

毛郁金的化学成分研究

黄艳^{1,2}, 柴玲^{1,2}, 蒋秀珍^{1,2}, 赖茂祥^{1,2}, 林霄^{1,2}, 刘布鸣^{1,2*}

1. 广西壮族自治区中医药研究院, 广西 南宁 530022

2. 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西 南宁 530022

摘要: 目的 研究毛郁金 *Curacuma aromatica* 根茎的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、制备液相等多种手段进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从毛郁金 95%乙醇提取物中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为莪术二酮 (1)、 β -谷甾醇 (2)、豆甾醇 (3)、三十烷酸 (4)、桂莪术内酯 (5)、莪术烯醇 (6)、原莪术烯醇 (7)、eudesmane-3, 6-dione (8)、羽扇豆醇 (9)、姜黄素 (10)、去甲氧基姜黄素 (11)、aerugidiol (12)、蓬莪二醇 (13)、voleneol (14)、尿嘧啶 (15)、莪术醇 (16)、莪术双环烯酮 (17)。结论 化合物 4、5、8、9、14 和 15 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 姜科; 毛郁金; 莪术二酮; 桂莪术内酯; 莪术烯醇; voleneol; 蓬莪二醇; 莪术醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)16-2307-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.16.005

Chemical constituents in roots and rhizomes of *Curacuma aromatica*

HUANG Yan^{1,2}, CHAI Ling^{1,2}, JIANG Xiu-zhen^{1,2}, LAI Mao-xiang^{1,2}, LIN Xiao^{1,2}, LIU Bu-ming^{1,2}

1. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning 530022, China

2. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning 530022, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the roots and rhizomes of *Curacuma aromatica*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, preparative HPLC, and so on. Their structures were determined by physicochemical constants and spectral analyses. **Results** Seventeen compounds were obtained and identified as curdione (1), β -sitosterol (2), stigmasterol (3), triacontanoic acid (4), gweicurculactone (5), curcumenol (6), procurecumenol (7), eudesmane-3, 6-dione (8), lupeol (9), curcumin (10), demethoxycurcumin (11), aerugidiol (12), zedoarondiol (13), voleneol (14), uracil (15), curcumol (16), and curcumenone (17). **Conclusion** Compounds 4, 5, 8, 9, 14, and 15 are isolated from the plant for the first time.

Key words: Zingiberaceae; *Curacuma aromatica* Salisb.; curdione; gweicurculactone; curcumenol; voleneol; zedoarondiol; curcumol

毛郁金为姜科植物毛郁金 *Curacuma aromatica* Salisb. 的干燥根茎, 主要分布于我国广东、广西等地, 该药材味辛微苦, 性温, 入肝、脾二经。其根入药具有行气解郁, 凉血破瘀和利胆作用, 用于治疗胸闷胁痛、胃腹胀痛、黄疸、吐血、尿血、月经不调、癫痫等病症^[1-2]。近年来的药理研究表明毛郁金还具有镇痛、止血^[3]、抗炎^[4]及免疫抑制^[5]等作用。目前国内外对毛郁金化学成分研究很少, Al-Reza等^[6]对毛郁金叶进行了挥发油成分分析, 主要为樟脑、乙基二甲基甲醇、冰片等成分。毛郁金根茎

挥发油中则以桉叶素、新莪术二酮、芳樟醇、樟脑为主要成分^[7]。梁冰等^[8]采用 HPLC 建立了毛郁金中姜黄素的测定方法。为了寻找毛郁金的有效成分, 阐明其药效物质基础, 为新药开发提供依据, 本实验对毛郁金乙醇提取物的化学成分进行了系统研究, 通过各种色谱柱从中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为莪术二酮 (curdione, 1)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 2)、豆甾醇 (stigmasterol, 3)、三十烷酸 (triacontanoic acid, 4)、桂莪术内酯 (gweicurculactone, 5)、莪术烯醇 (curcumenol, 6)、原莪术

收稿日期: 2014-05-27

基金项目: 广西科技攻关重大专项 (桂科重 1355001-4); 广西科技基础条件平台计划 (11-114-14D)

作者简介: 黄艳, 女, 助理研究员, 从事中药化学成分与质量标准研究。

*通信作者 刘布鸣, 男, 研究员, 从事中药、天然药物化学成分与质量标准研究。Tel: (0771)5883405 E-mail: liu_buming@163.com

烯醇 (procurcumenol, 7)、eudesmane-3, 6-dione (8)、羽扇豆醇 (lupeol, 9)、姜黄素 (curcumin, 10)、去甲氧基姜黄素 (demethoxycurcumin, 11)、aerugidiol (12)、蓬莪二醇 (zedoarondiol, 13)、voleneol (14)、尿嘧啶 (uracil, 15)、莪术醇 (curcumol, 16)、莪术双环烯酮 (curcumenone, 17)。其中化合物 4、5、8、9、14 和 15 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

国产 X—4 熔点仪; UC3250 制备型高效液相色谱仪; Bruker TENSOR 27FTIR 型红外光谱仪; Bruker Dre—600 MHz 共振仪; Bruker Am—500 MHz 超导核磁共振仪; Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪; Agilent G6230 TOF 质谱仪; 柱色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产; 所用试剂均为分析纯。

毛郁金采自广西横县, 经广西中医药研究院中药资源研究所赖茂祥研究员鉴定为姜科植物毛郁金 *Curacuma aromatica* Salisb. 的根茎。

2 提取与分离

毛郁金根茎晾干后粉碎, 称取 8.5 kg, 经 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次提取 4 h, 滤过, 合并提取液, 回收溶剂, 得乙醇提取浸膏。将浸膏用水悬浮后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 得浸膏石油醚部位 376 g、氯仿部位 299 g、醋酸乙酯部位 72.8 g 和正丁醇部位 255 g。

取氯仿部位浸膏 220 g, 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→1:1) 梯度洗脱, 共得到 179 个流分。在石油醚-醋酸乙酯 (50:1) 洗脱部分得到无色棱柱结晶 1 (416 mg)。在石油醚-醋酸乙酯 (30:1) 的洗脱部分得到 2 种白色粗粉末 A 和 B, A 经硅胶柱色谱分离, 得到化合物 2 (54 mg), B 经重结晶后得到化合物 3 (35 mg)。在石油醚-醋酸乙酯 (20:1) 的洗脱部分得到白色絮状物 4 (7 mg)。在石油醚-醋酸乙酯 (15:1) 的洗脱部分得到微黄色粗粉, 经石油醚-醋酸乙酯-丙酮 (10:1:1) 硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱反复分离纯化得到化合物 5 (6.8 mg) 和 6 (67 mg)。石油醚-醋酸乙酯 (10:1) 洗脱部分经石油醚-醋酸乙酯 (2:1) 和氯仿-甲醇 (15:1.3) 硅胶柱色谱分离纯化得到化合物 7 (25 mg)、8 (14 mg) 和 9 (7.8 mg)。在石油醚-醋酸乙酯 (5:1) 洗脱部分经 Sephadex LH-20 凝胶柱和制备型高效液相色谱分离得到化

合物 10 (6.5 mg) 和 11 (10.8 mg)。在石油醚-醋酸乙酯 (2.5:1) 洗脱部分 Sephadex LH-20 凝胶柱和制备型高效液相色谱分离得到化合物 12 (14.6 mg)、13 (14.9 mg)、15 (30.3 mg)、17 (15.3 mg)。取醋酸乙酯部位浸膏 50 g 用硅胶色谱柱分离, 氯仿-甲醇 (15:1→1:1) 梯度洗脱, 在氯仿-甲醇 (15:1) 的洗脱部分通过硅胶柱色谱、凝胶色谱分离得到化合物 14 (23.6 mg)。取石油醚部位浸膏 5 g 用硅胶色谱柱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→80:20) 梯度洗脱, 在纯石油醚洗脱部分通过硅胶柱色谱分离得到化合物 16 (26.96 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色棱柱状结晶 (氯仿), mp 61~62 °C, EI-MS m/z : 236 $[M]^+$, 295, 267, 109, 97, 83, 71, 57。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.15 (1H, m, H-1), 2.11 (2H, m, H-2), 1.57 (1H, m, H-3a), 2.09 (1H, m, H-3b), 2.35 (1H, m, H-4), 2.40 (1H, m, H-6a), 2.74 (1H, m, H-6b), 1.85 (1H, m, H-11), 0.96 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-12), 0.87 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-13), 0.97 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-14), 1.64 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 131.6 (C-1), 26.4 (C-2), 34.0 (C-3), 46.8 (C-4), 219.2 (C-5), 44.2 (C-6), 53.6 (C-7), 211.0 (C-8), 55.9 (C-9), 129.9 (C-10), 30.0 (C-11), 19.8 (C-12), 21.1 (C-13), 16.6 (C-14), 18.5 (C-15)。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 1 为莪术二酮。

化合物 2: 白色针状结晶 (甲醇), mp 139~140 °C, TLC 薄层喷 10% 浓硫酸加热后显紫红色单一斑点, Liebermann-Burchard 反应阳性 (紫→红→蓝绿), 表明该化合物可能为甾体类化合物。与 β -谷甾醇对照品在同一块薄层板上展开, R_f 值完全一致, 且显色也相同, 混合后测定熔点也不下降, 故化合物 2 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 3: 白色针状结晶 (甲醇), mp 170~172 °C, TLC 薄层喷 10% 浓硫酸加热后显紫红色单一斑点, Liebermann-Burchard 反应阳性 (紫→红→蓝绿), 表明该化合物可能为甾体类化合物。与豆甾醇对照品在同一块薄层板上展开, R_f 值完全一致, 且显色也相同, 混合后测定熔点也不下降, 故化合物 3 鉴定为豆甾醇。

化合物 4: 白色絮状物, mp 92~94 °C, TLC 展开以 10% 浓硫酸加热后显淡蓝色。EI-MS m/z : 480 $[M]^+$, 240, 241, 211, 239, 183。¹H-NMR (500 MHz,

CDCl_3) δ : 7.28 (1H, s, COOH), 2.29 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.54 (2H, m, H-3), 0.89 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-30)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 176.8 (C-1), 22.6~33.9 (C-2~29), 14.0 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为三十烷酸。

化合物 **5**: 橘红色针状结晶 (石油醚-丙酮), mp 163~164 °C, TLC 薄层喷 10%浓硫酸加热后显黄色单一斑点。EI-MS m/z : 228 $[\text{M}]^+$, 199, 157, 115, 142, 229。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.32 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-4), 1.55 (1H, m, H-3 β), 1.98 (3H, s, H-11), 2.14 (1H, m, H-3 α), 2.24 (3H, s, H-10), 2.71 (1H, m, H-2 α), 2.82 (1H, m, H-2 β), 3.09 (1H, m, H-4), 6.73 (1H, s, H-6), 6.89 (1H, s, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 103.4 (C-1), 33.50 (C-2), 31.6 (C-3), 43.8 (C-4), 144.2 (C-5), 116.3 (C-6), 156.6 (C-7), 146.12 (C-8), 117.9 (C-9), 154.7 (C-10), 136.4 (C-11), 170.5 (C-12), 24.6 (C-13), 20.0 (C-14), 7.6 (C-15)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为桂莪术内酯。

化合物 **6**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 113~115 °C, 香草醛-浓硫酸显紫色, 推测可能为倍半萜类化合物。EI-MS m/z : 234 $[\text{M}]^+$, 109, 67, 95, 189, 203。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.08 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-14), 1.49 (3H, s, H-12), 1.59 (3H, s, H-15), 1.95 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-1), 2.03 (3H, s, H-13), 2.18 (1H, dt, $J = 12.4$ Hz, H-6 β), 2.67 (1H, dt, $J = 12.4$ Hz, H-6 α), 6.12 (1H, s, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 51.5 (C-1), 28.1 (C-2), 31.9 (C-3), 40.7 (C-4), 84.9 (C-5), 36.8 (C-6), 137.5 (C-7), 102.3 (C-8), 128.7 (C-9), 138.9 (C-10), 126.0 (C-11), 28.1 (C-12), 19.2 (C-13), 12.4 (C-14), 21.4 (C-15)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为莪术烯醇。

化合物 **7**: 无色油状物, TLC 薄层喷 10%浓硫酸加热后显墨绿色单一斑点, 在紫外灯 365 nm 下为橘红色单一斑点。香草醛显色呈紫红色斑点, 推测可能为倍半萜类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.85 (1H, s, H-12), 1.79 (1H, s, H-13), 1.25 (1H, s, H-14), 1.86 (1H, s, H-15), 5.89 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 50.4 (C-1), 26.8 (C-2), 28.6 (C-3), 80.2 (C-4), 53.7 (C-5), 39.8 (C-6), 136.7 (C-7), 199.3 (C-8), 128.1 (C-9), 154.6 (C-10), 136.4 (C-11), 21.1 (C-12), 22.3 (C-13), 23.2

(C-14), 24.1 (C-15)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为原莪术烯醇。

化合物 **8**: 无色针状结晶 (石油醚-丙酮), mp 213.4~214.3 °C, TLC 薄层喷 10%浓硫酸加热后, 在紫外灯 365 nm 下为浅黄色单一斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.94 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-23), 1.03 (3H, s, H-26), 1.68 (3H, s, H-30), 2.35 (1H, m, H-19), 3.17 (1H, dd, $J = 11.4, 4.8$ Hz, H-3), 4.57 (1H, s, H-29 β), 4.68 (1H, s, H-29 α); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 44.4 (C-1), 26.8 (C-2), 30.6 (C-3), 80.2 (C-4), 53.7 (C-5), 39.8 (C-6), 136.7 (C-7), 199.3 (C-8), 128.1 (C-9), 154.6 (C-10), 136.4 (C-11), 21.1 (C-12), 22.3 (C-13), 23.2 (C-14)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 eudesmane-3, 6-dione。

化合物 **9**: 白色针状结晶 (石油醚-丙酮), mp 214~216 °C, EI-MS m/z : 426 $[\text{M}]^+$, 408, 393, 365, 257, 218, 203, 189, 175, 109, 57(100)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.75 (3H, s, H-24), 0.80 (3H, s, H-28), 0.83 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-23), 1.03 (3H, s, H-26), 1.68 (3H, s, H-30), 2.36 (1H, m, H-19), 3.15 (1H, dd, $J = 11.4, 4.8$ Hz, H-3), 4.58 (1H, s, H-29 β), 4.66 (1H, s, H-29 α); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 40.1 (C-1), 27.6 (C-2), 79.2 (C-3), 39.1 (C-4), 55.4 (C-5), 18.5 (C-6), 34.5 (C-7), 41.0 (C-8), 50.7 (C-9), 37.4 (C-10), 21.2 (C-11), 25.6 (C-12), 38.2 (C-13), 42.8 (C-14), 27.9 (C-15), 36.0 (C-16), 43.0 (C-17), 48.7 (C-18), 48.2 (C-19), 151.3 (C-20), 30.1 (C-21), 40.1 (C-22), 28.2 (C-23), 15.8 (C-24), 16.2 (C-25), 16.4 (C-26), 15.1 (C-27), 18.2 (C-28), 109.4 (C-29), 19.7 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为羽扇豆醇。

化合物 **10**: 橙红色针晶 (氯仿-甲醇), mp 182~183 °C。薄层色谱日光下显黄色, 在紫外灯 365 nm 下显黄色荧光, 喷 10%硫酸乙醇溶液显紫红色。与姜黄素对照品混合熔点不下降, 共薄层 Rf 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 **10** 为姜黄素。

化合物 **11**: 黄色粉末, mp 221~223 °C。薄层色谱日光下显黄色, 在紫外灯 365 nm 下显黄色荧光, 喷 10%硫酸乙醇溶液显紫红色。与去甲氧基姜黄素对照品混合熔点不下降, 共薄层 Rf 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 **11** 为去甲氧基姜黄素。

化合物 **12**: 无色油状物, 香草醛浓硫酸显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.39 (3H, s, 14-CH₃), 1.86 (3H, s, 13-CH₃), 1.90 (3H, s, 15-CH₃), 2.05 (3H, s, 12-CH₃), 2.62 (1H, d, J = 14.0 Hz, H-6), 5.76 (1H, brs, H-9); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 85.0 (C-1), 37.4 (C-2), 37.3 (C-3), 83.5 (C-4), 61.0 (C-5), 27.5 (C-6), 133.4 (C-7), 194.7 (C-8), 128.1 (C-9), 151.7 (C-10), 144.3 (C-11), 23.2 (C-12), 22.5 (C-13), 24.3 (C-14), 22.3 (C-15)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 aerugidiol。

化合物 **13**: 无色油状物, 香草醛浓硫酸显紫红色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.14 (3H, s, 14/15-CH₃), 1.16 (3H, s, 14/15-CH₃), 1.79 (3H, s, 13-CH₃), 1.88 (3H, s, 12-CH₃), 1.38 (1H, brt, J = 11.5 Hz, H-5), 2.56 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-9 β), 2.78 (1H, brd, J = 15.0 Hz, H-6 β), 2.91 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-9 α); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 55.7 (C-1), 22.8 (C-2), 28.4 (C-3), 79.9 (C-4), 51.7 (C-5), 39.9 (C-6), 33.9 (C-7), 203.1 (C-8), 59.7 (C-9), 72.5 (C-10), 141.2 (C-11), 21.8 (C-12), 22.4 (C-13), 22.7 (C-14), 20.4 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为蓬莪二醇。

化合物 **14**: 油状物, mp 141~142 °C, TLC 薄层显色前为浅黄色, 喷 10%浓硫酸加热后, 在紫外灯 365 nm 下为棕色单一斑点。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.70 (3H, s, 14-CH₃), 0.83 (3H, d, J = 7.0 Hz, 12-CH₃), 0.93 (3H, d, J = 7.0 Hz, 13-CH₃), 1.71 (1H, d, J = 9.5 Hz, 5-CH₃), 3.40 (1H, dd, J = 4.5, 11.5 Hz, H-1), 3.70 (1H, t, J = 9.5 Hz, H-6), 4.99 (1H, s, H-15a), 4.71 (1H, s, H-15b); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 79.0 (C-1), 31.5 (C-2), 35.3 (C-3), 146.1 (C-4), 55.7 (C-5), 67.0 (C-6), 49.2 (C-7), 18.0 (C-8), 36.2 (C-9), 41.6 (C-10), 25.9 (C-11), 16.1 (C-12), 21.1 (C-13), 11.5 (C-14), 107.8 (C-15)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为 voleneol。

化合物 **15**: 棕黄色粉末 (甲醇), mp 333~335 °C。EI-MS m/z : 112 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.59 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5), 7.37 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-6), 10.84 (1H, brs, NH), 11.03 (1H, brs, NH); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 100.3 (C-6), 142.3 (C-5), 151.6 (C-2), 164.4 (C-4)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为尿嘧啶。

化合物 **16**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp

143~144 °C, TLC 薄层喷 10%浓硫酸加热后, 在紫外灯 365 nm 下为橘红色单一斑点。EI-MS m/z : 236 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.87 (2H, brs, H-11), 1.18 (1H, q, J = 6.5 Hz, H-12), 0.99 (6H, d, J = 4.6 Hz, H-13, 14), 0.86 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 144.6 (C-2), 112.8 (C-11), 104.4 (C-4), 88.0 (C-7), 56.4 (C-1), 54.4 (C-3), 39.3 (C-5), 38.7 (C-8), 34.5 (C-12), 30.8 (C-10), 28.6 (C-6), 28.2 (C-9), 23.0 (C-13), 21.4 (C-14), 12.3 (C-15)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为莪术醇。

化合物 **17**: 淡黄色油状物, 香草醛浓硫酸显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.43 (1H, m, H-1), 0.67 (1H, m, H-5), 1.12 (3H, s, H-15), 1.60 (2H, m, H-2), 1.79 (3H, s, H-13), 2.09 (3H, s, H-12), 2.13 (3H, s, H-14), 2.46 (2H, m, H-3), 2.52 (2H, m, H-9), 2.46 (2H, s, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 29.7 (C-1), 23.5 (C-2), 44.0 (C-3), 208.9 (C-4), 24.3 (C-5), 28.2 (C-6), 128.2 (C-7), 201.8 (C-8), 49.1 (C-9), 20.3 (C-10), 147.6 (C-11), 24.3 (C-12), 23.6 (C-13), 30.2 (C-14), 19.2 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **17** 为莪术双环烯酮。

参考文献

- [1] 广西壮族自治区壮药质量标准 (第2卷) [S]. 2011.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 (上册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1975.
- [3] 黄勇其, 莫艳珠, 耿晓照, 等. 黔产毛郁金的镇痛、止血作用实验研究 [J]. 现代中药研究与实践, 2004, 18(4): 48.
- [4] 郭晓应, 陈敏珠, 徐叔云. 郁金对大鼠抗炎作用 [J]. 药学通报, 1982, 17(6): 1.
- [5] 李凌夫, 贾宽, 杨宝华, 等. 郁金 I 号注射液对正常小鼠免疫功能的影响 [J]. 中医药学报, 1987, 27(2): 39.
- [6] Al-Reza S M, Rahman A, Sattar M A, et al. Essential oil composition and antioxidant activities of *Curcuma aromatica* Salisb. [J]. *Food Chem Toxicol*, 2010, 48: 1757-1760.
- [7] 柴玲, 刘布鸣, 林霄, 等. 毛郁金挥发油化学成分 GC-MS 分析 [J]. 中药材, 2012, 35(7): 1102-1104.
- [8] 梁冰, 覃兰芳, 赖茂祥, 等. 高效液相色谱法测定广西壮药毛郁金中姜黄素的含量 [J]. 广西科学, 2012, 19(2): 149-151.
- [9] 刘晓宇, 楼燕, 胡丹, 等. 温郁金挥发油的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(11): 682-686.
- [10] 逯梦亚, 葛恒, 刘世军, 等. 葵光大蓟的化学成分研

- 究 [J]. 西北药学杂志, 2013, 28(2): 118-121.
- [11] 濮全龙, 黄平, 黄筱美, 等. 桂莪术化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1989, 24(5): 357-359.
- [12] 彭炳先, 周欣, 王道平. 中药蓬莪术化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2005, 25(11): 1091-1092.
- [13] 楼燕, 何昊, 魏星川, 等. 温郁金中倍半萜类成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(3): 195-199.
- [14] Kuroyanagi M, Ueno A, Ujiie K, *et al.* Structure of sesquiterpenes from *Curcuma aromatica* Saliba [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(1): 53-59.
- [15] 傅建, 梁光义, 张建新, 等. 茸毛木蓝化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 265-268.
- [16] 胡丹, 马宁, 楼燕, 等. 温莪术中的愈创木烷型倍半萜 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(3): 188-190.
- [17] 陶正明, 李颖玉, 季萍, 等. 温郁金地上部分的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(24): 2604-2606.
- [18] 付银丹, 李振麟, 濮社班, 等. 多棘蜈蚣化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 2013, 44(13): 1726-1729.
- [19] 张文, 娄红祥, 李光耀, 等. 东亚绢藓化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 581-583.
- [20] Matsuda H, Morikawa T, Toguchida I, *et al.* Medicinal foodstuffs. XXVIII. Inhibitors of nitric oxide production and new sesquiterpenes, zedoarofuran, 4-epicurcumenol, neocurcumenol, gajutsulactones A and B, and zedoarolides A and B, from *Zedoariae rhizoma* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(12): 1558-1566.