花胡椒藤茎(15.0 kg)在60 ℃下甲醇回流提取3次，每次3 h。提取液合并后减压浓缩，得到粗提物(1.1 kg)。粗提物加水悬浮，用氯仿萃取(3 × 20 L)，得到氯仿部位(315 g)。氯仿部位通过Diaion HP20SS柱层析，50%～100%的甲醇/水梯度洗脱，得到4个组分段，Fr. A-D。Fr. C(240 g)通过正相硅胶和反相硅胶RP-18反复柱层析以及制备TLC和制备HPLC得到化合物**1**(7.8 mg)、**2**(1.8 g)、**3**(126.5 mg)、**5**(5.4 mg)、**6**(32.8 mg)、**7**(49.8 mg)、**8**(97.6 mg)、**10**(88.7 mg)、**13**(109.1 mg)、**15**(18.3 mg)、**16**(235.1 mg)、**17**(36.6 mg)、**18**(447.6 mg)、**20**(14.0 mg)和**22**(61.8 mg)。Fr. D(43 g)经RP-18和硅胶反复柱层析以及制备HPLC纯化，得到化合物**4**(33.5 mg)、**9**(2.3 mg)、**11**(249.9 mg)、**12**(404.1 mg)、**14**(440.1 mg)、**19**(157.8 mg)和**21**(28.4 mg)。

2 实验结果

2.1 化合物波谱数据

Piperlonguminine(**1**)无色结晶；ESI-MS *m/z* 296 [M + Na]$^+$；^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)：δ_H 5.96 (1H, d, J = 15.3 Hz, H-2)，7.37 (1H, m, H-3)，6.68 (1H, m, H-4)，6.78 (1H, m, H-5)，6.98 (1H, br s, H-7)，6.78 (1H, overlapped, H-10)，6.89 (1H, br d, J = 8.0 Hz, H-11)，5.98 (2H, s, OCH_2O)，3.2 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-1′)，1.84 (1H, m, H-2′)，0.9 (6H, d, J = 6.7 Hz, H-3′, 4′)，5.72 (1H, brs, N-H)；^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$)：δ_C 166.2 (C-1)，122.6 (C-2)，141.0 (C-3)，124.6 (C-4)，138.8 (C-5)，130.8 (C-6)，105.6 (C-7)，148.1 (C-8)，148.2 (C-9)，108.4 (C-10)，123.2 (C-11)，101.3 (OCH_2O)，47.0 (C-1′)，28.6 (C-2′)，20.1 (C-3′, 4′)。

Pellitorine(**2**)淡黄色油状物；ESI-MS *m/z* 246 [M + Na]$^+$；^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)：δ_H 6.41 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-2)，7.20 (1H, dd, J = 10.9, 15.0 Hz, H-3)，6.00 (1H, m, H-4)，6.41 (1H, overlapped, H-5)，2.15 (2H, m, H-6)，1.41 (2H, m, H-7)，1.32 (4H, m, H-8, 9)，0.89 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-10)，3.16 (2H, t, J = 6.22 Hz, H-1′)，1.86 (1H, m, H-2′)，0.94 (6H, d, J = 6.6 Hz, H-3′, 4′)；^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$)：δ_C 166.4 (C-1)，122.2 (C-2)，141.4 (C-3)，127.9 (C-4)，139.7 (C-5)，32.2 (C-6)，27.8 (C-7)，30.6 (C-8)，21.7 (C-9)，13.3 (C-10)，46.4 (C-1′)，27.9 (C-2′)，19.5 (C-3′, 4′)。

(2*E*, 4*E*)-Dodecadienamide(**3**)淡黄色油状物；ESI-MS *m/z* 274 [M + Na]$^+$；^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)：δ_H 5.84 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-2)，7.13 (1H, dd, J = 10.5, 15.0 Hz, H-3)，5.90-6.01 (2H, m, H-4, 5)，6.44 (1H, br s, N-H)，3.09 (2H, t, J = 6.4 Hz, H-1′)，2.05 (2H, m, H-6)，1.75 (1H, m, H-2′)，1.22-1.35 (12H, m, H-7-11)，0.86 (6H, t, J = 7.0 Hz, H-3′, 4′)，0.84 (3H, m, H-12)；^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$)：δ_C 166.7 (C-1)，121.9 (C-2)，140.9 (C-3)，128.2 (C-4)，142.7 (C-5)，22.5-32.8 (C-6-11)，14.0 (C-12)，46.9 (C-1′)，28.7 (C-2′)，20.1 (C-3′, 4′)。

(2*E*,4*E*,8*E*)-Dehydropipernonaline(**4**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 362 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6): δ_H6.48 (1H, d, *J* = 14.7 Hz, H-2), 7.15 (1H, dd, *J* = 11.0, 14.7 Hz, H-3), 6.07-6.19 (2H, m, H-4, 5, 8), 6.36 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-9), 6.96 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-11), 6.67 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-14), 6.80 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, H-15), 5.96 (2H, s, OCH_2O), 3.51-3.54 (4H, m, H-2′, 6′), 2.31 (4H, m, H-6, 7), 1.45-1.65 (6H, m, H-3′, 4′, 5′); ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6): δ_C 165.2 (C-1), 121.1 (C-2), 141.1 (C-3), 128.4 (C-4), 142.6 (C-5), 33.4, 32.9 (C-6, 7), 130.8 (C-8), 130.4 (C-9), 133.0 (C-10), 105.9 (C-11), 148.8 (C-12), 147.5 (C-13), 108.7 (C-14), 120.4 (C-15), 101.8 (OCH_2O), 47.0, 43.3 (C-2′, 6′), 25.2-27.3 (C-3′, 4′, 5′)。

Homopellitorine(**5**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 260 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H: 0.88 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-10), 1.28 (2H, m, H-9), 1.30 (2H, m, H-8), 1.29 (2H, m, H-7), 2.16 (2H, m, H-6), 5.78 (1H, m, H-5), 6.74 (1H, dd, *J* = 7.2, 11.2 Hz, H-4), 7.43 (1H, m, H-3), 5.29 (1H, d, *J* = 14.7 Hz, H-2), 3.01 (1H, dd, *J* = 7.1, 14.2 Hz, H-1′a), 2.75 (1H, dd, *J* = 7.1, 14.2 Hz, H-1′b), 2.13 (1H, m, H-2′), 1.55 (2H, m, H-3′); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 166.7 (C-1), 122.4 (C-2), 140.1 (C-3), 129.0 (C-4), 140.7 (C-5), 33.8 (C-6), 30.0 (C-7), 32.8 (C-8), 22.4 (C-9), 16.7 (C-10).

4,5-Dihydropiperyline(**6**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 244 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H6.66 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-7), 6.70 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-10), 6.61 (1H, dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, H-11), 6.07 (1H, *J* = 15.1 Hz, H-2), 6.90 (1H, m, H-3), 5.90 (2H, s, OCH_2O), 3.43 ~ 3.51 (4H, M, H-2′, 5′), 2.41 ~ 2.69 (4H, M, H-4, 5), 1.82 ~ 1.92 (4H, M, H-3′, 4′); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 164.7 (C-1), 122.3 (C-2), 144.2 (C-3), 34.4 (C-4, 5), 135.0 (C-6), 108.1 (C-7), 147.5 (C-8), 145.7 (C-9), 100.8 (OCH_2O), 46.4 (C-2′), 45.7 (C-5′), 24.1 (C-3′), 26.1 (C-4′)。

Dihydroferuperine(**7**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 312 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H 6.19 (1H, d, *J* = 15.2 Hz, H-2), 6.81 (1H, overlapped, H-3), 6.62 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-7), 6.80 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-10), 6.63 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.8 Hz, H-11), 3.83 (3H, s, OCH_3), 3.34-3.55 (4H, m, H-2′, 6′), 2.43-2.68 (4H, m, H-4, 5), 1.52-1.63 (6H, m, H-3′, 4′, 5′); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 165.6 (C-1), 121.1 (C-2), 144.5 (C-3), 34.3 (C-4), 34.6 (C-5), 132.9 (C-6), 111.2 (C-7), 146.5 (C-8), 143.9 (C-9), 114.4 (C-10), 120.8 (C-11), 47.0, 43.2 (C-2′, 6′), 25.2-27.4 (C-3′, 4′, 5′)。

Sarmentine(**8**) **淡黄色油状**; ESI-MS *m/z* 244 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H6.06 (1H, d, *J* = 14.7 Hz, H-2), 7.24 (1H, dd, *J* = 14.7, 11.5 Hz, H-3), 6.15 (1H, dd, *J* = 14.7, 11.2 Hz, H-4), 6.05 (1H, m, H-5), 3.47-3.65 (4H, m, H-2′, 5′), 1.37-2.14 (8H, m, H-6, 7, 8, 9), 1.27 (H-3′, 4′), 0.86 (1H, t, *J* = 6.9 Hz, H-10); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 165.2 (C-1), 119.7 (C-2), 142.1 (C-3), 128.6 (C-4), 143.1 (C-5), 32.8 (C-6), 28.4 (C-7), 31.3 (C-8), 22.4 (C-9), 13.9 (C-10), 46.6 (C-2′), 45.8 (C-5′), 24.3 (C-3′), 26.0 (C-4′)。

Piperflaviflorine B(**9**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 420 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H 5.37 (1H, d, *J* = 14.8 Hz, H-2), 7.46 (1H, dd, *J* = 14.8, 10.9 Hz, H-3), 6.45 (1H, dd, *J* = 14.8, 10.9 Hz, H-4), 6.02 (1H, dt, *J* = 14.8, 7.4 Hz, H-5), 2.35 (2H, m, H-6), 2.58 (1H, t, *J* = 7.6 Hz, H-7), 2.38 (2H, m, H-8), 2.13 (2H, m, H-9), 2.21 (2H, m, H-10), 3.10 (2H, t, *J* = 6.4 Hz, H-1′), 1.67 (1H, m, H-2′), 0.91 (6H, d, *J* = 6.7 Hz, H-3′, 4′), 1.21 (3H, t, *J* = 6.7 Hz, H-5′), 5.95 (2H, br s, OCH_2O); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 174.3 (C-1), 134.2 (C-2), 145.0 (C-3), 128.8 (C-4), 146.3 (C-5), 36.3 (C-6), 38.1 (C-7), 132.1 (C-8), 109.1 (C-9), 143.8 (C-10), 148.1 (C-11), 112.4 (C-12), 131.1 (C-13), 101.9 (OCH_2O), 49.1 (C-1′), 25.2 (C-2′), 21.9 (C-3′, 4′), 16.1 (C-5′)。

Chingchengenamide A(**10**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 324 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H 5.87 (1H, d, *J* = 15.0 Hz, H-2), 7.13 (1H, dd, *J* = 15.0, 10.6 Hz, H-3), 6.10 (1H, dd, *J* = 15.0, 10.6 Hz, H-4), 5.99 (1H, dt, *J* = 15.0, 7.4 Hz, H-5),

2.35 (2H,m,H-6),2.58 (1H,t, J = 7.6 Hz,H-7),3.10 (2H,t,J = 6.4 Hz,H-1′),1.77 (1H,m,H-2′),0.9 (6H,d,J = 6.7 Hz,H-3′,4′),5.86 (2H,br s,OCH_2O),5.72 (1H,brs,N-H);^{13}C NMR (100 MHz,$CDCl_3$):δ_C166.4 (C-1),122.6 (C-2),141.0 (C-3),128.8 (C-4),140.3 (C-5),34.7 (C-6),34.7 (C-7),134.8 (C-8),107.9 (C-9),147.3 (C-10),145.5 (C-11),108.5 (C-12),120.9 (C-13),100.5 (OCH_2O),46.8 (C-1′),28.4 (C-2′),20.0 (C-3′,4′)。

Guineensine(**11**)**无色结晶**;ESI-MS m/z 378 [M + Na]$^+$;^{1}H NMR (600 MHz,$CDCl_3$):δ_H5.76 (1H,d,J = 15.0 Hz,H-2),7.18 (1H,dd,J = 15.0,10.1 Hz,H-3),6.27 (1H,d,J = 15.8 Hz,H-13),6.00-6.10 (3H,m,H-4,5,12),2.14 (4H,m,H-6,11),1.30-1.40 (8H,m,H-7,8,9,10),6.88 (1H,d,J = 1.2 Hz,H-15),6.72 (1H,d,J = 8.0 Hz,H-18),6.74 (1H,dd,J = 8.0,1.2 Hz,H-19),3.14 (2H,t,J = 6.5 Hz,H-1′),1.78 (1H,m,H-2′),0.9 (6H,d,J = 6.7 Hz,H-3′,4′),5.86 (2H,br s,OCH_2O),5.72 (1H,brs,N-H);^{13}C NMR (150 MHz,$CDCl_3$):δ_C166.4 (C-1),122.0 (C-2),141.5 (C-3),128.4 (C-4),143.3 (C-5),33.1 (C-6,11),28.2-29.5 (C-7,8,9,10),129.5 (C-12,13),132.6 (C-14),105.5 (C-15),148.1 (C-16),146.7 (C-17),108.4 (C-18),120.4 (C-19),101.1 (OCH_2O),47.1 (C-1′),28.0 (C-2′),20.0 (C-3′,4′)。

Pipernonaline(**12**)**无色结晶**;ESI-MS m/z 364 [M + Na]$^+$;^{1}H NMR (400 MHz,$CDCl_3$):δ_H6.96 (1H,d,J = 1.5 Hz,H-13),6.79 (1H,dd,J = 1.5,8.0 Hz,H-15),6.75 (1H,d,J = 8.0 Hz,H-14),6.32 (1H,d,J = 15.8 Hz,H-2),6.75 (1H,overlapped,H-3),6.41 (1H,dt, J = 1.3,15.0 Hz,H-9),6.12 (1H,dt, J = 7.0,15.0 Hz,H-8),5.95 (2H, s, OCH_2O),3.48-3.54 (4H, m, H-2′,6′),2.13-2.22 (4H,m,H-4,7),1.42-1.63 (10H,m,H-5,6,3′,4′,5′);^{13}C NMR (100 MHz,$CDCl_3$):δ_C165.1 (C-1),121.6 (C-2),145.5 (C-3),130.4 (C-8),129.3 (C-9),28.7-33.2 (C-4,5,6,7),133.1 (C-10),105.9 (C-11),148.8 (C-12),147.4 (C-13),108.7 (C-14),121.0 (C-15),101.8 (OCH_2O),47.0,43.2 (C-2′,6′),25.2-27.4 (C-3′,4′,5′)。

1-[(2E,4E)-1-Oxo-2,4-octadecadienyl] piperidine(**13**)**无色结晶**;ESI-MS m/z 370 [M + Na]$^+$;^{1}H NMR (400 MHz,$CDCl_3$):δ_H6.21 (1H,d,J = 14.8 Hz,H-2),7.19 (1H,dd,J = 14.7,10.8 Hz,H-3),6.13 (1H,dd,J = 15.0,10.9 Hz,H-4),6.00 (1H,m,H-5),3.39-3.60 (4H,m,H-2′,6′),1.16-2.14 (30H,m,H-3′,4′,5′,6-17),0.84 (1H,t,J = 6.6 Hz,H-18);^{13}C NMR (100 MHz,$CDCl_3$):δ_C165.5 (C-1),118.3 (C-2),142.7 (C-3),128.7 (C-4),142.5 (C-5),28.7-29.5 及 22.6 (C-6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17),14.0 (C-18),46.5,42.7 (C-2′,6′),25.2-27.4 (C-3′,4′,5′)。

Piperine(**14**)**无色结晶**;ESI-MS m/z 308 [M + Na]$^+$;^{1}H NMR (400 MHz,$CDCl_3$):δ_H6.33 (1H,d,J = 15.0 Hz,H-2),7.28 (1H,m,H-3),6.59-6.06 (2H,m,H-4,5),6.83 (1H,br s,H-7),6.73 (1H,br d,J = 8.0 Hz,H-10),6.62 (1H,d,J = 8.0 Hz,H-11),5.81 (2H,s,OCH_2O),3.33-3.54 (4H,m,H-2′,6′),1.36-1.55 (6H,m,H-3′,4′,5′);^{13}C NMR (100 MHz,$CDCl_3$):δ_C164.7 (C-1),122.0 (C-2),141.9 (C-3),124.8 (C-4),137.6 (C-5),130.3 (C-6),105.0 (C-7),147.6 (C-8),147.5 (C-9),107.8 (C-10),119.5 (C-11),100.8 (OCH_2O),42.6 (C-2′),25.1 (C-3′),24.1 (C-4′),26.2 (C-5′),46.3 (C-6′)。

N-(*m*-Methoxycinnamoyl) pyrrolidine(**15**)**无色结晶**;ESI-MS m/z 254 [M + Na]$^+$;^{1}H NMR (400 MHz,$CDCl_3$):δ_H6.71 (1H,d,J = 15.5 Hz,H-2),7.65 (1H,d,J = 15.5 Hz,H-3),7.04 (1H,d,J = 1.7 Hz,H-5),6.88 (1H,dd,J = 8.2,2.4 Hz,H-7),7.12 (1H,d,J = 7.7 Hz,H-8),7.27 (1H,dd,J = 10.8,5.1 Hz,H-9),3.68 - 3.54 (4H,m,H-2′,5′),1.98 (4H,m,H-3′,4′);^{13}C NMR (100 MHz,$CDCl_3$):δ_C164.6 (C-1),120.4 (C-2),141.5 (C-3),136.7 (C-4),113.1 (C-5),159.8 (C-6),115.0 (C-7),129.7 (C-8),119.1 (C-9),46.6 (C-2′),26.1 (C-3′),24.3 (C-4′),46.0 (C-5′)。

Cinnamopyrrolidide(**16**)**无色结晶**;ESI-MS m/z 202 [M + Na]$^+$;^{1}H NMR (400 MHz,$CDCl_3$):δ_H6.62 (1H,d,J = 15.5 Hz,H-2),7.58 (1H,d,J = 15.5 Hz,H-3),7.41 (1H,m,H-5),7.23 (3H,m,H-6,7,8),7.41 (1H,m,H-9),3.45 (4H,m,H-2′,5′),

1.78 (4H, m, H-3′, 4′); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 164.0 (C-1), 118.3 (C-2), 140.9 (C-3), 134.6 (C-4), 128.2 (C-5), 127.2 (C-6), 128.9 (C-7), 127.2 (C-8), 128.2 (C-9), 45.9 (C-2′), 25.5 (C-3′), 23.7 (C-4′), 45.4 (C-5′)。

2-Methoxy-*N*-[7′-(4′-methoxyphenyl) ethyl] benzamide(**17**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 309 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H 7.81 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-2, 6), 7.38 (2H, d, *J* = 7.4 Hz, H-3, 5), 7.49 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H-4), 3.75 (2H, dd, *J* = 14.1, 6.9 Hz, H-8′), 2.91 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-7′), 6.91 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2′, 6′), 7.31 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3′, 5′), 3.64, 3.87 (each 3H, s, MeO); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 168.1 (C-7), 133.1 (C-1), 127.1 (C-6), 124.3 (C-5), 132.7 (C-4), 125.1 (C-3), 125.3 (C-2), 44.8 (C-8′), 32.2 (C-7′), 134.2 (C-1′), 123.8 (C-2′, 6′), 116.4 (C-3′, 5′), 154.1 (C-4′), 56.1(MeO), 58.1 (MeO)。

Riparin I(**18**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 278 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H 7.71 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-2, 6), 7.38 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-3, 5), 7.46 (1H, t, *J* = 7.3 Hz, H-4), 3.65 (2H, dd, *J* = 13.1, 6.8 Hz, H-8′), 2.85 (2H, t, *J* = 7.02 Hz, H-7′), 6.84 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2′, 6′), 7.12 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3′, 5′), 3.77 (3H, s, MeO); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 167.5 (C-7), 134.6 (C-1), 129.7 (C-6), 128.5 (C-5), 131.3 (C-4), 128.5 (C-3), 129.7 (C-2), 41.4 (C-8′), 34.7 (C-7′), 130.9 (C-1′), 126.9 (C-2′, 6′), 114.0 (C-3′, 5′), 158.2 (C-4′), 55.3 (MeO)。

Stigmalactam(**19**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 278 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ_H 8.52 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-5), 7.06 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.5 Hz, H-7), 7.80 (1H, d, *J* = 8.7, Hz, H-8), 7.15 (1H, s, H-9), 3.90, 4.09, 4.37 (9H, s, 3 × MeO), 10.8 (1H, s, NH), 9.7 (1H, s, OH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ_C 109.9 (C-1), 153.2 (C-2), 145.7 (C-3), 156.2 (C-4), 129.9 (C-4a), 125.3 (C-4b), 110.6 (C-5), 155.4 (C-6), 116.6 (C-7), 130.0 (C-8), 127.1 (C-8a), 105.7 (C-9), 131.7 (C-10), 126.4 (C-10a), 61.4, 60.8, 62.5 (3 × MeO), 166.1 (CO)。

Piperolactam D(**20**) **无色结晶**; ESI-MS *m/z* 318 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ_H 9.42 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.46 (2H, m, H-6, 7), 7.81 (1H, d, *J* = 7.3, Hz, H-8), 7.19 (1H, s, H-9), 3.93, 4.38 (6H, s, 2 × MeO); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ_C 104.6 (C-1), 159.8 (C-2), 141.5 (C-3), 154.5 (C-4), 114.0 (C-4a), 128.9 (C-4b), 128.1 (C-5), 126.0 (C-6), 126.5 (C-7), 129.4 (C-8), 134.3 (C-8a), 107.2 (C-9), 127.9 (C-10), 135.5 (C-10a), 62.8, 61.9 (2 × MeO), 169.9 (CO)。

Piperchabamide H(**21**) **无色油状物**; ESI-MS *m/z* 649 [M + Na]$^+$; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H 5.82 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-2), 5.69 (1H, m, H-3), 3.53 (1H, br s, H-4), 3.66 (1H, br d, *J* = 11.0 Hz, H-5), 6.72 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-7), 6.73 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-10), 6.67 (1H, br s, H-11), 5.86 (2H, br s, H-12), 3.53 (4H, br s, H-1′, 5′), 1.43 (2H, br s, H-2′), 1.55 (2H, br s, H-4′), 1.43 (2H, br s, H-3′), 4.01 (1H, dd, *J* = 10.8, 11.0 Hz, H-2″), 2.12 (1H, br s, H-3″), 1.25 (1H, m, H-4″a), 1.43 (1H, br s, H-4″b), 1.35 (1H, m, H-5″a), 1.55 (1H, br s, H-5″b), 1.55 (2H, br s, H-6″), 2.12 (2H, m, H-7″), 5.98 (1H, dt, *J* = 15.5, 7.0 Hz, H-8″), 6.24 (1H, d, *J* = 15.5 Hz, H-9″), 6.86 (1H, br s, H-11″), 6.87 (1H, br s, H-14″), 6.73 (1H, br d, *J* = 8.0 Hz, H-15″), 5.92 (2H, br s, H-16″), 3.06-3.37 (4H, m, H-1‴, 5‴), 1.19-1.25 (4H, m, H-2‴, 4‴), 1.43 (2H, br s, H-3‴); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 170.4 (C-1), 133.8 (C-2), 123.3 (C-3), 37.8 (C-4), 46.5 (C-5), 137.8 (C-6), 108.1 (C-7), 147.4 (C-8), 145.9 (C-9), 108.8 (C-10), 121.3 (C-11), 100.6 (C-12), 42.7, 46.9 (C-1′, 5′), 25.7, 25.8 (C-2′, 4′), 24.6 (C-3′), 173.4 (C-1″), 45.0 (C-2″), 39.5 (C-3″), 29.7 (C-4″), 29.3 (C-5″), 26.9 (C-6″), 32.8 (C-7″), 129.1 (C-8″), 129.4 (C-9″), 132.3 (C-10″), 105.2 (C-11″), 147.8 (C-12″), 146.4 (C-13″), 107.9 (C-14″), 120.1 (C-15″), 100.8 (C-16″), 42.7, 46.9 (C-1‴, 5‴), 26.0, 26.7 (C-2‴, 4‴), 24.5 (C-3‴)。

Nigramide B(**22**) **无色油状物**; ESI-MS *m/z* 530 [M + Na]$^+$; ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C 170.5 (C-1), 40.8 (C-2), 123.3 (C-3), 133.8 (C-4), 45.5 (C-5), 137.7 (C-6), 108.8 (C-7), 147.5 (C-

8)，146.0 (C-9)，108.0 (C-10)，121.3 (C-11)，100.6 (OCH_2O)，47.3 (C-1′)，26.8 (C-2′)，24.6 (C-3′)，25.8 (C-4′)，43.1 (C-5′)，172.3 (C-1″)，44.5 (C-2″)，44.1 (C-3″)，127.5 (C-4″)，131.9 (C-5″)，131.9 (C-6″)，105.4 (C-7″)，147.8 (C-8″)，146.8 (C-9″)，108.1 (C-10″)，120.7 (C-11″)，101.0 (OCH_2O)，42.7，46.7 (C-1‴，5‴)，26.0，26.4 (C-2‴，4‴)，24.5 (C-3‴)。

2.2 化合物结构鉴定

从黄花胡椒中分离得到 22 **个化合物(1～22)，其化学结构通过核磁共振、质谱以及旋光等波谱和光谱手段，并与文献报道的数据对比，分别鉴定为** piperlonguminine(**1**)[12]、pellitorine(**2**)[13]、(2*E*,4*E*-dodecadienamide(**3**)[14]、(2*E*,4*E*,8*E*)-dehydropipernonaline(**4**)[15]、homo-pellitorine(**5**)、4,5-dihydropiperyline(**6**)[16]、dihydroferuperine(**7**)[17]、sarmentine(**8**)[18]、piper-flaviflorine B(**9**)、chingchengenamide A(**10**)[19]、guineensine(**11**)[12]、pipernonaline(**12**)[20]、1-[(2*E*,4*E*)-1-oxo-2,4-octadeca-dienyl] piperidine(**13**)[21]、piperine(14)[22]、*N*-(*m*-methoxycinnamoyl) pyrrolidine(**15**)[23]、cinnamopyrrolidide(**16**)[24]、2-methoxy-*N*-[7′-(4′-methoxy-phenyl)-ethyl] benzamide(**17**)、riparin I(**18**)[25]、stigmalactam(**19**)[26]、piperolactam D(**20**)[27]、piper-chabamide H(**21**)[28] **和** nigramide B(**22**)[29]**，均为胡椒酰胺类生物碱(图** 1)。

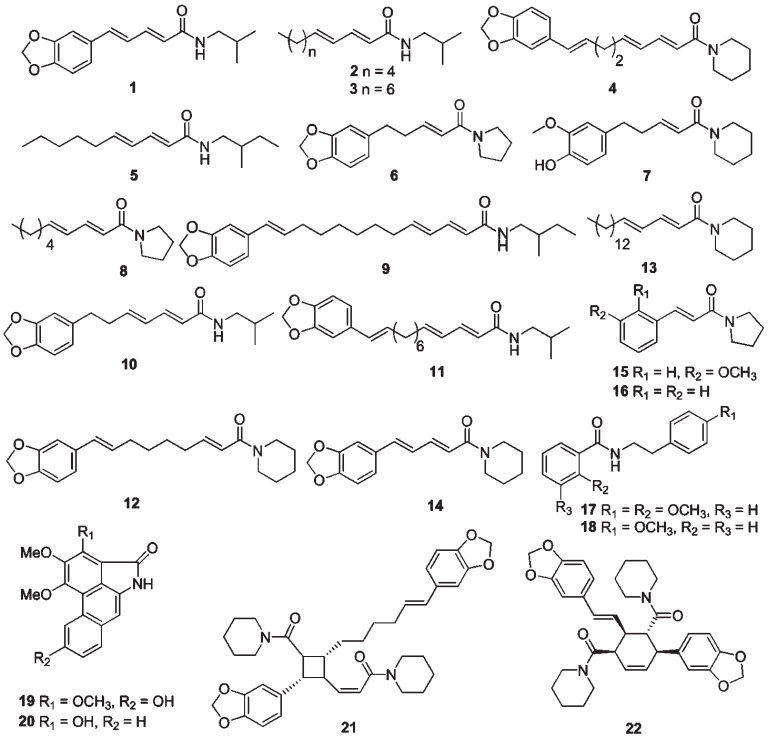


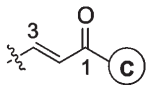
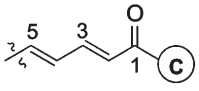
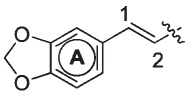
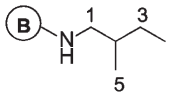
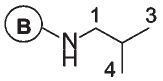
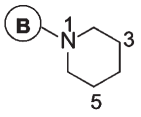
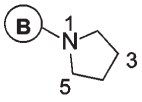
图 1 **黄花胡椒中的酰胺类化合物** 1～22

Fig. 1 Piper amides (**1-22**) from *P. flaviflorum*

表 1 **胡椒酰胺的碳谱信号特征**

Table 1 Characteristic ^{13}C NMR signals of piper amides

单元 Moiety	结构 Structure	位置 Position	δ_C (ppm)
A		1	130-135，C
		2	105-109，CH
		3	146-148，C
		4	145-146，C

		5	108-110,CH
		6	120-122 CH
		7	100-101,-OCH_2O-
B1		1	166-167,C
		2	123-125,CH
		3	143-144,CH
B2		1	166-167,C
		2	120-123,CH
		3	140-142,CH
		4	127-129,CH
		5	142-144,CH
B3		1	128-130,CH
		2	122-130,CH
C1		1	45.2,CH_2
		2	35.0,CH
		3	27.0,CH_2
		4	11.3,CH_3
		5	17.2,CH_2
C2		1	46.8,CH_2
		2	28.6,CH
		3	20.1,CH_3
		4	20.1,CH_3
C3		2	42.5,CH_2
		3	26.1,CH_2
		4	24.8,CH_2
		5	26.9,CH_2
		6	46.2,CH_2
C4		2	46.5,CH_2
		3	26.0,CH_2
		4	24.2,CH_2
		5	46.0,CH_2

化合物 1 ~ 22 的化学结构可以片段划分为由 A、B、C 三个部分组成(图 2),A 片段通常为含有二氧亚甲基、羟基或甲氧基的取代苯环; B 片段通常为不饱和/饱和脂肪链; C 片段是目前用于胡椒酰胺类生物碱类别划分的片段,一般含有异丙基、2-甲基丁基、哌啶环,和吡咯环,等。本文以我们从黄花胡椒(*P. flaviflorum*)中分离得到的化合物 1 ~ 22 的核磁共振谱和数据为例进行分析,探讨应用核磁共振波谱进行结构鉴定的规律。

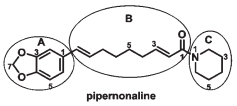


图 2　哌啶类生物碱的结构片段

Fig. 2　Structure moieties of pipernonaline

2.3　胡椒酰胺类化合物的特征碳信号

胡椒酰胺类化合物的碳信号非常有特征,如化合物 1、4、6、9 ~ 12 和 14,分子中都一个 3,4-二氧亚甲基取代的苯环(A 片段),该片段信号最为特征(图 3)。二氧亚甲基碳信号位于 δ_C 100 ~ 101(-OCH_2O-),3,4-二氧取代的 ABX 系统苯环的碳信号分别位于 δ_C 130 ~ 135(C-1),105 ~ 109(CH-2),

146 ~ 148(C-3) ,145 ~ 146(C-4) ,108 ~ 110(CH-5) 和 120 ~ 122(CH-6) (表 1) 。

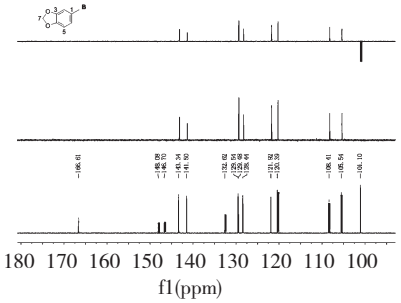


图 3 以化合物 1 为例 A 片段的碳谱及 DEPT 谱信号特征(加粗标出部分)

Fig. 3 Characteristic ^{13}C NMR signals (bold) of moiety A in case of compound **1**

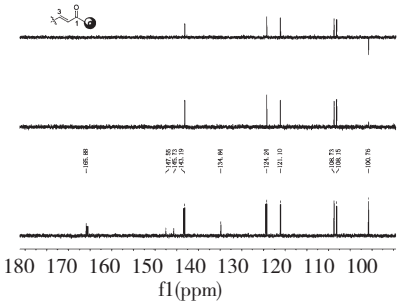


图 4 以化合物 2 为例 B1 片段的碳谱及 DEPT 谱信号特征(加粗标出部分)

Fig. 4 Characteristic ^{13}C NMR signals (bold) of moiety B1 in case of compound **2**

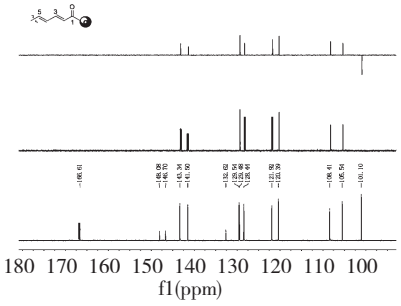


图 5 以化合物 3 为例 B2 片段的碳谱及 DEPT 谱信号特征(加粗标出部分)

Fig. 5 Characteristic ^{13}C NMR signals (bold) of moiety B2 in case of compound **3**

B 片段的特征信号主要是酰胺羰基,与酰胺羰基所共轭的双键以及与 3,4-二氧亚甲基苯环 A 片段共轭的双键信号(图 4 ~ 6) 。酰胺羰基的 C 信号通常位于 δ_C164 ~ 167 之间(图 4) (表 1) 。与酰胺羰基共轭的双键大多情况下是一对(B1) 到两对(B2) 双键。当有一对共轭双键(B1) 时(化合物 **6**、**7**、**12**) ,双键通常在 δ_C121 ~ 124 以及 δ_C143 ~ 145 范围内分别有一个 CH 信号(图 4) ,当有两对共轭双键时(化合物 **1** ~ **5**、**8** ~ **11**、**13** ~ **14**) ,通常在 δ_C118-129 以及 δ_C138-143 范围内分别有两个 CH 信号(图 5) 。与 3,4-二氧亚甲基苯环 A 片段有共轭双键时,该双键的 2 个 C 信号的化学位移则极为接近,有时甚至仅相差 0. 1 ppm,出现在 δ_C128 ~ 130 之间(图 6) 。除了双键外,B 片段中通常含有较多的 CH_2,且其个数多为偶数,但也有奇数存在。该部分的 CH_2 信号通常出现在 δ_C25 ~ 35 范围之间,数量多时,信号重叠现象较为严重,难以确定 CH_2 个数,此时需要结合质谱进行推断(表 1) 。

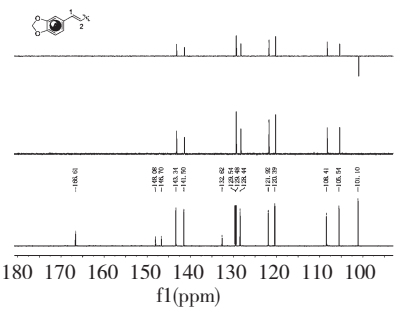


图 6 以化合物 4 为例 B3 片段的碳谱及 DEPT 谱信号特征(加粗标出部分)

Fig. 6 Characteristic ^{13}C NMR signals (bold) of moiety B3 in case of compound **4**

C 片段是区别酰胺生物碱类型的重要结构单元,其化学位移受到 A、B 片段结构影响较小,化学位移的变化也较小,所以该片段的信号也最为特征(图 7 ~ 10) 。C1、C2、C3、C4 分别代表 2-甲基丁基、异丁基、吡咯类和哌啶类酰胺生物碱。其中,C1 的核磁共振数据极容易与 C2 混淆(图 7 和图 8) ,因为 C1 和 C2 均含有一个与 NH 相连的 CH_2,一个 CH,以及一个甲基信号。但是 C1 比 C2 多出一个 CH_2 (C-3′) 信号。同时,如果是不含 A 片段的胡椒酰胺类化合物,其 C1 和 C2 中的 CH_3 信号容易与以甲基结尾的 B 片段甲基取代基信号相混淆。仔细观察这两个片段的 CH 信号,可以发现,C1 中 CH 信号为 δ_C 35 左右,而 C2 中 CH 信号为 δ_C 28 左右,而与 NH 相连的 CH_2 的化学位移在 δ_C 45 ~ 46 之间,则可确定并且区分这两类酰胺类化合物。

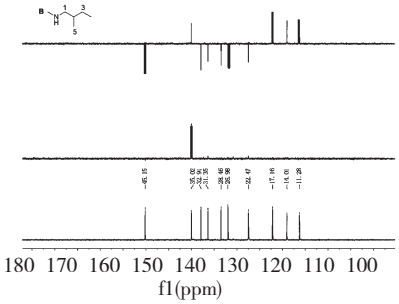


图 7　以化合物 5 为例 C1 片段的碳谱及 DEPT 谱信号特征(加粗标出部分)

Fig. 7　Characteristic ^{13}C NMR signals (bold) of moiety C1 in case of compound **5**

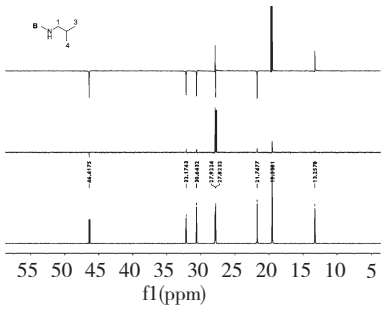


图 8　以化合物 6 为例 C2 片段的碳谱及 DEPT 谱信号特征(加粗标出部分)

Fig. 8　Characteristic ^{13}C NMR signals (bold) of moiety C2 in case of compound **6**

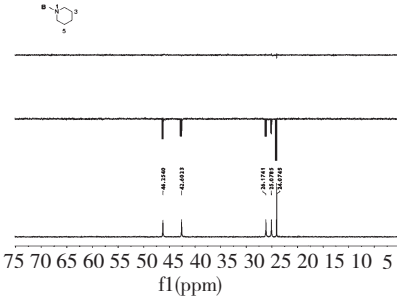


图 9　以化合物 7 为例 C3 片段的碳谱及 DEPT 谱信号特征(加粗标出部分)

Fig. 9　Characteristic ^{13}C NMR signals (bold) of moiety C3 in case of compound **7**

啶酰胺类化合物中哌啶环上的 5 个碳信号一般为 δ_C 46、43、27、26 和 25,其中前 4 个碳信号较最后 δ_C25 左右的信号弱,信号强度仅为该信号(δ_C25)强度的一半(图 9)。吡咯环的四个碳信号一般为 δ_C 46、45、26 和 24,且信号强度都较强(图 10)。值得注意的是,吡咯类以及哌啶类 C 片段的 C 原子出现

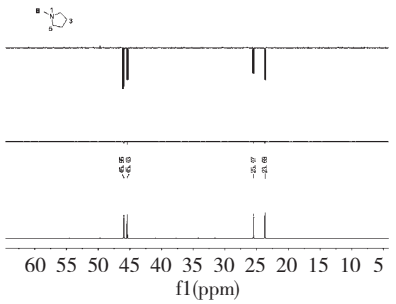


图 10　以化合物 8 为例 C4 片段的碳谱及 DEPT 谱信号特征(加粗标出部分)

Fig. 10　Characteristic ^{13}C NMR signals (bold) of moiety C4 in case of compound **8**

了化学等价但磁不等价的现象,该现象是由酰胺类成分的互变异构引起的(图 11),详细解释请参考图 11,双键和羰基之间存在互变异构。以上的化学位移值均是在氘代氯仿中测得(表 1)。

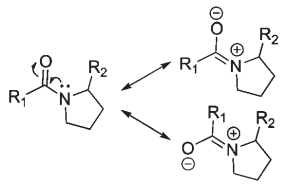


图 11　吡咯类酰胺生物碱的结构特征

Fig. 11　Resonance structures of pyrrolidine-type amide

2.4　胡椒酰胺类成分的主要特征氢信号

虽然酰胺生物碱含有较多的饱和脂肪碳(B 和 C 片段),但是 C 片段中氮原子产生的诱导效应使该片段的氢信号较 B 片段的处于低场,同时 C 片段中的甲基信号也较为容易分辨。总体来说,C 片段的氢信号受 A、B 片段氢信号的影响较少(表 2)。

C1 是 2-甲基丁基酰胺类的特征结构,该结构片段一共有 6 个不等价氢,C-1 由于与手性中心 C-2 相连,所以 C-1 上的两个氢磁不等价,分别有两个偶合常数,12.8 Hz 为同碳偶合,6.1 和 6.5 Hz 分别是与 H-2 的偶合常数。H-1a 与 H-1b 的氢信号成对出现,呈对称峰形。H-2 与 H-3 信号峰矮并且呈现多重峰,化学位移在 δ_H1.10 ~ 1.60 之间。H-4 由于与 H-3 相邻,呈现 t 形峰,偶合常数大概为 6.0 Hz,H-5 与 H-2 相邻,呈现 d 形峰,偶合常数约为 7.0 Hz。H-4 与 H-5 的化学位移在 δ_H0.90 左右(图 12)。C2 异丁基酰胺类异丁基的氢化学位移一般在 δ_H3.19(H-1)和 1.75(H-2),而甲基氢在 δ_H0.87(H-3,4)为一个清晰的 d 峰。一般情况下,异丁基氢信号不会与 B 片段的重叠,但当 A 片段为末端甲基时,则

分子中的三个甲基氢信号会在 δ_H0.87 左右出现重　　叠，如化合物 3（图 13）。

表 2　胡椒酰胺 C 片段的氢谱信号特征

Table 2　Characteristic ^{1}H NMR signals of C moiety

单元 Moiety	结构 Structure	编号 No.	δ_H (ppm)
C1		1	3.28 (br dt, 12.8, 6.1)
			3.15 (br dt, 12.8, 6.5)
		2	1.60 (m)
		3	1.16 (m)
		4	0.90 (t, 5.5)
		5	0.92 (d, 6.6)
C2		1	3.19 (t, J = 6.5 Hz)
		2	1.75 (m)
		3,4	0.87 (d, J = 6.7 Hz)
C3		2,6	3.54-3.57 (m)
		3,5	1.52 (br s)
		4	1.62-1.64 (m)
C4		2,5	3.47-3.52 (m)
		3,4	1.81-1.96 (m)

C3 哌啶酰胺中哌啶环氢信号一般出现在 δ_H 3.54 ~ 3.57，1.52，1.62 ~ 1.64 这三个区域。哌啶环氢的裂分受到样品浓度影响较大，浓度高时在 δ_H 3.54 ~ 3.57 之间呈两个 br s 峰，浓度低时，扫描次数多时呈一个 m 峰。处在 δ_H1.62 ~ 1.64 的 H-4 信号，高浓度时呈 br s 浓度较低时呈 m 峰。除 H-2、H-6 以及 H-4 的信号峰外，H-3 和 H-5 易与其他 CH_2 信号峰重叠，此时则需要依赖积分进行判断和排除。如化合物 piperine（14）[13] 的 H-3 和 H-5 信号与 B 片段中两个脂肪链上的 CH_2 在 δ_H1.62 ~ 1.64 处重叠，显示该部分信号包含 8 个氢，此时可通过 H-2 和

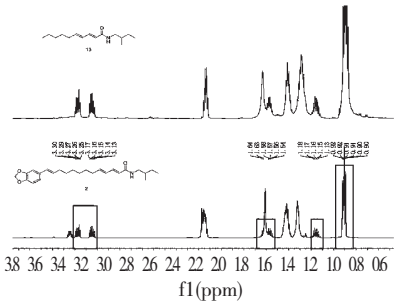


图 12　酰胺生物碱 C1 片段的氢谱的信号特征（方框部分）

Fig. 12　Characteristic ^{1}H NMR signals (in frame) of C1 moiety

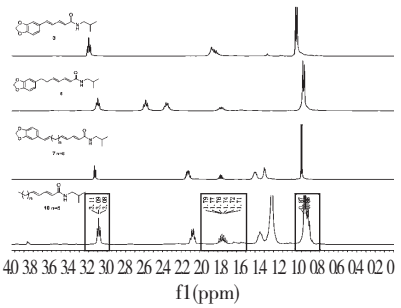


图 13　酰胺生物碱 C2 片段的氢谱的信号特征（方框部分）

Fig. 13　Characteristic ^{1}H NMR signals (in frame) of C2 moiety

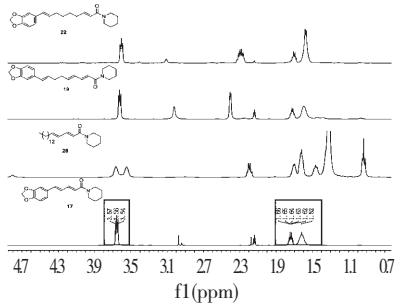


图 14　酰胺生物碱 C3 片段的氢谱的信号特征（方框部分）

Fig. 14　Characteristic ^{1}H NMR signals (in frame) of C3 moiety

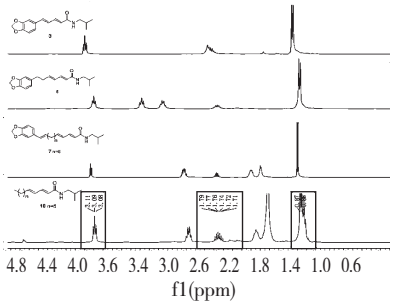


图 15　酰胺生物碱 C3 片段的氢谱的信号特征(方框部分)

Fig. 15　Characteristic ^{1}H NMR signals (in frame) of C3 moiety

H-6 的出现,可判断 H-3 和 H-5 的信号重叠以及哌啶环的存在(图 14)。C4 吡咯酰胺中吡咯环的氢信号一般出现在 δ_H3.47 ~ 3.52(H-2,5),1.81 ~ 1.86,1.91 ~ 1.96(H-3,4) 这三个区域。吡咯环氢的峰形均呈 m 峰。一般情况不与 B 片段的脂肪碳重叠,具有较好的辨识性(图 15)。

此外,胡椒属植物除了以上几种数量较多的酰胺类化合物外,还有苯基酰胺类(benzylamine)[14],如 2-methoxy-*N*-[7′-(4′-methoxyphenyl) ethyl] benzamide(**16**)[30]、2-hydroxy-benzoic acid *N*-2-(4′-hydroxyphenyl) ethylamide (**17**)[31] 和 riparin I (**18**)[25];马兜铃酰胺类(aristolactam 型),如 stigmalactam(**19**)[17] 和 piperolactam D(**20**)[27];酰胺类二聚体(dimeric amide),如 piperchabamide H(**21**) 和 nigramide B(**22**)[28,29] 等。苯基酰胺类(**16 ~ 18**) 的 ^{13}C NMR 中显示有两组苯环信号在 δ_C111 ~ 158,两个 CH_2 信号在 δ_C34,41,以及一个酰胺羰基在 δ_C165 ~ 167 出现。马兜铃酰胺类(**19 ~ 20**) 碳谱最大的特征是芳香季碳信号数量多,而高场区信号较少。酰胺类二聚体(**21 ~ 22**) 质谱所显示的分子量明显较其单体分子量大,此外在 ^{13}C NMR 中可以看到单体信号,且成对出现,酰胺羰基化学位移向低场移动,出现在 δ_C170 ~ 173,最为特征的表现是出现四个来自新形成的四元或六元环中的季碳信号。

胡椒酰胺类生物碱结构多样,活性显著。本文基于胡椒酰胺类成分的研究,总结该类成分核磁碳谱和氢谱的规律,为胡椒酰胺类生物碱成分的结构鉴定提供参考。

参考文献

1　Chinese Academy of Sciences Editorial Committee of Flora of China (中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora of China(中国植物志). Beijing: Science Press, 1982. 20, 14-70.

2　Chinese Academy of Sciences Editorial Committee of Flora of China (中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora of China (中国植物志), Beijing: Science Press, 1982. 20, 16.

3　Cai SQ (蔡少青), Wang X(王璇). Study on Commonly Used Medicinal Species of the North. Beijing: Beijing Medical University Press, 2003. 6, 455.

4　Shi J (施江), Xin L(辛莉), Tan L(谭琳), *et al*. Magical tropical specific resources, kava. *Bull Biol* (生物学通报), 2008, 43(6): 26-28.

5　Aggarwal BB, Heber D. Spices and dietary supplements with anti-inflammatory activity. *Immunonutrition*, 2014, 317-332.

6　Ferreira WS, Franklim TN, Loper ND, *et al*. Piperine, its analogs and derivatives: potential as antiparasitic drugs. *Revista Virtual de Quimica*, 2012, 4: 208-224.

7　Teschke R. Kava, kavapyrones and toxic liver injury. *Zeitschrift fur Gastroenterologie*, 2003, 41: 395-404.

8　Amarowicz R. Antioxidant activity of peppers. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2014, 116: 237-239.

9　Bhujbal SS, Patil MJ, Chitlange SS, *et al*. Herbal drugs for the treatment of mental disorders. *Pharm Rev*, 2008, 6: 241-244.

10　Ernst E. Popular. Herbal medicines havinge ffects on the central nervous system. *Nutr Neurosci*, 2005: 383-391.

11　Zhang K(张可), Chen CX(陈昌祥), Wang DZ(王德祖), *et al*. A new dimer of amide from *Piper longum*. *Acta Botan Yannanica* (云南植物研究), 1996, 18: 353-355.

12　Wu S, Sun C, Pei S, *et al*. Preparative isolation and purification of amides from the fruits of *Piper longum L*. by upright counter-current chromatography and reversed-phase liquid chromatography. *J Chromatogr A*, 2004, 1040: 193-204.

13　Parkik, Lee SG, Shin SC, *et al*. Larvicidal activity of isobutylamides identified in *piper nigrum* fruits against three mosquito species. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 1866-1870.

14　Huang XZ (黄相中), Yin Y(尹燕), Huang WQ(黄文全), *et al*. Alkaloids and lignans from stems of *Piper betle*. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 2010, 35: 2285-2288.

15　Lee SW, Rho MC, Park HR, *et al*. Inhibition of diacylglycerol acyltransferase by alkamides isolated from the fruits of *piper longum* and *Piper nigrum*. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 9759-9763.

16　Kiuchif, Nakamura N, Tsuda Y, *et al*. Studies on crude drugs effective on visceral larva migrans. IV. isolation and identification of larvicidal principles in pepper. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36: 2452-2465.

17　Liu WF(刘文峰), Jiang ZY(江智勇), Chen JJ(陈纪军), *et al*. Chemical constituents from *piper longum*. *Chin J Chin Mat Med*(中国中药杂志), 2009, 34: 2891-2894.

(下转第 1180 页)

vonoids bind to and prevent H1N1 infection *in vitro*. *Phytochemistry*,2009,70:1255-1261.

8 Chen M(陈敏),Tu Y(涂媛),Gui C(桂春),*et al*. Different regions and medicinal parts of big grape leaves snake is determined and the content of glycosides. *Mod Tradit Chin Med*(中国现代中药),2014,4:177-178.

9 Shen J(沈进),Liang J(梁健),Peng SL(彭树林),*et al*. The chemical composition of star phoenixnamely research. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2004,16:391-394.

10 Singab A,Rola M,Sally S,*et al*. Phenolics from *Kalanchoe marmorata* Baker Family Crassulaceae. *Bull Faculty Pharm*,2011,49(1):1-5.

11 Chung SK,Kim YC,Tayaka YT,*et al*. Novel flavonol,7-*O*-methylmearnsitrin from *Sageretia theezans* and its antioxidant effect. *J Agric Food Chem*,2004,42:4664-4668.

12 Braca A,De Tommasi,Menez J. Three flavonoids from *Licania heteronmorpha*. *Phytochemistry*,1999,51:1121-1124.

13 Al-Musayeib N,Perveen S,Fatima I,*et al*. Antioxidant,anti-glycation and anti-inflammatory activities of phenolic constituents from *Cordia sinensis*. *Molecules*,2011,16:10214-10226.

14 Lopez-Perez JL,Erazo S,Delporte C,*et al*. Two new dammarane triterpenoids from *Kageneckia angustifolia* D. Don. *Magn Reson Chem*,2005,43:943-947.

15 Zhu CL(朱春玲). Study on the chemical ingredients in mandarin grass n-butanol part. *J Chin Med Mater*(中药材),2014,37:608-610.

(上接第1191页)

18 Huang H,Morgan CM,Asolkar RN,*et al*. Phytotoxicity of sarmentine isolated from long pepper (*Piper longum*) fruit. *J Agric Food Chem*,2010,58:9994-10000.

19 Li Y,Zhang Y,Huang Z,*et al*. Stereoselective synthesis of naturally occurring unsaturated amide alkaloids by a modified ramberg-baecklund reaction. *Can J Chem*,2004,82:622-630.

20 Tabuneng W,Bando H,Amiya T. Studies on the constituents of the crude drug "piperis longi fructus." on the alkaloids of fruits of *piper longum* L. *Chem Pharm Bull*,1983,31:3562-3565.

21 Sun C,Pei S,Pan Y,*et al*. Rapid structural determination of amides in *piper longum* by high-performance liquid chromatography combined with ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectro*,2007,21:1497-1503.

22 De Araujo-Junior JX,Da-Cunha EVL,Chaves MCDO,*et al*. Piperdardine,a piperidine alkaloid from *Piper tuberculatum*. *Phytochemistry*,1997,44:559-561.

23 Achenbach H,Karl W. Isolation of two new pyrrolidides from *Piper methysticum*. *Chemische Berichte*,1970,103:2535-2540.

24 Ishihara H,Hori K,Sugihara H,*et al*. Highly diastereo-and enantioselective aziridination of α,β-unsaturated amides with diaziridine and mechanistic consideration on its stereochemistry. *Helv Chim Acta*,2002,85:4272-4286.

25 Niu XM,Li SH,Peng LY,*et al*. Constituents from *Limonia crenulata*. *J Asian Nat Prod Res*,2001,3:299-311.

26 Nayyatip S,Thaichana P,Buayairaksa M,*et al*. Aristolactam-type alkaloids from *orophea enterocarpa* and their cytotoxicities. *Int J Mol Sci*,2012,13:5010-5018.

27 Desai SJ,Chaturvedi R,Mulchandani NB. Piperolactam D,a new aristolactam from indian piper species. *J Nat Prod*,1990,53:496-497.

28 Matsuda H,Ninomiyak,Morikawa T,*et al*. Hepatoprotective amide constituents from the fruit of *piper chaba*: structural requirements,mode of action,and new amides. *Bioorgan Med Chem*,2009,17:7313-7323.

29 Wei K,Li W,Koike K,*et al*. Nigramides A-S,dimeric amide alkaloids from the roots of *Piper nigrum*. *J Org Chem*,2005,70:1164-1176.

30 Strunz GM,Finlay HJ. Expedient synthesis of unsaturated amide alkaloids from piper spp: exploring the scope of recent methodology. *Can J Chem*,1996,74:419-432.

31 Ley JP,Bliga M,Paetz S,*et al*. New bitter-masking compounds: hydroxylated benzoic acid amides of aromatic amines as structural analogues of homoeriodictyol. *J Agric Food Chem*,2006,54:8574-8579.