

• 化学成分 •

生姜中 1 个新的薄荷烷型单萜

张晓娟¹, 宋志敏¹, 王彦志^{1,2*}, 李曼倩¹, 胡雪雨¹, 刘煜飞¹, 冯卫生^{1,2*}

1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

2. 呼吸疾病中医药防治省部共建协同创新中心, 河南 郑州 450046

摘要: 目的 对生姜 *Zingiberis Rhizoma Recens* 的丙酮溶解部位进行化学成分研究。方法 综合应用多种色谱技术进行分离纯化, 通过各种现代谱学技术对化合物进行结构鉴定。结果 从生姜水部位的丙酮溶解物中, 分离得到 8 个化合物。分别鉴定为 (1*S*,2*R*,4*R*)-1-甲基-1,2-二羟基-4-(2-羟基异丙基)-环己烷 (1)、脱氢松香酸 (2)、staphylionoside D (3)、12*α*-hydroxyabieta-7,13-abietadien-18-oic acid (4)、sachaloside VII (5)、1-(羟甲基)-5,5-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯-4-醇 (6)、(*E*)-1,6,7-三羟基-3,7-二甲基-2-辛烯 (7)、(2*E*,6*E*)-8-β-*D*-glucopyranosyloxy-2,6-dimethyl-2,6-octadienoic acid (8)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为姜萜 A, 化合物 2~5 首次从生姜中分离得到。

关键词: 生姜; 单萜; 二萜; (1*S*,2*R*,4*R*)-1-甲基-1,2-二羟基-4-(2-羟基异丙基)-环己烷; 姜萜 A; 脱氢松香酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)22-6775-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.22.001

A new menthane monoterpene from *Zingiberis Rhizoma Recens*

ZHANG Xiao-juan¹, SONG Zhi-min¹, WANG Yan-zhi^{1, 2}, LI Man-qian¹, HU Xue-yu¹, LIU Yu-fei¹, FENG Wei-sheng^{1, 2}

1. School of Pharmacy, Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Collaborative Innovation Center of Chinese Medicine for Prevention and Treatment of Respiratory Diseases Co-constructed by Henan Province & Ministry of Education, Zhengzhou 450046, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of acetone extract from Shengjiang (*Zingiberis Rhizoma Recens*). **Methods** The chemical constituents of *Zingiberis Rhizoma Recens* were separated and purified by chromatographic methods and structurally elucidated by means of various spectroscopic techniques. **Results** A total of eight compounds were isolated from the acetone extract of *Zingiberis Rhizoma Recens*, and identified as (1*S*,2*R*,4*R*)-1-methyl-1,2-dihydroxy-4-(2-hydroxyisopropyl)-cyclohexane (1), dehydroabietic acid (2), staphylionoside D (3), 12*α*-hydroxyabieta-7,13-abietadien-18-oic acid (4), sachaloside VII (5), 1-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol (6), (*E*)-1,6,7-trihydroxy-3,7-dimethyl-2-octene (7), (2*E*,6*E*)-8-β-*D*-glucopyranosyloxy-2,6-dimethyl-2,6-octadienoic acid (8). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, named ginger terpene A, and compounds 2—5 are isolated from *Zingiberis Rhizoma Recens* for the first time.

Key words: *Zingiberis Rhizoma Recens*; monoterpene; diterpene; (1*S*,2*R*,4*R*)-1-methyl-1,2-dihydroxy-4-(2-hydroxyisopropyl)-cyclohexane; ginger terpene A; dehydroabietic acid

生姜为姜科植物姜 *Zingiber officinale* Rosc. 的新鲜根茎, 秋、冬二季采挖, 除去须根和泥沙^[1]。味辛, 性微温; 归肺、脾、胃经。具有发汗解表、温中止呕、温肺止咳的功效, 被中医誉为“呕家圣

药”。生姜的产地主要有河南、湖北和山东, 生姜的炮制品有干姜、炮姜、姜炭^[2-3]。化学成分研究表明, 生姜的化学成分主要有挥发油、姜辣素、二苯基庚烷等^[4-9], 具有抗氧化、抗炎、保护心血管、降血糖、

收稿日期: 2021-04-23

基金项目: 河南省自然科学基金面上项目 (212300410368); 河南省中医学科研究专项课题 (20-21ZY1040)

作者简介: 张晓娟, 女, 在读硕士, 主要从事中药药效物质基础研究工作。E-mail: 846193704@qq.com

*通信作者: 王彦志, 教授, 主要从事中药药效物质基础研究工作。E-mail: wangyz@hactcm.edu.cn

冯卫生, 教授, 主要从事中药药效物质基础研究工作。E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

降低胆固醇以及抗肿瘤的作用^[10-11]。为充分利用我国丰富的资源,进一步寻找新的活性天然产物,本实验对生姜的化学成分进行研究,从中分离得到 8 个化合物,分别鉴定为 (1*S*,2*R*,4*R*)-1-甲基-1,2-二羟基-4-(2-羟基异丙基)-环己烷 [(1*S*,2*R*,4*R*)-1-methyl-1,2-dihydroxy-4-(2-hydroxyisopropyl)-cyclohexane, **1**]、脱氢松香酸 (dehydroabietic acid, **2**)、staphylionoside D (**3**)、12 α -hydroxyabieta-7,13- abietadien-18-oic acid (**4**)、sachaloside VII (**5**)、1-(羟甲基)-5,5-二甲基双环 [3.1.1] 庚 -2- 烯 -4- 醇 (1-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl- bicyclo[3.1.1] hept-2-en-4-ol, **6**)、(*E*)-1,6,7-三羟基-3,7-二甲基-2-辛烯 [(*E*)-1,6,7-trihydroxy-3,7-dimethyl-2-octene, **7**]、(2*E*,6*E*)-8- β -*D*-glucopyranosyloxy-2,6-dimethyl-2,6-octadienoic acid (**8**)。其中化合物 **1** 为新化合物,命名为姜萜 A,化合物 **2**~**5** 首次从生姜中分离得到。

1 仪器与材料

TripleTOF 6600 型高效液相色谱-四极杆飞行时间高分辨质谱联用仪 (AB SCIEX); 1260 Infinity II 高效液相色谱仪; LC3000 型半制备高效相色谱仪 (赛普锐思公司); Bruker AM-500MHz 核磁共振谱用超导核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Thermo Nicolet IS10 红外光谱仪 (Thermo Scientific, USA); Rudolph AP-IV 型旋光仪 (Rudolph, USA); Thermo EVO300 紫外分光光度计 (Thermo Scientific, USA); 1260 Infinity II 高效液相色谱仪; RE-5210A 型旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); N-1100 型旋转蒸发仪 (东京理化仪器有限公司); DLSB-20/30 型低温冷却液循环泵 (郑州长城科工贸有限公司); TH-II 型薄层加热器 (上海科哲生化科技有限公司); 原子型 1820C 型纯水机 (重庆摩尔水处理设备有限公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司); SMB100-20/45 型反相柱色谱材料 RP-1 (富士公司) 硅胶正相色谱填料 (青岛海洋化工厂); Kromasil 100-5 C₁₈ 柱型分析色谱柱; 色谱纯及分析纯试剂 (天津四友精细化学品有限公司)。

生姜购自云南红河,产地为云南罗平县,经河南中医药大学董诚明教授鉴定为姜科植物姜 *Z. officinale* Rosc. 的新鲜根茎,标本 (BS631007) 保存于河南中医药大学中药化学提取分离实验室。

2 提取与分离

生姜 (80 kg) 采用组织破碎法提取后,水浴减压浓缩得总提物。加水混悬,石油醚萃取,减压浓

缩得石油醚部位; 剩余药液醋酸乙酯萃取后浓缩得醋酸乙酯部位, 剩余药液浓缩后加丙酮溶液, 溶解液浓缩后为丙酮部位 (1.5 kg)。丙酮部位加水混悬后上 MCI 柱, 以 40%、60%、80%、90% 乙醇洗脱, 依次得到 Fr. A (1.1 kg)、Fr. B (90.8 g)、Fr. C 及 Fr. D。Fr. A 及 Fr. B 加适量醇水溶解后分别上 MCI 柱, 以水及 10%、30%、50%、70%、95% 乙醇进行梯度洗脱分别得到以下 6 个组分 (Fr. A.1~A.6) 及 (Fr. B.1~B.6)。Fr. A.2 (10.2 g) 经硅胶柱 (200~300 目) 色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0~0:100) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 共得 9 段组分 (Fr. A.2.1~A.2.9); Fr. A.2.3 (30.0 mg) 经过制备薄层色谱纯化得化合物 **6** (3.0 mg)。Fr. A.2.5 (36.7 mg) 再经过半制备液相分离纯化, 以甲醇-水 (15:85) 等度洗脱, 得到化合物 **1** (t_R =24 min, 16 mg)。Fr. A.2.9 (501.3 mg) 上 Sephadex LH-20 柱, 以甲醇为流动相洗脱, 共得 5 段组分 (Fr. A.2.9.1~A.2.9.5), Fr. A.2.9.3 (112.7 mg) 过硅胶柱 (200~300 目), 以二氯甲烷-甲醇 (100:0~0:100) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 之后再经过半制备液相分离纯化, 甲醇-水 (45:55) 等度洗脱, 得到化合物 **8** (t_R =24 min, 20 mg)。Fr. A.3 (18.3 g) 上 Sephadex LH-20 柱, 以甲醇为洗脱剂等度洗脱, 共得 2 段组分 (Fr. A.3.1~A.3.2)。Fr. A.3.2 (7.5 g) 过硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0~0:100) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 共得 11 段组分 (Fr. A.3.2.1~A.3.2.11)。Fr. A.3.2.3 (302.3 mg) 及 Fr. A.3.2.4 (242.3 mg) 经薄层检识后合并为组分 a 上 Sephadex LH-20 柱, 以 (50%~100% 甲醇为洗脱剂) 梯度洗脱, 共得 2 段组分 (a.1 及 a.2)。a.2 (226.1 mg) 再经过半制备液相分离纯化, 以乙腈-水 (10:90) 等度洗脱, 得到化合物 **7** (t_R =15 min, 4 mg)。Fr. A.3.2.5 (504.1 mg) 及 Fr. A.3.2.6 (368.6 mg) 经薄层检识后合并为组分 b 上 Sephadex LH-20 柱, 以甲醇为流动相等度洗脱, 共得 4 段组分 (b.1~b.4)。b.2 (110.3 mg) 及 b.3 (122.3 mg) 经薄层检识后合并为组分 c 过硅胶柱, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0~0:100) 为洗脱剂梯度洗脱, 共得 3 段组分 (c.1~c.3), c.3 (53.3 mg) 再经过半制备液相分离纯化, 以乙腈-水 (10:90) 等度洗脱, 得到化合物 **3** (t_R =33 min, 3 mg)。Fr. A.3.2.7 (470.5 mg) 上 Sephadex LH-20 柱, 以甲醇为洗脱剂等度洗脱, 共得 4 段组分 (d.1~d.4)。d.1 (90.8 mg) 及 d.2 (101.3 mg) 合并后为组分 e

过硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(100:0~0:100)为洗脱剂进行梯度洗脱,共得 4 段组分(e.1~e.4)。e.4 再经过半制备液相分离纯化,以乙腈-水(10:90)等度洗脱,得到化合物 5 ($t_R=23$ min, 5 mg)。

Fr. A.4 (25.6 g) 过 ODS 柱,以 10%、30%、50%、70%、95% 水进行梯度洗脱分别得到以下 5 个组分(Fr. A.4.1~A.4.5)。Fr.A.4.1 (4.7 g) 过硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(100:0~0:100)为洗脱剂进行梯度洗脱,共得 8 段组分(Fr. A.4.1.1~A.4.1.8)。Fr. A.4.1.2 (467.4 mg) 及 Fr. A.4.1.3 (322.6 mg) 经薄层检识后合并后为组分 f 上 Sephadex LH-20 柱,以甲醇为流动相等度洗脱,共得 3 段组分(f.1~f.3)。Fr. A.4.1.7 (315.9 mg) 上 Sephadex LH-20 柱,以甲醇为流动相等度洗脱,共得 4 段组分(g.1~g.4)。g.3 (87.8 mg) 过硅胶柱色谱后再经过半制备液相分离纯化,以甲醇-水(63:37)等度洗脱,得到化合物 4 ($t_R=28$ min, 30 mg)。Fr. B.5 (10.1 g) 过硅胶柱色谱,以石油醚/醋酸乙酯(100:0~0:100)为洗脱剂梯度洗脱,共得 6 段组分(Fr. B.5.1~B.5.6)。Fr. B.5.2 (90.3 mg) 再经过半制备液相分离纯化,以甲醇-水(85:15)等度洗脱,得到化合物 2 ($t_R=26$ min, 17 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末,易溶于甲醇。 $[\alpha]_D^{20}-11.7^\circ$ (c 0.3, MeOH); HR-ESI-MS 显示准分子离子峰 $[M+Na]^+$ m/z 227.125 4 (计算值 227.125 4),提示该化合物分子式为 $C_{10}H_{20}O_4$, 不饱和度为 1。UV 光谱显示其在 202 nm 处有最大吸收; IR 光谱显示该化合物含有-OH 的吸收峰(3418 cm^{-1})及-CH₃的伸缩振动吸收峰(2971 cm^{-1} 及 2869 cm^{-1})。在 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD)谱(表 1)中, δ_H 3.65 (1H, ddd, $J=9.9, 3.7, 1.6$ Hz, H-2) 为次甲基氢信号; δ_H 2.45, 1.41 (2H, ddd, $J=13.7, 10.0, 3.9$ Hz, H-3), δ_H 2.05, 1.59 (2H, dd, $J=14.4, 6.3$ Hz, H-6), δ_H 1.91, 1.59 (2H, dd, $J=14.4, 6.3$ Hz, H-5) 为 3 个亚甲基氢信号,且均与手性碳相连; δ_H 1.24 (3H, s, H-10), 1.15 (3H, s, H-9), 1.03 (3H, s, H-7) 为 3 个甲基氢信号。根据 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) 共发现 10 个碳信号,数据如下 δ_C 78.0 (C-8), 74.1 (C-1), 70.8 (C-4) 为季碳碳信号,由于化学位移偏低场推测与强吸电子基相连; δ_C 72.9 (C-2) 为次甲基碳信号且与吸电子基相连; δ_C 42.3 (C-3), 30.3 (C-5), 28.5 (C-6) 为亚甲基碳信号; δ_C 25.4 (C-9), 25.2 (C-10), 23.8 (C-7) 为 3 个甲基碳

表 1 化合物 1 的氢谱和碳谱数据

Table 1 ^1H and ^{13}C NMR spectral data of compound 1 (500/125 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_C	δ_H
1	74.1	
2	72.9	3.65 (1H, ddd, $J=9.9, 3.7, 1.6$ Hz)
3a	42.3	2.45 (1H, ddd, $J=13.7, 10.0, 3.9$ Hz)
3b		1.41 (1H, m)
4	70.8	
5a	30.3	1.91 (1H, m)
5b		1.59 (1H, dd, $J=14.4, 6.3$ Hz)
6a	28.5	2.05 (1H, m)
6b		1.59 (1H, dd, $J=14.4, 6.3$ Hz)
7	23.8	1.03 (3H, s)
8	78.0	
9	25.4	1.15 (3H, s)
10	25.2	1.24 (3H, s)

信号。分析 HSQC 谱,进一步确定 C-H 的数据归属。结合 HMBC 谱(图 1), δ_H 3.65 (H-2) 与 δ_C 23.8 (C-7), 28.5 (C-6), 42.3 (C-3), 70.8 (C-4), 74.1 (C-1) 相关; δ_H 2.45, 1.41 (H-3) 与 δ_C 30.3 (C-5), 70.8 (C-4), 72.9 (C-2), 74.1 (C-1), 78.0 (C-8) 相关; δ_H 2.05, 1.59 (H-6) 与 δ_C 30.3 (C-5), 72.9 (C-2), 70.8 (C-4), 74.1 (C-1) 相关; δ_H 1.91, 1.59 (H-5) 与 δ_C 28.5 (C-6), 42.3 (C-3), 70.8 (C-4), 74.1 (C-1), 78.0 (C-8) 相关;并依据 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 谱, δ_H 3.65 (H-2) 与 δ_H 2.45, 1.41 (H-3) 相关; δ_H 1.91, 1.59 (H-5) 与 δ_H 2.05, 1.59 (H-6) 相关可推断出此片段为六元环结构,并确定 C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6 的连接次序;根据 δ_H 1.24 (H-10)与 δ_C 25.4 (C-9), 78.0 (C-8), 70.8 (C-4) 相关; δ_H 1.15 (H-9) 与 δ_C 25.2 (C-10), 78.0 (C-8), 70.8 (C-4) 相关; δ_H 1.03 (H-7) 与 δ_C 28.5 (C-6), 72.9 (C-2), 74.1 (C-1) 相关可确定含氧桥环结构,分别位于 C-4 位和 C-1 位上。此化合物与文献报道^[12]的类似,由此确定此化合物的平面结构。化合物 1 的相

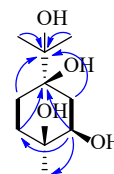


图 1 化合物 1 的 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY (—) 和 HMBC (—) 相关信号

Fig. 1 Key $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY (—) and HMBC (—) correlations of compound 1

对构型是通过分析其偶合常数和 NOESY 光谱确定的, $J_{\text{H(ax)-3a/H(ax)-2}}$ (10.0 Hz) 表明 H-3a 及 H-2 为直立键, 而 H-3b 为平伏键; δ_{H} 3.65 (H-2) 与 δ_{H} 1.03 (H-7) 有远程相关, 说明 H-2 与 7-CH₃ 处于顺式, 指定为 H-2 和 7-CH₃ 为 α -取向, 则 1-OH 为 β -取向; 同时根据 NOESY 谱发现 δ_{H} 3.65 (H-2) 与 δ_{H} 1.15 (H-9) 有远程相关, 说明 4-羟基异丙基为 α -取向, 4-OH 为 β -取向。上述分析得到了 NOESY 光谱中 H-2 与 H-7, H-9 和 2-OH 与 1-OH, 4-OH 有相关信号的证明 (图 2), 由此可推断其相对构型为 1*R*,2*S*,4*S* (1a) 或 1*S*,2*R*,4*R* (1b)。为了确定化合物 1 的绝对构型, 采取量子化学计算的方法[B3LYP / 6-311G (2d, 2p), MeOH]计算了 1a 及 1b 在 589 nm 下的比旋光度, 结果表明 1a 及 1b 的比旋光度分别为 30.94° 和 -29.62°, 其中化合物 1b 的比旋光度与实验值 (-11.7°) 吻合较好, 确定化合物 1 的构型为 1*S*,2*R*,4*R*, 故鉴定其结构为 (1*S*,2*R*,4*R*)-1-甲基-1,2-二羟基-4-(2-羟基异丙基)-环己烷。命名为姜萜 A, 结构见图 3。

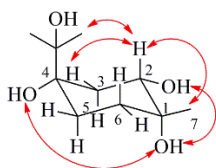


图 2 化合物 1 的关键 NOESY 相关信号

Fig. 2 Key NOESY correlations of compound 1

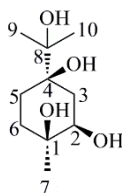


图 3 化合物 1 的结构

Fig. 3 Chemical structure of compound 1

化合物 2: 无色油状物。ESI-MS m/z : 323 [$M+Na$]⁺, 不饱和度为 7, 分子式为 C₂₀H₂₈O₂。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.15 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-11), 6.98 (1H, dd, J = 8.2, 1.6 Hz, H-12), 6.87 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-14), 2.23 (1H, dd, J = 12.4, 1.8 Hz, H-5), 2.81 (1H, dd, J = 13.8, 6.9 Hz, H-15), 2.29 (1H, m, H-1a), 1.83 (1H, m, H-6a), 1.78 (2H, m, H-2a, 3a), 1.71 (2H, m, H-2b, 3b), 1.51 (2H, m, H-1b, 6b), 2.90 (2H, m, H-7), 1.20 (6H, s, H-16, 17), 1.27 (3H, s,

H-19), 1.21 (3H, s, H-20); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 124.1 (C-11), 123.9 (C-12), 145.7 (C-13), 126.9 (C-14), 134.7 (C-8), 146.7 (C-9), 47.4 (C-4), 36.7 (C-10), 44.6 (C-5), 33.4 (C-15), 37.9 (C-1), 36.8 (C-3), 30.0 (C-7), 21.7 (C-6), 18.5 (C-2), 25.1 (C-20), 24.0 (C-16, 17), 16.2 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致^[13-14], 故鉴定化合物 2 为脱氢松香酸。

化合物 3: 黄色固体。ESI-MS m/z : 409 [$M+Na$]⁺, 分子式为 C₁₉H₃₀O₈, 不饱和度为 5。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.83 (1H, s, H-8), 4.35 (1H, ddd, J = 11.4, 7.4, 4.1 Hz, H-3), 2.37 (1H, ddd, J = 13.1, 3.8, 2.0 Hz, H-2a), 2.09 (1H, ddd, J = 12.7, 4.0, 2.0 Hz, H-2b), 1.46 (2H, m, H-4), 2.19 (3H, s, H-10), 1.39 (3H, s, H-11), 1.38 (3H, s, H-12), 1.16 (3H, s, H-13), 4.44 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.15 (1H, dd, J = 8.9, 7.9 Hz, H-2'), 3.88 (1H, dd, J = 12.2, 1.7 Hz, H-3'), 3.35 (2H, m, H-4', 6'a), 3.30 (1H, m, H-5'), 3.69 (1H, dd, J = 11.9, 5.0 Hz, H-6'b); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 211.5 (C-9), 101.2 (C-8), 120.1 (C-6), 200.8 (C-7), 37.0 (C-1), 72.5 (C-3), 72.4 (C-5), 48.1 (C-4), 46.6 (C-2), 26.5 (C-10), 29.4 (C-11), 32.3 (C-12), 30.8 (C-13), 102.7 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 确定化合物 3 为 staphylionoside D。

化合物 4: 黄色固体。ESI-MS m/z : 341 [$M+Na$]⁺, 分子式为 C₂₀H₃₀O₃, 不饱和度为 6。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.49 (1H, m, H-7), 5.84 (1H, s, H-14), 4.22 (1H, t, J = 2.8 Hz, H-12), 2.39 (1H, m, H-15), 2.36 (1H, m, H-9), 2.13 (2H, m, H-5, 6a), 1.85 (2H, m, H-6b, 11a), 1.84 (2H, m, H-3), 1.64 (2H, m, H-2), 1.59 (1H, m, H-11b), 1.29 (1H, dd, J = 13.3, 3.3 Hz, H-1a), 1.21 (1H, dd, J = 13.3, 3.9 Hz, H-1b), 1.05 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-16), 1.09 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-17), 1.24 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, s, H-20); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 144.8 (C-13), 136.2 (C-8), 126.7 (C-14), 124.5 (C-7), 182.4 (C-18), 47.3 (C-4), 35.1 (C-10), 66.8 (C-12), 46.5 (C-5), 44.9 (C-9), 39.4 (C-1), 38.6 (C-3), 33.6 (C-15), 32.0 (C-11), 26.9 (C-6), 22.7 (C-16), 22.0 (C-17), 19.1 (C-2), 17.4 (C-19), 14.8 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 确定化合物 4 为 12*α*-hydroxyabieta-7,13-abieta-18-oic acid。

化合物 **5**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 373 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{30}O_8$, 不饱和度为 2。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.42 (1H, t, $J = 6.5$ Hz, H-2), 4.34 (1H, m, H-1a), 4.25 (1H, m, H-1b), 3.24 (1H, m, H-6), 2.30 (1H, ddd, $J = 14.1, 9.9, 4.6$, H-4a), 2.08 (1H, m, H-4b), 1.75 (1H, m, H-5a), 1.70 (3H, s, H-10), 1.38 (1H, m, H-5b), 1.16 (3H, s, H-9), 1.12 (3H, s, H-8), 4.24 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.16 (1H, m, H-2'), 3.86 (1H, dd, $J = 11.9, 2.1$ Hz, H-3'), 3.24 (2H, m, H-4', 5'), 3.65 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, H-6'a), 3.33 (1H, m, H-6'b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 142.0 (C-3), 121.7 (C-2), 73.8 (C-7), 78.9 (C-6), 66.4 (C-1), 37.7 (C-4), 30.4 (C-5), 25.8 (C-9), 24.8 (C-8), 16.6 (C-10), 102.8 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 确定化合物 **5** 为 sachaloside VII。

化合物 **6**: 黄色油状物。ESI-MS m/z : 191 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{10}H_{16}O_2$, 不饱和度为 3。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.57 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 3.91 (2H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 2.38 (1H, dd, $J = 8.1, 6.7$ Hz, H-7a), 1.51 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7b), 2.24 (2H, s, H-3), 2.04 (1H, dd, $J = 6.7, 1.9$ Hz, H-6), 1.22 (3H, s, H-10), 0.84 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 147.0 (C-1), 119.4 (C-2), 74.4 (C-4), 38.4 (C-6), 63.9 (C-8), 39.7 (C-7), 37.7 (C-3), 44.1 (C-5), 20.3 (C-10), 17.7 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故确定化合物 **6** 为 1-(羟甲基)-5,5-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯-4-醇。

化合物 **7**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 211 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{10}H_{20}O_3$, 不饱和度 1。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.40 (1H, m, H-2), 4.08 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1), 3.23 (1H, dd, $J = 10.6, 1.5$ Hz, H-6), 2.28 (1H, m, H-4a), 2.05 (1H, m, H-4b), 1.75 (1H, m, H-5a), 1.67 (3H, s, H-8), 1.37 (1H, m, H-5b), 1.16 (3H, s, H-9), 1.12 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 125.0 (C-2), 139.7 (C-3), 59.4 (C-1), 78.9 (C-6), 73.7 (C-7), 37.8 (C-4), 30.4 (C-5), 16.3 (C-8), 25.8 (C-9), 24.8 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[19], 确定化合物 **7** 为 (*E*)-1,6,7-三羟基-3,7-二甲基-2-辛烯。

化合物 **8**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 369 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{26}O_8$, 不饱和度为 4。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.59 (1H, dd, $J = 7.3, 6.2$ Hz,

H-3), 5.32 (1H, t, $J = 6.3$ Hz, H-7), 4.25 (1H, m, H-8a), 4.18 (1H, m, H-8b), 4.17 (1H, m, H-1'), 3.25 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, H-2'), 3.17 (1H, m, H-3'), 3.07 (1H, m, H-4'), 3.13 (1H, m, H-5'), 3.57 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, H-6'a), 3.77 (1H, d, $J = 11.9, 2.2$ Hz, H-6'b), 2.24 (2H, m, H-4), 2.09 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5), 1.71 (3H, s, H-9), 1.62 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 174.1 (C-1), 130.6 (C-2), 141.6 (C-3), 140.9 (C-6), 122.3 (C-7), 27.9 (C-5), 39.3 (C-4), 66.2 (C-8), 12.8 (C-9), 16.4 (C-10), 102.7 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为 (*2E,6Z*)-8- β -*D*-glucopyranosyloxy-2,6-dimethyl-2,6-octadienoic acid。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 四部. 2015: 13.
- [2] 佳益申. 生姜、干姜和炮姜的应用区别 [J]. 农村新技术, 2017(12): 62.
- [3] 渠柳, 杨淑, 马开, 等. 基于脾胃虚寒模型的生姜、干姜、炮姜姜辣素部位组织分布与归经的相关性研究 [J]. 世界中医药, 2020, 15(21): 3199-3222.
- [4] 刘琳琪, 刘玉环, 赵晨曦, 等. 不同产地生姜主要活性成分的比较分析 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(6): 1016-1021.
- [5] 刘畅, 孔令钰. 生姜与大枣配伍对生姜中 3 种姜酚成分含量的影响 [J]. 中国中医药科技, 2020, 27(2): 222-223.
- [6] 何文珊, 严玉霞, 郭宝江. 生姜的化学成分及生物活性研究概况 [J]. 中药材, 2001, 24(5): 376-379.
- [7] 孙凤娇, 李振麟, 钱士辉, 等. 干姜化学成分研究 [J]. 中国野生植物资源, 2016, 35(5): 20-24.
- [8] 雷弘毅, 陈小明. 香姜中 6-姜辣素的提取工艺研究 [J]. 湖南科技学院学报, 2015, 36(10): 46-48.
- [9] 张杰, 常义生, 曾铨, 等. 生姜提取物中化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43(25): 287-288.
- [10] 李计萍, 王跃生, 马华, 等. 干姜与生姜主要化学成分的比较研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(11): 748-751.
- [11] 杨楠, 王静, 余友恒, 等. 生姜活性提取物对铜绿假单胞菌的抑制机理研究 [J]. 安徽农业科学, 2017, 45(20): 95-97.
- [12] Carman R M, Rayner A C. 2- α , 4-dihydroxy-1, 8-cineole. A new possum urinary metabolite [J]. Aust J Chem, 1994, 47(11): 2087.
- [13] Imhoff J F, Sun M S, Wiese J, et al. First evidence of dehydroabiatic acid production by a marine phototrophic

- gammaproteobacterium, the purple sulfur bacterium *Allochrocatium vinosum* MT86 [J]. *Mar Drugs*, 2018, 16(8): E270.
- [14] Ayer W A, MacAulay J B. Metabolites of the honey mushroom, *Armillariamellea* [J]. *Can J Chem*, 1987, 65(1): 7-14.
- [15] Wang Y S, Huang R, Yang J H. Chemical constituents of *Litsea szemaois* [J]. *Chem Nat Compd*, 2011, 47(1): 122-123.
- [16] Koutsaviti A, Ioannou E, Couladis M, *et al.* ¹ H and ¹³ C NMR spectral assignments of abietane diterpenes from *Pinus heldreichii* and *Pinus nigra* subsp. *nigra* [J]. *Magn Reson Chem*, 2017, 55(8): 772-778.
- [17] Li X Z, Nakamura S, Matsuda H, *et al.* Bioactive constituents from Chinese natural medicines. XXIX. monoterpene and monoterpene glycosides from the roots of *Rhodiola sachalinensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(4): 612-615.
- [18] 郭燕, 王彦志, 徐志贫, 等. 姜皮中两个新的单萜类化合物 [J]. *药学学报*, 2020, 55(3): 484-488.
- [19] Vanlint M J, G A, Ruijter E, *et al.* Enantioselective biohydrolysis of geranyl - derived racepoxides: A chemoenzymatic route to transfuranoid linalool oxide [J]. *Adv Synth Catal*, 2019, 361(4), 813-825.
- [20] Wang S J, Pei Y H, Hui M H, *et al.* A new monoterpene glucoside from the leaves of *Betula platyphylla* suk. [J]. *Chin Chem Lett*, 2001, 12(4): 343-344.

[责任编辑 王文倩]