

• 化学成分 •

姜黄中一个新的化合物

吴兆华, 曹艳丽, 高长久^{*}
(牡丹江医学院, 黑龙江 牡丹江 157011)

摘要:目的 研究姜黄 *Curcuma longa* 的化学成分。方法 采用多种色谱方法分离纯化, 依据理化性质、波谱数据分析进行结构鉴定。结果 从姜黄的 95% 乙醇提取物中分离鉴定了 1 个化合物, 命名为姜黄酮 J(curcumaone J)。结论 该化合物为新化合物。

关键词: 姜黄; 姜黄酮 J; 波谱解析

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)08-1234-02

A novel compound from *Curcuma longa*

WU Zhao hua, CAO Yan li, GAO Chang jiu

(Mudanjiang Medical College, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from *Curcuma longa*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic methods and their structures were elucidated by the analysis of spectral data and physicochemical properties. **Results** One new compound was isolated from the EtOH extract of *C. longa*, which was named curcumaone J. **Conclusion** Curcumaone J is a new compound.

Key words: *Curcuma longa* L.; curcumaone J; spectral analysis

姜黄 *Curcuma longa* L. 为姜属植物, 是传统中药。近年来, 由于其多种生物活性而引起诸多学者的关注, 文献报道其可作为杀虫剂^[1], 抗癌剂^[2], 此外还有抑制拓扑异构酶^[3], 抗氧化^[4] 以及抑制脂肪肝^[5] 的功能, 以往的研究常集中于姜黄素上^[6]。为了寻找新的活性物质, 本课题组对姜黄的化学成分进行了研究, 从中分离得到一个新化合物, 通过光谱学分析及理化性质确定了此化合物的结构, 为一新的化合物, 命名为姜黄酮 J(curcumaone J)。

1 仪器和材料

Bruker AX-600 型核磁共振波谱仪; 紫外灯 (上海顾村电光仪器厂)。柱色谱用硅胶 (200~300 目), 薄层色谱用硅胶 G、H、GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工有限公司); 常规试剂均为分析纯 (沈阳试剂厂); 氘代试剂 (中国科学院武汉波谱公司)。姜黄购自青海, 经牡丹江市药品检验所鉴定为 *Curcuma longa* L.。

2 提取与分离

姜黄的干燥根 (5 kg) 以 95% 乙醇回流提取 3

次, 得浸膏 (500 g)。所得浸膏用水分散, 分别用石油醚 (沸程 30~90 °C)、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得到石油醚层浸膏 (2 g)、醋酸乙酯层浸膏 (100 g) 和正丁醇层浸膏 (30 g)。将醋酸乙酯层浸膏经硅胶柱色谱采用氯仿-甲醇 (50:1~1:1) 梯度洗脱, 所得流分经硅胶和 ODS 柱色谱进行分离纯化, 得到化合物 1 (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色针晶 (氯仿-甲醇), mp 219~225 °C; ESI-MS m/z : 247.2 [M+H]⁺, 269.2 [M+Na]⁺, HR-FAB-MS m/z : 246.1993 [M]⁺, 分子式: C₁₆H₂₂O₂。在 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 谱中给出 4 个甲基质子信号 δ 1.10 (3H, s), 1.14 (3H, s), 2.23 (3H, s), 2 个亚甲基质子信号 δ 2.63 (2H, m), 2.70 (2H, m), 一组芳香环上的 AA'BB' 偶合系统质子信号 δ 7.08 (2H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.05 (2H, d, *J* = 8.2 Hz)。

¹³C-NMR 谱中给出 16 个碳信号, 结合 DEPT 谱, 可知 δ 209.0 为酮羰基碳信号, δ 143.6, 134.8,

* 收稿日期: 2010-02-16

作者简介: 吴兆华 (1966-), 女, 黑龙江省牡丹江人, 牡丹江医学院药系。Tel: (0453) 6582156-3691 E-mail: WZH16598@163.com

128.9 $\times$ 2, 126.7 $\times$ 2 为芳香环上的碳信号, δ 79.3, 54.4 为 sp^3 杂化的季碳信号, 并且 δ 79.3 的季碳与羟基相连, δ 52.3, 48.8 为亚甲基碳信号, δ 34.5 为次甲基碳信号, δ 22.4 $\times$ 2, 22.2, 20.7 为 4 个甲基碳信号。利用 HMQC 谱对碳氢信号进行了归属。

在 1H - 1H COSY 谱中, δ 3.10 的质子与 2.70 的亚甲基质子、1.14 的甲基质子有相关, 得到结构片段 A; δ 7.08 的芳香质子与 7.05 的芳香质子有相关, 得到结构片段 B; 在 HMBC 谱中, δ 1.10 的甲基质子与 δ 79.3 (C-4), 48.8 (C-2), 54.4 (C-3) 的碳有远程相关, 1.14 的甲基质子与 δ 52.3 (C-6) 的碳有远程相关, δ 2.63 的亚甲基质子与 δ 209.0 (C-1), 54.5 (C-3) 的碳有远程相关, δ 3.10 的次甲基质子信号与 δ 52.3 (C-6), 143.6 (C-10), 128.9 (C-11/15) 的碳有远程相关, 2.70 的亚甲基质子与 209.0 的碳有远程相关, δ 2.23 的甲基质子与 126.7 (C-12), 134.8 (C-13) 的碳有远程相关, 得到此化合物的结构。

相对构型的确定: 在 NOESY 谱中, H-9 质子与 H-2, 6 质子有 NOE 相关, H-5 质子与 H-11, 15 的质子有 NOE 相关, 可知结构中六元环为船式构象, 两个手性碳的相对构型为 5-CH₃ 与 4-OH 处于环的同侧。

综合上述信息确定了此化合物的结构, 见图 1, 化合物 1 的 NMR 数据见表 1, 命名为姜黄酮 J (curcumaone J)。

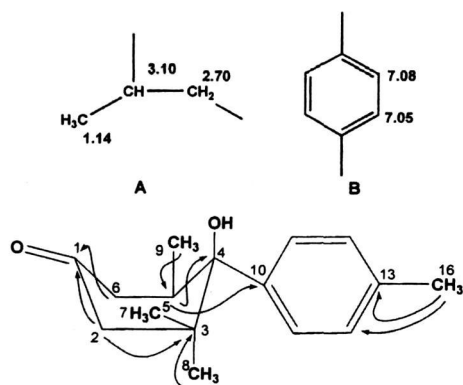


图 1 化合物 1 的化学结构式

Fig 1 Chemical structure of compound 1

表 1 化合物 1 (DMSO d_6) 的 NMR 数据

Table 1 NMR Data of compound 1 (DMSO d_6)

位置	1H -NMR (J)	^{13}C -NMR	1H - 1H COSY	HMBC
1	—	209.0		
2	2.63 (2H, m)	48.8		C-1, 3
3	—	54.4		
4	—	79.3		
5	3.10 (1H, m)	34.5	H-6, 9	C-6, 9, 11, 15
6	2.70 (2H, m)	52.3	H-5	C-1, 5, 9
7	1.10 (3H, s)	22.4		C-2, 3
8	1.10 (3H, s)	22.4		C-2, 3
9	1.14 (3H, d, $J = 6.7$ Hz)	22.2		C-5, 6
10	—	143.6		
11, 15	7.08 (2H, m)	128.9	H-12	
12, 14	7.05 (2H, m)	126.7	H-11	
13	—	134.8		
16	2.23 (3H, s)	20.7		C-13, 12, 14

据文献报道, 倍半萜化合物在小鼠体内有较强的艾氏腹水癌的细胞毒性^[7], 因此对于化合物 curcumaone J 的生理活性有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Kiuchi F, Goto Y, Sugimoto N, *et al.* Nematocidal activity of turmeric: Synergistic action of curcuminoids [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41: 1640-1643
- [2] Simon A, Allais D P, Duroux J L, *et al.* Inhibitory effect of curcuminoids on MCF-7 cell proliferation and structure-activity relationships [J]. *Cancer Lett*, 1998, 129: 111-116
- [3] Roth G N, Chandra A, Nair M G. Novel bioactivities of *Curcuma longa* constituents [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61: 542-545
- [4] Soudamini K K, Unnikrishnan M C, Soni K B, *et al.* Inhibition of lipid peroxidation and cholesterol levels in mice by Curcumin Indian [J]. *J Physiol Pharmacol*, 1992, 365: 239-243
- [5] Rajakrishnan V, Menon V P, Rajashekar N. Protective role of curcumin in ethanol toxicity [J]. *Phytother Res*, 1998, 12: 55-56
- [6] 余美荣, 蒋福升, 丁志山. 姜黄素的研究进展 [J]. *中草药*, 2009, 40(5): 828-831
- [7] Syu W J, Shen C C, Don M J, *et al.* Cytotoxicity of curcuminoids and some novel compounds from *Curcuma zedoaria* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61: 1531-1534