

末端;又因为甲醇解后的FAM中4个成分只含直链结构,所以反异末端结构肯定存在于LCB部分。

化合物CR的 $^{13}\text{C}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR和DEPT谱中 $\delta_{\text{C}}$  72.5、 $\delta_{\text{H}}$  3.99信号表明,长链碱基部分C-3位上连有-OH,所以长链碱部分为1,3-二羟基鞘氨醇。 $\delta_{\text{C}}$  134.9、129.9表明化合物有一个双键存在与C-4与C-5之间<sup>[1]</sup>,双键的构型是根据双键的偶合常数和峰形来判断的,质子信号( $J=14.8\text{ Hz}$ )为多重峰,双键为E型。为了进一步确定长链碱部分的结构,对此部分进行乙酰化。得到LCB的乙酰化物溶液并进行GC-MS分析,测知LCB的乙经物溶液中只含有一个乙酰化物成分,其相对分子质量为399,所以可以确定LCB部分共有16个碳,为含有2个双键的1,3-二羟基-十六碳二烯鞘氨醇,即4种脂肪酸甲酯具有相同的LCB部分。LCB的立体化学是由其旋光值和质子的化学位移共同确定的。

为了进一步确定LCB部分中另外一个双键的位置,对LCB部分的铕物进行二甲基二硫化物的衍生化。所得产物测定EI-MS,给出特征碎片峰 $m/z$  187( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{S}$ ),表明双键位于长链碱的C-8、C-9位。双键的构型,是根据双键上2个质子的偶合常数和峰形来确定的,质子信号( $J=15\text{ Hz}$ )为多重峰,故双键为E型。综合以上信息,长链碱部分的结构为(2S,3R,4E,8E)-4,5(8,9)-二烯鞘氨醇。

结合以上分析,化合物CR是4种脑苷脂类化合物的混合物,结构确定如下,CR-1:1-O- $\beta$ -D-吡喃

葡萄糖-(2S,3R,4E,8E)-2-正二十二烷酰氨基-13-甲基-4,8-十六烷二烯-1,3-二醇;CR-2:1-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(2S,3R,4E,8E)-2-[(2R)-2-羟基-二十二烷酰氨基]-13-甲基-4,8-十六烷二烯-1,3-二醇;CR-3:1-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(2S,3R,4E,8E)-2-[(2R)-2-羟基-二十三烷酰氨基]-13-甲基-4,8-十六烷二烯-1,3-二醇;CR-4:1-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(2S,3R,4E,8E)-2-[(2R)-2-羟基-二十四烷酰氨基]-13-甲基-4,8-十六烷二烯-1,3-二醇。查阅文献,此4个化合物均为首次从该种海参体内分得。

## References:

- [1] Heodore A W K, Lewis W C, Li S C, et al. Carbon-13C NMR spectroscopy of a cerebroside, proof of the  $\beta$ -pyranosyl structure of D-glucosylceramide [J]. *J Bio Chem*, 1979, 254(7): 2326-2328.
- [2] Jung E H, Lee C O, Kim Y C, et al. New bioactive cerebroside from *Arisaema amurense* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(3): 319-322.
- [3] Falk K E, Karlsson K A, Samuelsson B E. Proton nuclear magnetic resonance analysis of anomeric structure of glycosphingolipids [J]. *Arch Biochem Biophys*, 1979, 192: 164-176.
- [4] Kim S Y, Choe Y H, Huh H, et al. New antihepatotoxic cerebroside from *Lycium chinense* fruits [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60: 274-276.
- [5] Loukaci A, Bulter-Ponce V, Longeon A, et al. New lipids from the tunicate cystodytes ef. Dellechiaiei, as PLA2 inhibitors [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(6): 799-802.
- [6] Yamada K, Hara E, Miyamoto T, et al. Isolation and structure of biologically active glycosphingolipids from the sea cucumber *Cucumaria echinate* [J]. *J Org Chem*, 1998(1): 371-378.
- [7] Inagaki M, Ispte B, Kanano Y, et al. Isolation and structure of three new ceramides from the starfish *Acanthaster planci* [J]. *J Org Chem*, 1998(1): 129-131.

## 姜黄挥发油抗癌活性成分研究

孙秀燕<sup>1\*</sup>, 李秀琴<sup>2</sup>, 王金辉<sup>2</sup>, 赵春超<sup>2</sup>, 刘珂<sup>1</sup>

(1. 烟台大学药学院, 山东 烟台 264005; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

姜黄挥发油为姜黄 *Curcuma longa* L. 的有效部位,经生物学实验表明,对肿瘤有明显的抑制作用和增强免疫功能<sup>[1]</sup>。为了揭示该制剂抗癌活性作用的物质基础,本研究采用多种色谱和波谱方法对姜黄组分进行分离和结构鉴定。分离得到3个化合物,约占姜黄挥发油总量的80%,分别鉴定为芳姜黄酮(ar-turmerone)、 $\alpha$ -姜黄酮( $\alpha$ -turmerone, (1'R,6S)-2-methyl-6-(4-methylenecyclohexa-2,4-dienyl)

hept-2-en-4-one]和 $\beta$ -姜黄酮( $\beta$ -turmerone, (1'R,6S)-2-methyl-6-(4-methylenecyclohexa-2-enyl)hept-2-en-4-one]。其中 $\beta$ -姜黄酮国内未见报道。

## 1 仪器与材料

瑞士Bruker Atex II型傅立叶变换离子回旋共振质谱仪;英国Micro Mass GCT型GC-MS联用高分辨质谱仪;日本岛津GC-2010气相色谱仪;日本岛津GC-MS QP 5050 A型气相色谱-质谱联用

仪;瑞士 Bruker 300 型核磁共振仪。 $C_8$  板为 Merck 公司生产;薄层色谱硅胶 H(10~40  $\mu\text{m}$ )和柱色谱硅胶 H(100~200 目,200~300 目)均为青岛海洋化工有限公司产品;色谱试剂为分析纯。姜黄挥发油由大连医科大学安鹏生物技术有限公司提供。

## 2 提取和分离

姜黄挥发油样品经 GC 和 GC-MS 分析,在保留时间 11.5~12.5 min 有 3 个主成分,约占姜黄油总量的 80%。试验中称取姜黄油 20 mL,加入装有硅胶的聚酰胺材质柱进行色谱分离,石油醚-氯仿(1:3)洗脱至流动相前沿与干柱底端平齐,依据紫外 254 nm 观察切柱,得到 3 个主色段。分别再经硅胶柱色谱和薄层板色谱纯化,得到化合物 I~III。

## 3 结构鉴定

化合物 I:淡黄色油状物, $[\alpha]_D^{20} + 74$ ( $c$  0.8,正己烷);折光率:1.522 6。RHEI-MS  $m/z$ :216.151 6,由数据处理系统给出有效的元素组成(分子式) $C_{15}H_{20}O$ ( $C_{15}H_{20}O$ 的理论质量值:216.151 4)。EI-MS  $m/z$ :216  $[M]^+$ ,201  $[M-CH_3]^+$ ,132  $[M-千里光酰碎片]^+$ ,119  $[对甲基乙苯]^+$ ,105  $[对甲基甲苯]^+$ ,83(基峰), $[千里光酰基的特征离子]^+$ ,91、77、63~65、51~53、39(低质量区的芳环系列指纹离子特征峰);UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm):239( $1.6 \times 10^4$ ,K 带),进一步证明结构中含有  $\alpha$  和  $\beta$  不饱和羰基(千里光酰基离子)。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ :1.24(3H,d, $J=6.9$  Hz,H-6),1.85(3H,s,H-7),2.11(3H,s,H-8),2.31(3H,s, $\text{CH}_3$ -4'),2.60(1H,dd, $J=15.7,8.0$  Hz,Ha-2),2.70(1H,dd, $J=15.7,8.0$  Hz,Hb-2),3.29(1H,m,H-1),6.02(1H,s,H-4),7.10(4H,brs,H-2',3',5',6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ :20.6(C-1),20.9( $\text{CH}_3$ -4'),21.9(C-7),27.6( $\text{CH}_3$ -2),35.2(C-6),52.6(C-5),124.0(C-4),126.6(C-2',6'),129.0(C-3',5'),135.5(C-4'),143.6(C-1'),155.0(C-2),199.8(C-3)。其波谱数据与文献报道基本一致<sup>[1,2]</sup>。鉴定化合物 I 为芳姜黄酮(ar-turmerone)。

化合物 II:无色油状物,该单体呈倍半萜类化合物阳性反应。RHEI-MS:218.168 5,由数据处理系统给出有效的元素组成(分子式)( $C_{15}H_{22}O$ 理论质量值:218.167 1);EI-MS、IR 和  $^1\text{H-NMR}$ 谱图均没有出现苯环特征峰。EI-MS  $m/z$ :218  $[M]^+$ ,120  $[M-CH_3-千里光酰碎片]^+$ ,119  $[M-CH_3-千里光酰碎$

片-H] $^+$ ,105  $[M-2CH_3-千里光酰碎片]^+$ ,83  $[千里光酰碎片]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ :0.89(3H,d, $J=6.2$  Hz, $\text{CH}_3$ -7),1.71(3H,s, $\text{CH}_3$ -4'),1.88(3H,s, $\text{CH}_3$ -1),2.14(3H,s, $\text{CH}_3$ -2),2.01~2.33(5H,m,H-1',5,6,6'),2.50(1H,dd,H-5),5.44(1H,br.s,H-5'),5.64(1H,br.dd,H-2'),5.80(1H,br.s,H-3'),6.15(1H,s,H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ :16.6(C-7),20.6( $\text{CH}_3$ -2),21.0( $\text{CH}_3$ -4'),25.2(C-6'),27.6(C-1),33.4( $\text{CH}_3$ -6),40.5(C-1'),48.8(C-5),121.0(C-5'),124.1(C-3),128.5(C-3'),129.6(C-2'),133.8(C-4'),155.0(C-2),201.4(C-4)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[2,3]</sup>,该化合物的核磁共振碳谱信号归属为首次报道,鉴定化合物 II 为  $\alpha$ -姜黄酮。

化合物 III:无色油状物,该单体呈倍半萜类化合物阳性反应。RHEI-MS:218.169 8;分子式: $C_{15}H_{22}O$ (理论质量值:218.167 1);EI-MS  $m/z$ :218  $[M]^+$ ,125  $[M-Ar=CH_2]^+$ ,120  $[基峰]^+$ ,105  $[M-2CH_3-千里光酰碎片]^+$ ,83  $[千里光酰碎片]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ :0.98(3H,d, $J=6.2$  Hz, $\text{CH}_3$ -7),1.32(1H,m,Ha-6'),1.65(1H,m,Hb-6'),1.87(3H,s, $\text{CH}_3$ -1),2.14(3H,s, $\text{CH}_3$ -2),2.17(1H,dd,H-5),2.24(1H,br,H-1'),2.31~2.49(4H,overlapping,m,H-5,6,2H-5'),4.76(2H,br,s, $=CH_2$ -4'),5.65(1H,br.d, $J=10.0$  Hz,H-2'),6.06(1H,s,H-3),6.16(1H,dd, $J=10.0$  Hz,H-3'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ :16.5(C-7),20.6( $\text{CH}_3$ -2),24.9(C-6'),27.6(C-1),30.1(C-5'),33.4( $\text{CH}_3$ -6),40.5(C-1'),48.7(C-5),110.3( $=CH_2$ -4'),124.1(C-3),131.1(C-3'),133.7(C-2'),143.4(C-4'),154.7(C-2),200.8(C-4)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[2,3]</sup>,鉴定化合物 III 为  $\beta$ -姜黄酮。该化合物国内未见报道。

## References:

- [1] Fang H J, Yu J G, Chen Y H, *et al.* Studies on the curcuma plant sinica [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1982, 17(6): 441-447.
- [2] Bernard T, Golding P, Esteban V. Structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -turmerone [J]. *Chem Soc Perkin Trans 1*, 1992: 1519-1524.
- [3] Uehara S I, Yasuda I, Takeya K. Terpenoids and curuminoids of the rhizomes of *Curcuma xanthorrhiza* Roxb [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1992, 112(11): 817-823.