

益智仁化学成分研究

侯 蕾¹, 王亚玲^{2#}, 王文锦², 李小霞², 李田田², 孙志勇^{1*}, 潘成学^{2*}

1. 郑州大学第一附属医院 药学部, 河南 郑州 450052

2. 郑州大学药学院, 河南 郑州 450001

摘要: 目的 研究益智 *Alpinia oxyphylla* 仁的化学成分。方法 采用硅胶、MCI 柱色谱、Sephadex LH-20、重结晶、半制备液相进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从益智仁 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离并鉴定 16 个化合物, 分别鉴定为邻苯二甲酸-双 (2'-乙基庚基) 酯(1)、(E)-1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-7-(4''-hydroxyphenyl)-hept-4-en-3-one (2)、5-hydroxy-7-(4''-hydroxy-3''-methoxyphenyl)-1-phenyl-3-heptanone (3)、1 β ,4 β ,7 β -trihydroxyeudesmane (4)、bullatantriol (5)、1,5-epoxy-3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) heptanes (6)、1-tetratriacontanol (7)、dihydrogingerenone B (8)、杨芽黄素 (9)、白杨素 (10)、oxyphyllenone B (11)、(1R,4R,10R)-1 β ,4 α -dihydroxy-11,12,13-trinor-5,6-eudesmen-7-one (12)、胡萝卜苷 (13)、1-(4'-羟基苯基)-7-(3''-甲氧基-4''-羟基苯基)-4-烯-3-庚酮 (14)、益智酮甲 (15)、5-dehydroxy-hexahydro-demethoxycurcumin B (16)。结论 其中化合物 1、2、4~8 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 3 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 益智仁; 邻苯二甲酸-双 (2'-乙基庚基) 酯; bullatantriol; 1-tetratriacontanol; 杨芽黄素; 白杨素; 益智酮甲

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)02-0315-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.02.006

Chemical constituents from *Alpinia oxyphylla*

HOU Lei¹, WANG Ya-ling², WANG Wen-jin², LI Xiao-xia², LI Tian-tian², SUN Zhi-yong¹, PAN Cheng-xue²

1. Department of Pharmacy, The First Affiliated Hospital of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

2. College of Pharmacy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Alpinia oxyphylla*. **Methods** The ethyl acetate fraction of 95% ethanol extract from *A. oxyphylla* was isolated and purified by silica, MCI, Sephadex LH-20 and semi-preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **Results** Sixteen compounds were isolated and their chemical structures were identified as phthalic acid-bis (2'-ethyl heptanyl) ester (1), (E)-1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-7-(4''-hydroxyphenyl)-hept-4-en-3-one (2), 5-hydroxy-7-(4''-hydroxy-3''-methoxyphenyl)-1-phenyl-3-heptanone (3), 1 β ,4 β ,7 β -trihydroxyeudesmane (4), bullatantriol (5), 1,5-epoxy-3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) heptanes (6), 1-tetratriacontanol (7), dihydrogingerenone B (8), tectochrysin (9), chrysin (10), oxyphyllenone B (11), (1R,4R,10R)-1 β ,4 α -dihydroxy-11,12,13-trinor-5,6-eudesmen-7-one (12), daucosterol (13), 1-(4'-hydroxyphenyl)-7-(3''-methoxy-4''-hydroxyphenyl)-4-ene-3-heptanone (14), yakuchinone A (15) and 5-dehydroxy-hexahydro-demethoxycurcumin B (16). **Conclusion** A total of 16 compounds were isolated and identified. The compounds 1—2, 4—8 are isolated from the genus for the first time, and compounds 3 were isolated from the plant for the first time.

Key words: *Alpinia oxyphylla* Miq.; phthalic acid-bis (2'-ethyl heptanyl) ester; bullatantriol; 1-tetratriacontanol; tectochrysin; chrysin; yakuchinone A

收稿日期: 2019-06-29

基金项目: 郑州大学第一附属医院青年基金 (2015S-02)

作者简介: 侯 蕾, 硕士研究生, 主管药师。E-mail: HL1215mj@163.com

*通信作者 孙志勇, 副主任药师, 研究方向为医院药学。E-mail: szy067@126.com

潘成学, 副教授, 研究方向为植物资源与药材质量评价。E-mail: pancx@zzu.edu.cn

#并列第一作者 王亚玲, 硕士研究生, 研究方向为生药学。E-mail: 1316037369@qq.com

益智仁是姜科 (Zingiberaceae) 山姜属 *Alpinia* Roxb. 植物益智 *Alpinia oxyphylla* Miq. 的干燥成熟果实, 主要分布于广东、海南、福建等地。益智仁为海南道地药材, 与槟榔、砂仁、巴戟天合称为我国的“四大南药”。其具有温脾止泻摄涎、暖肾固精缩尿的功效^[1]。近年来研究表明益智仁中含有黄酮类、二苯基庚烷类、萜类等化学成分, 具有抗炎、抗肿瘤、保护神经、提高记忆力等生物活性^[2-5]。为了更深入地了解益智仁的药效物质基础, 本实验对益智仁 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行系统研究, 分离并鉴定了 16 个化合物, 分别是邻苯二甲酸-双 (2'-乙基庚基) 酯 [phthalic acid-bis (2'-ethyl heptyl) ester, **1**]、(E)-1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-7-(4"-hydroxyphenyl)-hept-4-en-3-one (**2**)、5-hydroxy-7-(4"-hydroxy-3"-methoxyphenyl)-1-phenyl-3-heptanone (**3**)、1 β ,4 β ,7 β -trihydroxyeudesmane (**4**)、bullatantriol (**5**)、1,5-epoxy-3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) heptanes (**6**)、1-tetratriacontanol (**7**)、dihydrogingerenone B (**8**)、杨芽黄素 (tectochrysin, **9**)、白杨素 (chrysin, **10**)、oxyphyllenone B (**11**)、(1R,4R,10R)-1 β ,4 α -dihydroxy-11,12,13-trinor-5,6-eudesmen-7-one (**12**)、胡萝卜苷 (daucosterol, **13**)、1-(4'-羟基苯基)-7-(3"-甲氧基-4"-羟基苯基)-4-烯-3-庚酮 [1-(4'-hydroxyphenyl)-7-(3"-methoxy-4"-hydroxyphenyl)-4-ene-3-heptanone, **14**]、益智酮甲 (yakuchinone A, **15**)、5-dehydroxy-hexahydro-demethoxycurcumin B (**16**)。其中化合物 **1**、**2**、**4**~**8** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **3** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

RE-52AA 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); ZF-2 三用紫外仪 (上海市安亭电子仪器厂); DRX-400 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); APEX II 型 FT-ICR 质谱仪 (德国 Bruker 公司); LTQ-Orbitrap XL 液质联用仪 (Thermo Fisher 公司); MCI 反相柱 (日本三菱公司); Sephadex LH-20 凝胶柱 (Pharmacia 有限公司); 高压制备液相色谱仪 (赛谱锐思科技有限公司); 薄层色谱硅胶板及柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂)。化学试剂均为分析纯 (天津市富宇精细试剂公司) 和色谱纯 (天津市四有卓越科技有限公司)。

益智仁药材于 2016 年 10 月在河北安国药材市

场购买, 原产地为海南, 由郑州大学药学院潘成学副教授鉴定为姜科植物益智 *Alpinia oxyphylla* Miq. 的干燥成熟果实。

2 提取与分离

取益智的干燥成熟果实晾干粉碎, 加 95%的乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h。合并滤液减压浓缩得总浸膏 (1 260 g)。总浸膏在水中充分混悬后, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇依次萃取, 各部分萃取液经减压浓缩得分浸膏即石油醚部位 (260 g)、醋酸乙酯部位 (550 g)、正丁醇部位 (270 g) 和水部位 (180 g)。醋酸乙酯部位的浸膏 550 g, 用二氯甲烷-甲醇系统 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 共得到极性不同的 10 个部分 A~J。

A 部分 36 g, 经硅胶柱石油醚-醋酸乙酯系统 (9:1 $\rightarrow$ 5:5) 梯度洗脱得 5 个亚组分 (A-1~5)。A-2 经硅胶柱色谱 (石油醚-二氯甲烷 1:1、石油醚-醋酸乙酯 6:4) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 分离纯化得化合物 **2** (8 mg) 和 **9** (15 mg); A-4 经硅胶柱 (二氯甲烷-丙酮 9:1、石油醚-醋酸乙酯 6:4) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 分离纯化得化合物 **1** (5 mg) 和 **14** (9 mg)。B 部分 16 g, 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (9:1 $\rightarrow$ 3:7) 梯度洗脱, 得 6 个亚组分 (B-1~6)。B-2 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-醋酸乙酯 20:1、二氯甲烷-丙酮 25:1) 以及重结晶得化合物 **10** (21 mg); B-3 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-醋酸乙酯 9:1、石油醚-醋酸乙酯 7:3、石油醚-丙酮 20:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 分离纯化得化合物 **3** (7 mg)、**8** (18 mg)、**15** (11 mg) 和 **16** (5 mg)。C 部分 18 g, 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-丙酮 (7:3 $\rightarrow$ 3:7) 梯度洗脱得 5 个亚组分 (C-1~5)。C-3 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-醋酸乙酯 4:1、二氯甲烷-丙酮 8:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 分离纯化得化合物 **6** (16 mg); C-4 经 MCI 柱 (水-乙醇 1:0 $\rightarrow$ 0:1)、硅胶柱 (二氯甲烷-醋酸乙酯 4:5)、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 和半制备液相色谱 (甲醇-水 65:35、55:45) 分离, 得到化合物 **11** (20 mg)、**12** (17 mg)。D 部分 42 g, 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-丙酮 (7:3 $\rightarrow$ 2:8) 梯度洗脱, 得到 7 个亚组分 (D-1~7)。D-1 重结晶得化合物 **7** (20 mg); D-3 经 MCI 柱, 硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 25:1、二氯甲烷-丙酮 3:2) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 分离纯化得化合物 **4** (7 mg); D-4 经硅胶柱色

谱(二氯甲烷-甲醇 20:1、二氯甲烷-丙酮 1:1、石油醚-醋酸乙酯 3:7)和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)分离纯化得化合物 **5** (6 mg); D-6 经硅胶柱(二氯甲烷-醋酸乙酯 1:1、二氯甲烷-丙酮 3:2)和重结晶得化合物 **13** (16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物, EI-MS m/z : 418 $[M]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{42}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.71 (2H, dd, $J = 3.2, 5.6$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J = 3.2, 5.6$ Hz, H-4, 5), 4.30 (4H, m, H-1', 1''), 1.72 (2H, m, H-2', 2''), 1.39 (20H, m, $10 \times CH_2$), 0.96 (6H, t, $J = 7.6$ Hz, H-b', b''), 0.90 (6H, t, $J = 6.4$ Hz, H-7', 7''); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.7 ($2 \times C = O$), 132.3 (C-1, 2), 130.9 (C-3, 6), 128.8 (C-4, 5), 65.6 (C-1', 1''), 38.7 (C-2', 2''), 30.6 (C-3', 3''), 29.7 (C-4', 4''), 28.9 (C-5', 5''), 23.7 (C-6', 6''), 19.2 (C-a', a''), 13.7 (C-7', 7''), 11.0 (C-b', b'')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为邻苯二甲酸-双(2'-乙基庚基)酯。

化合物 **2**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 327 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.45 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-2'', 6''), 7.19 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-3'', 5''), 7.08 (3H, m, H-2', 5', 6'), 6.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.61 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-4), 3.93 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.78 (2H, m, H-2), 2.67 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-1), 2.64 (2H, m, H-7), 2.56 (2H, m, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 200.4 (C-3), 148.2 (C-5), 146.8 (C-3'), 142.7 (C-4'), 142.3 (C-1''), 128.4 (C-1'), 128.3 (C-4), 127.1 (C-2'', 6''), 125.8 (C-6'), 124.1 (C-3'', 5''), 123.4 (C-4''), 114.8 (C-5'), 109.5 (C-2'), 56.0 (3'-OCH₃), 40.5 (C-2), 35.8 (C-7), 31.1 (C-6), 24.2 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为 (*E*)-1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-7-(4''-hydroxyphenyl)-hept-4-en-3-one。

化合物 **3**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 329 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.27 (2H, t, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 7.19 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-4'), 7.10 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.67 (2H, m, H-2'', 6''), 4.04 (1H, m, H-5), 3.85 (3H, s, 3''-OCH₃), 2.90 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-1), 2.80 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 2.71 (2H, m, H-7), 2.55 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-4), 1.65 (2H, m, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 211.4 (C-3),

146.5 (C-3''), 144.0 (C-4''), 141.8 (C-1'), 132.6 (C-1''), 128.6 (C-5'), 128.5 (C-3'), 128.4 (C-6'), 128.3 (C-2'), 125.9 (C-4'), 120.7 (C-6''), 114.4 (C-5''), 110.0 (C-2''), 66.9 (C-5), 55.9 (3''-OCH₃), 49.3 (C-4), 45.4 (C-2), 38.0 (C-6), 31.7 (C-1), 29.3 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 5-hydroxy-7-(4''-hydroxy-3''-methoxyphenyl)-1-phenyl-3-heptanone。

化合物 **4**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 279 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{28}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.17 (1H, dd, $J = 4.4, 12.0$ Hz, H-1), 1.93 (1H, m, H-11), 1.85 (1H, m, H-6 β), 1.83 (1H, m, H-2 β), 1.79 (1H, m, H-8 β), 1.67 (1H, m, H-3 β), 1.65 (1H, m, H-9 β), 1.53 (1H, m, H-2 α), 1.45 (1H, m, H-6 α), 1.43 (1H, m, H-8 α), 1.41 (1H, m, H-3 α), 1.18 (1H, m, H-9 α), 1.09 (3H, s, H-15), 1.05 (3H, s, H-14), 0.95 (1H, m, H-5), 0.84 (3H, s, H-12), 0.83 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 78.8 (C-1), 73.2 (C-7), 70.4 (C-4), 45.7 (C-5), 38.5 (C-3), 38.0 (C-10), 35.3 (C-9), 30.8 (C-6), 28.9 (C-14), 28.7 (C-11), 27.8 (C-2), 26.0 (C-8), 15.2 (C-13), 14.9 (C-12), 13.1 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为 1 β , 4 β , 7 β -trihydroxyeudesmane。

化合物 **5**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 257 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{28}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.40 (1H, m, H-1), 2.18 (1H, m, H-6 α), 2.04 (2H, m, H-7 α , 8 α), 1.75 (1H, m, H-2 α), 1.65 (1H, m, H-3 α), 1.57 (1H, m, H-10 α), 1.49 (1H, m, H-2 β), 1.35 (1H, m, H-3 β), 1.31 (1H, m, H-8 β), 1.23 (2H, m, H-7 β , 10 β), 1.18 (6H, s, H-12, 13), 1.09 (3H, s, H-15), 1.00 (3H, s, H-14), 0.96 (1H, s, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 79.8 (C-1), 71.9 (C-4), 71.9 (C-11), 58.7 (C-5), 50.5 (C-7), 46.9 (C-10), 40.9 (C-3), 38.8 (C-9), 32.7 (C-15), 31.5 (C-8), 31.0 (C-6), 29.7 (C-13), 29.6 (C-12), 27.9 (C-2), 14.3 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 bullatantriol。

化合物 **6**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 405 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{22}H_{28}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.76 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2''), 6.69 (1H, s, H-5''), 6.67 (2H, s, H-2', 6'), 6.63 (1H, dd, $J = 2.0, 4.8$ Hz, H-6''), 4.69 (1H, dd, $J = 2.0, 9.6$ Hz, H-1), 4.29 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-3), 3.90 (1H, m, H-5), 3.85 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.78 (3H, s, 3''-OCH₃), 2.67 (2H, m, H-7), 1.81 (2H, m, H-2), 1.70 (2H, m, H-6), 1.50 (2H,

m, H-4); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.1 (C-3'), 149.1 (C-5'), 148.8 (C-3''), 145.0 (C-4''), 135.3 (C-4'), 135.1 (C-1'), 135.1 (C-1''), 121.9 (C-6''), 116.1 (C-5''), 113.3 (C-2''), 104.6 (C-6'), 104.6 (C-2'), 75.4 (C-1), 72.7 (C-5), 56.8 (3'-OCH₃), 56.8 (5'-OCH₃), 56.3 (3''-OCH₃), 65.6 (C-3), 41.3 (C-2), 39.4 (C-4), 39.4 (C-6), 32.3 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 1,5-epoxy-3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) heptanes。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 495 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{69}\text{OH}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.64 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-1), 2.34 (1H, s, -OH), 1.55 (2H, m, H-2), 1.33~1.25 (62H, brs, $31 \times \text{CH}_2$), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-34); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 63.1 (C-1), 33.7 (C-2), 32.8 (C-4), 32.0 (C-3), 30.2~26.7 (C-5~31), 25.8 (C-32), 22.7 (C-33), 14.1 (C-34)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 1-tetatriacontanol。

化合物 **8**: 黄色油状液体, ESI-MS m/z : 375 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.82 (1H, s, H-2'), 6.80 (1H, s, H-6'), 6.67 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.64 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.63 (1H, dd, $J = 2.0, 6.4$ Hz, H-6''), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.85 (3H, s, 5'-OCH₃), 2.81 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-1), 2.69 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 2.52 (2H, m, H-4), 2.37 (2H, m, H-7), 2.29 (2H, m, H-6), 1.57 (2H, m, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 210.3 (C-3), 146.4 (C-3'), 146.3 (C-5'), 143.9 (C-3''), 143.6 (C-4''), 134.2 (C-4'), 133.1 (C-1''), 120.9 (C-1'), 120.8 (C-6''), 114.3 (C-2''), 114.1 (C-5''), 111.0 (C-6'), 110.9 (C-2'), 56.5 (3'-OCH₃), 55.9 (5'-OCH₃), 44.6 (C-2), 42.9 (C-4), 35.4 (C-7), 31.3 (C-6), 29.7 (C-1), 24.2 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 dihydrogingerenone B。

化合物 **9**: 黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 269 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 12.86 (1H, s, 5-OH), 8.08 (2H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.62 (3H, m, H-3'~5'), 6.83 (1H, s, H-3), 6.74 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 3.94 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 188.3 (C-4), 166.8 (C-7), 164.9 (C-2), 163.1 (C-5), 158.8 (C-9),

132.8 (C-2', 6'), 132.2 (C-1'), 130.0 (C-3', 5'), 127.3 (C-4'), 106.3 (C-3), 106.2 (C-10), 98.9 (C-6), 93.4 (C-8), 56.5 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为杨芽黄素。

化合物 **10**: 黄色点状结晶 (丙酮), ESI-MS m/z : 255 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.83 (1H, s, 5-OH), 10.93 (1H, s, 7-OH), 8.07 (2H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.60 (3H, m, H-3'~5'), 6.98 (1H, s, H-3), 6.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.8 (C-4), 164.4 (C-7), 163.1 (C-2), 161.4 (C-5), 157.4 (C-9), 132.0 (C-4'), 130.7 (C-1'), 129.1 (C-3'), 128.7 (C-5'), 128.2 (C-2'), 126.4 (C-6'), 105.2 (C-3), 103.9 (C-10), 99.0 (C-6), 94.1 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为白杨素。

化合物 **11**: 无色油状液体, ESI-MS m/z : 233 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.35 (1H, s, H-6), 3.57 (1H, dd, $J = 4.8, 10.0$ Hz, H-3), 2.34 (1H, m, H-8 β), 2.30 (1H, m, H-8 α), 1.89 (1H, m, H-2 β), 1.86 (1H, m, H-9 α), 1.81 (1H, m, H-9 β), 1.73 (1H, m, H-2 α), 1.69 (1H, m, H-1 β), 1.46 (1H, m, H-1 α), 1.36 (3H, s, H-15), 1.35 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 203.0 (C-7), 177.9 (C-5), 124.2 (C-6), 78.0 (C-3), 77.0 (C-4), 41.7 (C-9), 39.0 (C-1), 37.2 (C-10), 34.4 (C-8), 28.1 (C-2), 24.8 (C-14), 23.3 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为 oxyphyllene B。

化合物 **12**: 无色油状液体, ESI-MS m/z : 233 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.04 (1H, s, H-6), 3.43 (1H, dd, $J = 4.4, 11.6$ Hz, H-1), 2.53 (1H, ddd, $J = 2.4, 4.8, 14.8$ Hz, H-8 β), 2.44 (1H, ddd, $J = 2.4, 4.8, 18.0$ Hz, H-8 α), 2.24 (1H, ddd, $J = 2.8, 4.8, 7.6$ Hz, H-9 β), 2.21 (1H, ddd, $J = 2.4, 4.4, 7.2$ Hz, H-2 β), 1.98 (1H, ddd, $J = 3.6, 10.8, 14.4$ Hz, H-3 β), 1.82 (1H, ddd, $J = 3.6, 9.2, 14.0$ Hz, H-9 α), 1.71 (1H, ddd, $J = 3.6, 8.0, 12.8$ Hz, H-2 α), 1.57 (1H, ddd, $J = 4.0, 8.6, 13.6$ Hz, H-3 α), 1.42 (3H, s, H-14), 1.41 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 201.0 (C-7), 168.7 (C-5), 124.6 (C-6), 78.1 (C-3), 71.0 (C-4), 41.2 (C-9), 37.1 (C-1), 36.3 (C-10), 33.6 (C-8), 28.5 (C-15), 26.0 (C-2), 17.6 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物

物 **12** 为 (1*R*,4*R*,10*R*)-1 β ,4 α -dihydroxy-11,12,13-trinor-5,6-eudesmen-7-one。

化合物 **13**: 白色颗粒状结晶 (丙酮), ESI-MS m/z : 577 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{35}H_{60}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.33 (1H, s, H-6), 4.42 (1H, t, J = 5.6 Hz, H-3), 4.22 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.42 (2H, m, H-6 α' , 6 β'), 3.06 (3H, m, H-2'~4'), 0.95 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.84 (3H, s, H-16), 0.82 (3H, s, H-29), 0.80 (3H, s, H-27), 0.78 (3H, s, H-26), 0.65 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.4 (C-5), 121.1 (C-6), 100.8 (C-1'), 76.9 (C-3'), 76.7 (C-3), 76.7 (C-5'), 73.4 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.1 (C-6'), 56.2 (C-17), 55.4 (C-14), 49.6 (C-9), 45.1 (C-24), 41.8 (C-13), 41.8 (C-12), 38.3 (C-4), 36.8 (C-1), 36.2 (C-10), 35.5 (C-20), 33.3 (C-23), 31.4 (C-8), 31.4 (C-7), 29.2 (C-22), 28.7 (C-25), 27.8 (C-16), 25.4 (C-2), 23.8 (C-15), 22.6 (C-28), 20.6 (C-11), 19.7 (C-29), 19.1 (C-27), 18.9 (C-26), 18.6 (C-21), 11.8 (C-19), 11.6 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为胡萝卜苷。

化合物 **14**: 黄色油状液体, ESI-MS m/z : 326 $[M]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.05 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.84 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-5''), 6.82 (1H, d, J = 14.0 Hz, H-5), 6.75 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, s, H-2''), 6.65 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-6''), 6.09 (1H, d, J = 14.0 Hz, H-4), 3.86 (3H, s, 3''-OCH₃), 2.85 (2H, m, H-1), 2.71 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-2), 2.68 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-7), 2.48 (2H, m, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 199.7 (C-3), 153.9 (C-4'), 146.4 (C-3''), 146.4 (C-5), 144.0 (C-4''), 133.4 (C-1'), 132.6 (C-1''), 130.7 (C-4), 129.5 (C-2'), 129.4 (C-6'), 120.9 (C-6''), 115.3 (C-3', 5'), 114.4 (C-5''), 110.9 (C-2''), 55.9 (3''-OCH₃), 42.0 (C-2), 34.5 (C-6), 34.1 (C-7), 29.3 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为 1-(4'-羟基苯基)-7-(3''-甲氧基-4''-羟基苯基)-4-烯-3-庚酮。

化合物 **15**: 黄色油状液体, ESI-MS m/z : 335 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.26 (2H, m, H-3'', 5''), 7.15 (3H, m, H-2'', 4'', 6''), 6.82 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.67 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 5.85 (1H, s, 4'-OH), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.81 (2H,

t, J = 7.6 Hz, H-1), 2.67 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-2), 2.59 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-7), 2.39 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-4), 1.50 (4H, m, H-5, 6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 210.9 (C-3), 146.4 (C-3'), 143.9 (C-4'), 142.2 (C-1''), 133.1 (C-1'), 128.4 (C-3'', 5''), 128.3 (C-2'', 6''), 125.8 (C-4''), 120.8 (C-6'), 114.3 (C-5'), 111.0 (C-2'), 55.9 (3'-OCH₃), 44.6 (C-2), 42.9 (C-4), 35.7 (C-7), 31.0 (C-6), 29.7 (C-1), 23.4 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为益智酮甲。

化合物 **16**: 黄色油状液体, ESI-MS m/z : 329 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.01 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.82 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5''), 6.75 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.67 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-2''), 6.64 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-6''), 3.85 (3H, s, 3''-OCH₃), 2.82 (2H, m, H-1), 2.69 (2H, m, H-2), 2.54 (2H, m, H-7), 2.40 (2H, t, J = 6.4 Hz, H-4), 1.63 (2H, m, H-5), 1.55 (2H, m, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 210.3 (C-3), 153.7 (C-4'), 146.4 (C-3''), 143.9 (C-4''), 134.3 (C-1''), 133.1 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 120.8 (C-6''), 115.1 (C-3', 5'), 114.3 (C-5''), 111.1 (C-2''), 55.9 (3''-OCH₃), 44.6 (C-2), 43.0 (C-4), 34.8 (C-7), 31.2 (C-6), 29.5 (C-1), 23.3 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **16** 为 5-dehydroxy-hexahydro-demethoxycurcumin B。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 张俊清, 王 勇, 陈 峰, 等. 益智的化学成分与药理作用研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(2): 280-287.
- [3] 陈 萍, 王培培, 焦泽沼, 等. 益智仁的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(4): 617-623.
- [4] Qi Y, Cheng X, Jing H, et al. Effect of *Alpinia oxyphylla*—*Schisandra chinensis* herb pair on inflammation and apoptosis in Alzheimer's disease mice model [J]. *J Ethnopharmacol*, 2019, 237: 28-38.
- [5] Zhang Q, Zheng Y, Hu X, et al. Ethnopharmacological uses, phytochemistry, biological activities, and therapeutic applications of *Alpinia oxyphylla* Miquel: A review [J]. *J Ethnopharmacol*, 2018, 224: 149-168.
- [6] 黄 云, 向德标, 胡乔民, 等. 福建野鸦椿籽中的酚酸类化学成分 [J]. 中草药, 2014, 45(18): 2611-2613.
- [7] Li S B, Liu Y G. Synthesis of gingerenone C and 5-hydroxy-1-(4'-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(4''-hydroxy-

- phenyl)-3-heptanone [J]. *Chin Chem Lett*, 2003, 14(3): 251-254.
- [8] Elgazar A A, Selim N M, Abdel-Hamid N M, *et al.* Isolates from *Alpinia officinarum* Hance attenuate LPS-induced inflammation in HepG2: Evidence from in silico and in vitro studies [J]. *Phytother Res*, 2018, 32(7): 1273-1288.
- [9] Wang Y, Wang X, Lai G, *et al.* Three new sesquiterpenoids from the aerial parts of *Homalomena occulta* [J]. *Chem Biodiver*, 2007, 4(5): 925-931.
- [10] 柳继锋, 张雪梅, 施 瑶, 等. 野八角茎叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 51-54.
- [11] Ma J P, Jin X L, Li Y, *et al.* Diarylheptanoids from the rhizomes of *Zingiber officinale* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(8): 1137-1143.
- [12] 段秀君, 马宏伟. 百合有效部位的化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(9): 56-57.
- [13] El-Halawanyab A M. Anti-oestrogenic diarylheptanoids from *Aframomum melegueta* with in silico oestrogen receptor alpha binding conformation similar to enterodiol and enterolactone [J]. *Food Chem*, 2012, 134(1): 219-226.
- [14] 赵 博, 杨鑫宝, 杨秀伟, 等. 防风化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(12): 1569-1572.
- [15] 郭嘉铭, 于绍梅, 苏芹婷, 等. 半红树植物玉蕊枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(23): 5690-5695.
- [16] Muraoka O, Fujimoto M, Tanabe G, *et al.* Absolute stereostructures of novel norcadinane- and trinoreudesmane-type sesquiterpenes with nitric oxide production inhibitory activity from *Alpinia oxyphylla* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2001, 11(16): 2217-2220.
- [17] 谢彬彬, 侯 蕾, 郭宝林, 等. 中药益智正丁醇萃取部位的化学成分研究 [J]. 药学学报, 2014, 49(11): 1569-1573.
- [18] 李胜华. 小驳骨的化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(17): 3998-4002.
- [19] 周媛媛, 王 栋. 青龙衣中二芳基庚烷类成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(22): 92-93.
- [20] 张起凤, 罗仕德, 王惠英, 等. 中药益智仁化学成分的研究 [J]. 中草药, 1997, 28(3): 131-133.
- [21] Zeng Y, Qiu F, Liu Y, *et al.* Isolation and Identification of phase 1 metabolites of demethoxycurcumin in rats [J]. *Drug Metab Disposition*, 2007, 35(9): 1564-1573.