

姜黄中 3 个新的没药烷型倍半萜类化合物

张莹莹¹, 张 莹¹, 李文春², 陈绍田², 陈 佳^{1*}

1. 云南中医药大学 云南省傣医药与彝医药重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 云南中医药大学中药学院, 云南 昆明 650500

摘要: 目的 研究姜黄 *Curcuma longa* 根部的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱和 HPLC 等色谱技术进行分离纯化, 通过理化性质与波谱数据分析鉴定结构。结果 从姜黄根部热水提取部位中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为姜黄酮 G (1)、姜黄酮 H (2)、11-羟基-红没药-1,3(15),9-三烯 (3)、香草醇 (4)、甜没药姜黄醇 (5)、甜没药姜黄醇 B (6)、intermedin B (7)、longpene C (8)、3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烷-1,2-二醇 (9)、(±)-松脂醇 (10)。结论 化合物 1~3 为新化合物, 其中化合物 1 和 2 互为差向异构体; 化合物 9、10 为首次从姜黄中分离得到。

关键词: 姜黄; 姜黄酮 G; 姜黄酮 H; 11-羟基-红没药-1,3(15),9-三烯; (±)-松脂醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)14-4420-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.14.002

Three new bisabolene-type sesquiterpenoid from *Curcuma longa*

ZHANG Ying-ying¹, ZHANG Xuan¹, LI Wen-chun², CHEN Shao-tian², CHEN Jia¹

1. Yunnan Key Laboratory of Dai and Yi Medicines, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China;

2. College of Traditional Chinese medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of hot water extraction from the root of *Curcuma longa*. **Methods** The various chromatographic techniques, such as macro-porous resin, silica gel column chromatographic and semi-prep HPLC were used isolate and purify compounds from the hot water extraction of *C. longa* root. The structures of these compounds were identified by analysis of physicochemical property and spectroscopic data. **Results** Ten compounds were isolated and identified as turmerones G (1), turmerones H (2), 11-hydroxy-bisabola-1,3(15),9-triene (3), vanillyl alcohol (4), bisacurone (5), bisacurone B (6), intermedin B (7), longpene C (8), 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,2-diol (9), (±)-pinoselinol (10). **Conclusion** Compounds 1—3 are new compounds, wherein compounds 1 and 2 are epimers; And compounds 9, 10 were isolated from *C. longa* root for the first time.

Key words: *Curcuma longa* L.; turmerones G; turmerones H; 11-hydroxy-bisabola-1,3(15),9-triene; (±)-pinoselinol

姜黄 *Curcuma Longa* L. 是傣族传统药食两用植物, 傣族命名为毫命^[1]。傣医用其根茎入药, 味苦、微辣、有臭气; 性平偏热; 入水、土、风塔。具有清热解毒、杀虫止痒、活血止痛、行气破瘀、调经的功效。主治“兵洞飞暖龙”(疮疡、痈、疖、脓肿), “缅甸白贺”(毒虫咬伤、阻伤、跌打损伤), “拢梅兰申”(风寒湿痹症、肢体关节酸痛、屈伸不利), “短旧”(腹内痉挛剧痛), “儿赶, 拢接崩短赶”(心胸胀闷、胃脘胀痛), “纳勒冒沙么”(月经失调、痛经、经闭)^[2]。本实验基于傣医对姜

黄水煎煮后服用的传统用法, 从姜黄根部热水提取部位中分离得到 10 个化合物, 运用红外、紫外、质谱、核磁共振等多种波谱技术对其进行结构分析, 最后鉴定为姜黄酮 G (turmerones G, 1)、姜黄酮 H (turmerones H, 2)、11-羟基-红没药-1,3(15),9-三烯 [11-hydroxy-bisabola-1,3(15),9-triene, 3]、香草醇 (vanillyl alcohol, 4)、甜没药姜黄醇 (bisacurone, 5)、甜没药姜黄醇 B (bisacurone B, 6)、intermedin B (7)、longpene C (8)、3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烷-1,2-二醇 [3-(4-hydroxy-3-

收稿日期: 2023-02-07

基金项目: 国家自然科学基金委员会地区基金项目 (82060785); 云南省科技厅基础研究中医联合项目面上项目 (202001AZ070001-027); 云南省科技厅科技计划项目-基础研究专项 (202301AT070257)

作者简介: 张莹莹 (1990—), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为民族药活性成分的作用机制。E-mail: 349621801@qq.com

*通信作者: 陈 佳 (1984—), 女, 博士, 副教授, 从事民族药药理研究。E-mail: chenjie@ynutcm.edu.cn

methoxyphenyl) propane-1,2-diol, 9]、(±)-松脂醇 [(±)-pinoresinol, 10]。其中, 化合物 1~3 为新

化合物 (图 1), 化合物 1 和 2 互为差向异构体; 化合物 9 和 10 为首次从姜黄中分离得到。

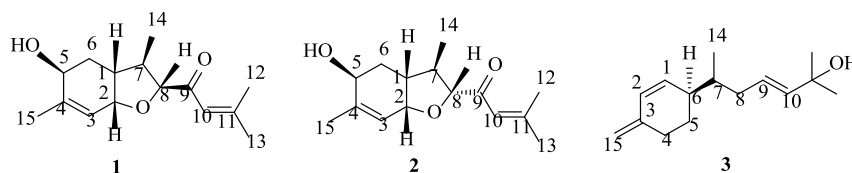


图 1 化合物 1~3 的化学结构

Fig. 1 Structure of compounds 1—3

1 仪器与材料

Bruker DRX-500MHz 核磁共振光谱仪 (德国 Bruker 公司); LC-IT-TOF 质谱仪 (日本岛津公司); Waters 2535 型半制备液相色谱仪 (美国 Waters 公司); Autopol VI 旋光仪 (美国 Rudolph 公司); ZF-1 型三用紫外仪 (上海精科实业有限公司); Nicolet iS10 红外光谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); 安捷伦 1260 制备型 HPLC (ZORBAXSB 250 mm×21.2 mm, 5 μm); 柱色谱硅胶 (80~100、200~300 目, 青岛康业鑫药用硅胶干燥剂有限公司); GF₂₅₄ 硅胶板 (临沂市海洋化工有限公司); LX-T28 大孔树脂 (西安蓝晓科技新材料股份有限公司); Sephadex LH-20 (瑞典 Amersham Biosciences 公司); MCI 柱 (GEL CHP20P、日本 Mitsubishi Chemical Corporation); 色谱级甲醇 (上海星可高纯溶剂有限公司); 所用正丁醇、石油醚、丙酮等化学试剂均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)。

姜黄于 2020 年 10 月采集于云南省保山地区, 经云南中医药大学中药学院郑国伟研究员鉴定为姜黄 *C. Longa* L., 凭证标本 (YNU D20201120) 保存于云南省傣医药与彝医药重点实验室。

2 提取与分离

姜黄干燥根 30 kg 粉碎后, 经热水回流提取 (60 L) 3 次, 每次 4 h。合并滤液减压蒸馏得浸膏 2.5 kg。该浸膏用 8 L 的水溶解, 再加 8 L 正丁醇萃取为正丁醇相和水相, 重复上述操作 3 次。合并正丁醇萃取相, 减压蒸馏得浸膏约 1.0 kg。该浸膏用 80 °C 热水溶解后利用大孔树脂柱色谱分离, 以甲醇-水 (0:100→15:85→30:70→45:55→60:40→75:25→90:10→100:0) 梯度洗脱, 采用硅胶薄层色谱对各组分进行检测, 合并相同部分得 8 个组分 (Fr. 1~8)。

Fr. 1 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 7:1) 洗脱, 合并相同部分再经 MCI 色谱 (甲醇-水 60:40) 洗

脱和半制备 HPLC 色谱 (甲醇-水 76:24) 纯化, 得到化合物 3 (20 mg, $t_R=7.8$ min)。Fr. 2 经大孔树脂柱色谱 (甲醇-水 15:85→30:70) 梯度洗脱, 合并相同部分再经 MCI (甲醇-水 40:60) 洗脱, 再经半制备 HPLC 色谱 (甲醇-水 28:72) 分离和 Sephadex LH-20 凝胶 (甲醇) 柱纯化, 得到化合物 4 (8 mg, $t_R=4.0$ min)、9 (11 mg, $t_R=4.5$ min)。Fr. 3 经大孔树脂柱色谱 (甲醇-水 45:55) 梯度洗脱, 再经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 6:1) 分离和 Sephadex LH-20 凝胶 (甲醇) 柱纯化, 得到化合物 5 (200 mg)。Fr. 4 经大孔树脂柱色谱 (甲醇-水 60:40→75:25) 梯度洗脱, 合并相同部分得到 7 个组分 (Fr. 4-1~4-7)。Fr. 4-5 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 100:1→50:1→20:1→10:1→5:1) 梯度洗脱, 合并相同部分得到 7 个组分 (Fr. 4-5-1~4-5-7)。Fr. 4-5-3 经硅胶柱色谱 (石油醚-氯仿 100:1→2:1) 洗脱, 合并相同部分再经半制备 HPLC 色谱 (甲醇-水 58:42) 分离和 Sephadex LH-20 凝胶 (甲醇) 柱纯化, 得到化合物 2 (5 mg, $t_R=4.8$ min)、8 (12 mg, $t_R=5.4$ min)。Fr. 4-5-6 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 6:1) 梯度洗脱, 合并相同部分再经 MCI (甲醇-水 40:60) 洗脱, 再经硅胶柱色谱 (石油醚-氯仿-甲醇 50:100:1) 分离和半制备 HPLC 色谱 (甲醇-水 53:47) 纯化, 得到化合物 6 (198 mg, $t_R=5.4$ min)。Fr. 4-6 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 30:1) 洗脱, 合并相同部分再经硅胶柱色谱 (石油醚-氯仿-甲醇 50:100:1) 分离和半制备 HPLC 色谱 (甲醇-水 52:48) 纯化, 得到化合物 10 (10 mg, $t_R=5.0$ min)。Fr. 5 经大孔树脂柱色谱 (甲醇-水 90:10) 梯度洗脱, 合并相同部分经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 3:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 凝胶 (甲醇) 柱分离和半制备 HPLC 色谱 (甲醇-水 65:35) 纯化, 得到化合物 7 (13 mg, $t_R=6.0$ min)。Fr. 6

经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 2:1)洗脱,合并相同部分再经 MCI 色谱(甲醇-水 58:42)洗脱和半制备 HPLC 色谱(甲醇-水 48:52)纯化,得到化合物 **1** (20 mg, $t_R=3.7$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物; $[\alpha]_D^{20}-98^\circ$; 其 HR-ESI-MS 在 m/z 273.146 3 $[M+Na]^+$ 处显示准分子离子峰,推断分子式为 $C_{15}H_{22}O_3$, 不饱和度为 5, 分析核磁谱图发现存在 1 个羰基, 2 个双键及 2 个环。IR 谱图显示化合物 **1** 存在羰基 (1682 cm^{-1})、苯环或双键 (1529 、 1615 cm^{-1}) 和羟基 (3433 cm^{-1}) 等特征吸收峰。UV 谱图显示在 242 nm 处有最大吸收峰,提示化合物 **1** 的结构中可能存在 α,β -不饱和酮系统。化合物 **1** 的特征 ^1H -NMR 表明结构中含有 4 个甲基 δ_H 2.17 (3H, d, $J=1.0$ Hz), 1.92 (3H, d, $J=1.0$ Hz), 0.95 (3H, d, $J=7.5$ Hz), 1.84 (3H, d, $J=1.0$ Hz), 2 个烯氢质子 δ_H 5.69 (1H, dq, $J=4.0$, 1.5 Hz), 6.28 (1H, brs); ^{13}C -NMR 显示 4 个甲基碳 (δ_C 28.1, 21.1, 20.7, 15.0), 3 个连氧叔碳 (δ_C 85.9, 74.6, 67.1), 2 个烯碳 (δ_C 123.8, 120.9), 2 个双键季碳 (δ_C 157.5, 139.1), 1 个羰基碳 (δ_C 200.8)。 ^1H - ^1H COSY 谱显示, H-5 与 H-6 α / β 相关, H-2 与 H-1、H-3 相关; HMBC 谱显示, H₃-15 与 C-3、C-4、C-5 相关, H-6 α / β 与 C-1、C-2、C-4、C-5 相关, 提示 C-1 至 C-6 形成 4 位甲基取代的六元环(图 2)。同时, ^1H - ^1H COSY 谱显示, H-7 与 H-1、H-8、H₃-14 相关; HMBC 谱显示, H-7 与 C-1、C-2、C-6、C-9、C-14 相关, 以及 H-8 与 C-2、C-7、C-9、C-14 相关, 结合不饱和度, 推测 C-1、2、7、8 位形成 7 位甲基取代的五元内酯环。

因此,初步推断化合物 **1** 为没药烷型倍半萜化合物。

比对文献发现, 化合物 **1** 的核磁数据(表 1)与已知化合物 (1*R*,2*S*,5*R*,7*R*,8*S*)-2,8-epoxy-5-hydroxybisabola-3,10-dien-9-one^[3]的数据类似, 不同在于化合物 **1** 中 H-5 由双峰变为宽单峰, H-1 化学位移由高场向低场移动, 推断两者平面结构相同, H-5 的构型有区别。分析 ROESY 谱图, H-5 与 H-6 α 、H-7、H-8 与 H-6 α 、H-7、H-10 相关, 提示 H-5、H-6 α 、H-7、H-8 在 α 侧; H-1 与 H-2、H-6 β 、H₃-14 相关, 提示 H-1、H-2、H-6 β 、H₃-14 在 β 侧(图 2)。由于已知化合物的绝对构型已确定^[4], 综合分析 1D 和 2D-NMR 数据, 确定化合物 **1** 的结构如图 1 所示。经 Scifinder 检索, 确定该化合物为新的没药烷型倍半萜类化合物, (1*R*,2*S*,5*S*,7*R*,8*S*)-2,8-epoxy-5-hydroxybisabola-3,10-dien-9-one, 命名为姜黄酮 G。

化合物 **2**: 无色油状物; $[\alpha]_D^{20}-41.4^\circ$; HR-ESI-MS 在 m/z 273.146 3 $[M+Na]^+$ 处显示准分子离子峰,推断分子式为 $C_{15}H_{22}O_3$, 不饱和度为 5, 分析核磁谱图发现存在 1 个羰基、2 个双键及 2 个环。在 IR 光谱中, 1516 、 1615 cm^{-1} 处吸收带提示化合物 **2** 的结构中存在苯环或双键; 1681 cm^{-1} 处吸收带提示化合物 **2** 的结构中存在羰基; 3429 cm^{-1} 处吸收带提示化合物 **2** 的结构中存在羟基。在 UV 光谱中, 在 242 nm 处有吸收带显示化合物 **2** 的结构中存在 α,β -不饱和酮系统。比较发现, 化合物 **2** 与化合物 **1** 的 1D 和 2D-NMR 数据高度相似(表 1), 二者区别在于化合物 **2** 中 H-7 和 H-8 的化学位移由低场向高场移动, H₃-14 的化学位移由高场向低场移动, 推测 H-8 位置发生改变。ROESY 谱图进一步证实该推测, H-8

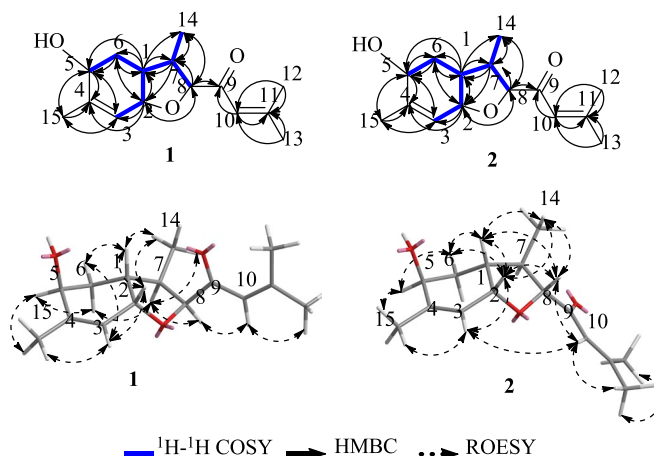


图 2 化合物 **1** 和 **2** 的主要 ^1H - ^1H COSY、HMBC 和 ROESY 相关

Fig. 2 ^1H - ^1H COSY, HMBC and ROESY correlations of compound **1** and **2**

表 1 化合物 1 和 2 的核磁波谱数据 (500/125MHz, CDCl₃)
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compounds 1 and 2 (500/125MHz, CDCl₃)

碳位	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	2.24 (1H, m)	40.4	2.11 (1H, m)	42.0
2	4.65 (1H, brt, $J = 8.5, 4.0$ Hz)	74.6	4.43 (1H, brt, $J = 10.5, 5.5$ Hz)	75.7
3	5.69 (1H, dq, $J = 4.0, 1.5$ Hz)	123.8	5.66 (1H, dq, $J = 5.5, 2.5$ Hz)	123.9
4		139.1		139.2
5	4.04 (1H, brs)	67.1	4.01 (1H, brs)	67.1
6 α	1.79 (1H, dq, $J = 13.5, 10.0, 4.0$ Hz)	32.7	1.75 (1H, dq, $J = 13.5, 6.5, 5.5$ Hz)	32.7
6 β	1.84 (1H, m)		1.89 (1H, m)	
7	2.39 (1H, m)	41.5	1.93 (1H, m)	41.8
8	4.48 (1H, d, $J = 6.9$ Hz)	85.9	3.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	90.6
9		200.8		200.2
10	6.28 (1H, brs)	120.9	6.38 (1H, brs)	119.4
11		157.5		158.5
12	2.17 (3H, d, $J = 1.0$ Hz)	21.1	2.16 (3H, d, $J = 1.0$ Hz)	21.1
13	1.92 (3H, d, $J = 1.0$ Hz)	28.1	1.91 (3H, d, $J = 1.0$ Hz)	28.2
14	0.95 (3H, d, $J = 7.5$ Hz)	15.0	1.18 (3H, d, $J = 6.5$ Hz)	17.6
15	1.84 (3H, d, $J = 1.0$ Hz)	20.7	1.84 (3H, d, $J = 2.5$ Hz)	20.2

与 H-1、H-2、H-10、H₃-14 相关信号, 以及 H-1 与 H-2、H-6 β 、H-8、H₃-14 相关信号, 提示 H-1、H-2、H-8、H₃-14 位于 β 侧。H-7 与 H-5、H-6 α 相关信号, 提示 H-5、H-6 α 、H-7 位于 α 侧。综上所述, 化合物 2 与化合物 1 互为差向异构体 (图 1)。经 scifinder 检索, 确定该化合物为新的没药烷型倍半萜类化合物 (1R,2S,5S,7R,8R)-2,8-epoxy-5-hydroxybisabola-3,10-dien-9-one, 命名为姜黄酮 H。

化合物 3: 无色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 12.1°; 其 HR-ESI-MS 在 m/z 243.171 8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 处显示准分子离子峰, 结合 ¹³C-NMR 谱图分析, 确定分子式为 C₁₅H₂₄O, 不饱和度为 4, 分析核磁谱图发现存在 3 个双键及 1 个环。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 203 (0.22)、220 (0.16); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3382 (羟基)、1635 (双键)。¹H-NMR 图谱 (表 2) 中显示化合物 3 结构中含有 4 个烯烃质子信号 δ_{H} 6.15 (1H, dd, $J = 10.0, 2.5$ Hz), 5.68 (1H, brd, $J = 10.0$ Hz), 5.60 (1H, d, $J = 15.0$ Hz), 5.58 (1H, dd, $J = 15.0, 9.5$ Hz); 3 个甲基信号 δ_{H} 1.31 (3H, brs), 1.31 (3H, brs), 0.83 (3H, d, $J = 7.0$ Hz); 1 个末端双键 δ_{H} 4.76 (1H, s) 和 4.76 (1H, s)。¹³C-NMR 图谱 (表 2) 显示 2 组双键碳 δ_{C} 139.3、134.8、129.6、125.9, 1 个双键季碳 δ_{C} 110.7, 1 个连氧季碳 δ_{C} 70.7。

表 2 化合物 3 的核磁波谱数据 (500/125 MHz, CDCl₃)
Table 2 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound 3 (500/125 MHz, CDCl₃)

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	5.68 (1H, brd, $J = 10.0$ Hz)	134.8
2	6.15 (1H, dd, $J = 10.0, 2.5$ Hz)	129.6
3		143.6
4a	2.44 (1H, dt, $J = 14.5, 3.5$ Hz)	30.2
4b	2.27 (1H, m)	
5a	1.71 (1H, m)	24.3
5b	1.39 (1H, m)	
6	2.22 (1H, m)	40.0
7	1.62 (1H, m)	37.2
8a	2.10 (1H, dt, $J = 14.0, 6.0$ Hz)	36.9
8b	1.90 (1H, dt, $J = 14.0, 6.0$ Hz)	
9	5.58 (1H, dd, $J = 15.0, 9.5$ Hz)	125.9
10	5.60 (1H, d, $J = 15.0$ Hz)	139.3
11		70.7
12	1.31 (3H, brs)	29.9
13	1.31 (3H, brs)	
14	0.83 (3H, d, $J = 7.0$ Hz)	15.8
15	4.76 (1H, s), 4.74 (1H, s)	110.1

^1H - ^1H COSY 谱显示, H-1 与 H-2 相关, H-4a/b 与 H-5a/b、H-6 相关; HMBC 谱显示, H-1 与 C-3、C-5 相关, H-2 与 C-3、C-4、C-6、C-15 相关, H-5a/b 与 C-1、C-6 相关, H-15 与 C-2、C-4 相关, 推测存在环己烯酮片段(图 3)。 ^1H - ^1H COSY 谱显示, H-7 与 H-6、H-8a/b、H₃-14 相关, H-8a/b 与 H-9、H-10 相关; HMBC 谱显示, H-7 与 C-1、C-5、C-6、C-8、C-9、C-14 相关, H-8a/b 与 C-7、C-9、C-10、C-14 相关, H-10 与 C-8、C-9、C-11、C-12、C-13 相关, 以及 H-12 和 H-13 与 C-10、C-11 相关, H₃-14 与 C-6、C-7、C-8 相关, 推测存在图 3 所示侧链; 且 H-9 与 H-10 的偶合常数 $J = 15.0$ Hz, 提示 9-10 位的双键构型为反式。H₃-14 与 C-6 的 HMBC 相关, 推测环己烯酮片段的 C-6 位与侧链片段的 C-7 位相连。对比文献发现, 化合物 3 的核磁数据与已知化合物 4-hydroxy-11-hydroperoxy-bisabola-1,3(15),9-triene^[5]的数据相似, 不同之处在于化合物 3 中 4 位存在 2 个氢信号(δ_{H} 2.44, 2.27; δ_{C} 30.2), 无-OH 取代; C-11 位连氧碳信号(δ_{C} 70.7)为典型羟基信号值, 推断 11 位有-OH 取代(图 3)。进一步分析 1D 和 2D NMR 数据, ROESY 谱中, H-1 与 H-2 相关, H-5a 与 H-6 相关, H-5b 和 H-14 相关, H-5a/b 与 H-4a/b 相关, H-6 与 H-8a 相关, H-9 与 H₃-12 和 H₃-13 相关, H-10 与 H-8b 相关, 提示侧链取代位于环己烯酮平面上方, 推测化合物 3 的结构如图 1 所示。经 Scifinder 检索, 确定该化合物为新的没药烷型倍半萜类化合物, 命名为 11-羟基-红没药-1,3(15),9-三烯。

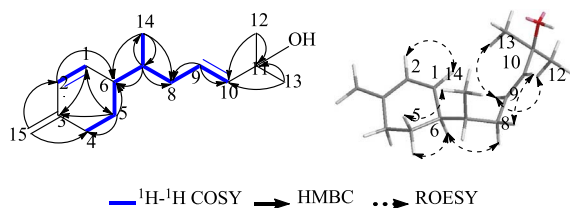


图 3 化合物 3 的主要 ^1H - ^1H COSY、HMBC 和 ROESY 相关
Fig. 3 ^1H - ^1H COSY, HMBC and ROESY correlations of compound 3

化合物 4: 黄色油状物。EI-MS m/z : 154 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.90 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.76 (1H, dd, $J = 2.0, 9.9$ Hz, H-6), 6.69 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-5), 4.48 (2H, s, H-1'), 3.85 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 133.3 (C-1), 110.2 (C-2), 146.7

(C-3), 145.3 (C-4), 115.6 (C-5), 121.1 (C-6), 56.4 (3-OCH₃), 65.3 (C-1')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 4 为香草醇。

化合物 5: 无色油状物。EI-MS m/z : 252 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.07 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-10), 5.65 (2H, s, H-2, 3), 3.79 (1H, brd, $J = 5.8$ Hz, H-5), 2.16~2.37 (4H, m, H-6, 8), 2.14 (3H, d, $J = 1.2$ Hz, H-12), 1.88 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-13), 1.82 (1H, m, H-7), 1.61 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-1), 1.30 (3H, s, H-15), 0.91 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-14)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 36.5 (C-1), 130.8 (C-2), 132.3 (C-3), 70.5 (C-4), 73.4 (C-5), 28.7 (C-6), 33.1 (C-7), 48.7 (C-8), 200.6 (C-9), 124.0 (C-10), 155.7 (C-11), 20.8 (C-12), 27.8 (C-13), 16.9 (C-14), 27.7 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 5 为甜没药姜黄酮。

化合物 6: 无色油状物。EI-MS m/z : 234 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.06 (1H, m, H-10), 5.67 (1H, dd, $J = 9.9, 2.3$ Hz, H-3), 5.63 (1H, dd, $J = 9.9, 1.1$ Hz, H-2), 3.56 (1H, dd, $J = 11.9, 3.6$ Hz, H-5), 2.14 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, H-12), 1.89 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, H-13), 1.33 (3H, s, H-15), 0.87 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-14)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 40.9 (C-1), 132.7 (C-2), 133.7 (C-3), 69.0 (C-4), 73.5 (C-5), 29.4 (C-6), 32.8 (C-7), 48.5 (C-8), 200.3 (C-9), 124.7 (C-10), 155.3 (C-11), 20.7 (C-12), 27.6 (C-13), 16.3 (C-14), 26.0 (C-15)。以上数据与文献的基本一致^[8], 故鉴定化合物 6 为甜没药姜黄酮 B。

化合物 7: 无色油状物。EI-MS m/z : 235 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.12 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-2), 6.06 (1H, s, H-10), 5.77 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-3), 5.06 (1H, s, H-15b), 4.96 (1H, s, H-15a), 4.43 (1H, brs, 5-OH), 2.14 (3H, s, H-12), 1.88 (3H, s, H-13), 0.90 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-14); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 33.7 (C-1), 133.7 (C-2), 127.4 (C-3), 145.2 (C-4), 68.7 (C-5), 32.3 (C-6), 36.2 (C-7), 48.5 (C-8), 200.6 (C-9), 123.8 (C-10), 155.6 (C-11), 20.7 (C-12), 27.7 (C-13), 16.3 (C-14), 113.6 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 7 为 intermedin B。

化合物 8: 无色油状物。EI-MS m/z : 273 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz,

CDCl₃) δ : 6.03 (1H, d, J = 1.3 Hz, H-10), 5.63 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-3), 4.48 (1H, t, J = 5.6 Hz, H-5), 2.70 (1H, m, H-7), 2.49 (1H, m, H-1), 2.37 (1H, dd, J = 19.2, 7.7 Hz, H-8a), 2.29 (1H, dd, J = 19.2, 10.1 Hz, H-8b), 2.12 (1H, m, H-6a), 2.07 (3H, s, H-12), 2.01 (1H, m, H-6b), 1.93 (3H, s, H-15), 1.84 (3H, s, H-13), 0.83 (3H, d, J = 8.5 Hz, H-14); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 45.8 (C-1), 200.9 (C-2), 126.6 (C-3), 159.9 (C-4), 70.0 (C-5), 32.4 (C-6), 27.8 (C-7), 48.5 (C-8), 200.3 (C-9), 124.7 (C-10), 155.3 (C-11), 20.7 (C-12), 27.6 (C-13), 16.3 (C-14), 20.8 (C-15)。以上数据与文献的基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 longpene C。

化合物 **9**: 无色油状物。EI-MS m/z : 198 [M+H]⁺; 分子式为 C₁₀H₁₄O₄。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.30 (1H, s, 4-OH), 6.86 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.72 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, J = 1.9, 8.0 Hz, H-6), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.78 (1H, m, H-2'), 3.48 (1H, dd, J = 4.3, 10.8 Hz, H-1'b), 3.40 (1H, dd, J = 6.4, 10.8 Hz, H-1'a), 2.72 (1H, dd, J = 5.6, 13.7 Hz, H-3'b), 2.60 (1H, dd, J = 7.4, 13.7 Hz, H-3'a); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 131.5 (C-1), 114.1 (C-2), 148.7 (C-3), 145.7 (C-4), 116.0 (C-5), 122.8 (C-6), 56.3 (3-OCH₃), 66.5 (C-1'), 74.6 (C-2'), 40.4 (C-3')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烷-1,2-二醇。

化合物 **10**: 无色油状物。EI-MS m/z : 357 [M-H]⁻; [α]_D²⁰ 0°; 分子式为 C₂₀H₂₂O₆。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.89 (2H, d, J = 2.5 Hz, H-2, 2'), 6.82 (2H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-6, 6'), 6.78 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-5, 5'), 4.74 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, m, Ha-9a, 9'a), 3.91 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.89 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 133.9 (C-1, 1'), 110.6 (C-2, 2'), 148.7 (C-3, 3'), 146.2 (C-4, 4'), 114.9 (C-5, 5'), 118.9 (C-6, 6'), 86.8 (C-7, 7'), 55.4 (C-8, 8'), 72.6 (C-9, 9'), 56.5 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 (±)-松脂醇。

4 讨论

本实验基于傣医对姜黄的传统用法, 从姜黄热水提取部位分离得到 7 个倍半萜 (其中 3 个新化合物)、2 个酚类、1 个木脂素类化合物。近期研究表明, 姜黄热水提取部位中的没药烷型倍半萜类、粗多糖、姜黄素类等化合物具有抑制肌肉萎缩^[13], 抗

氧化、抗炎^[14-15], 促进角膜伤口愈合^[16]; 恢复和保护心脏功能^[17], 预防非酒精性脂肪性肝^[18]、抗抑郁^[19]等作用。本实验为进一步研究姜黄热水提取物的生物活性提供物质基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

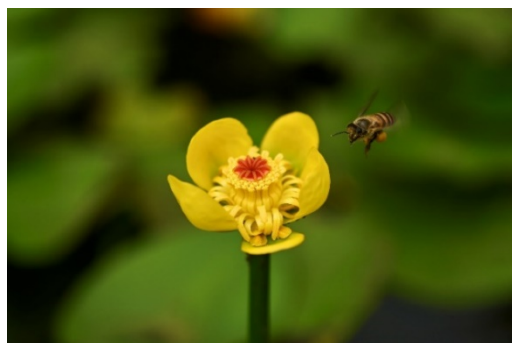
- [1] 马小军, 张丽霞, 林艳芳. 中国傣药志 (上卷) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2017: 447.
- [2] 郑进, 张超, 钱子刚, 主编. 云南中医药大学编. 云南民族药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2019: 1852-1854.
- [3] Li W, Feng J T, Xiao Y S, *et al.* Three novel terpenoids from the rhizomes of *Curcuma longa* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2009, 11(6): 569-575.
- [4] Cheng X L, Li H X, Wu P, *et al.* Two new bisabolane-type sesquiterpenoids from the cooking liquid of *Curcuma longa* rhizomes [J]. *Phytochem Lett*, 2019, 29: 169-172.
- [5] Sy L K, Brown G D. Oxygenated bisabolanes from *Alpinia densibracteata* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(3): 537-544.
- [6] 管惠娟, 张雪, 屠凤娟, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(12): 1873-1876.
- [7] Uehara S I, Yasuda I, Takeya K, *et al.* New bisabolane sesquiterpenoids from the rhizomes of *Curcuma xanthorrhiza* (Zingiberaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(1): 237-240.
- [8] Wang Y L, Wang L Y, Zhu X Y, *et al.* Choleric activity of turmeric and its active ingredients [J]. *J Food Sci*, 2016, 81(7): H1800-H1806.
- [9] Li H M, Lei C, Luo Y M, *et al.* Intermedins A and B; new metabolites from *Schisandra propinqua* var. *intermedia* [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(6): 684-687.
- [10] Xu J, Ji F F, Kang J, *et al.* Absolute configurations and NO inhibitory activities of terpenoids from *Curcuma longa* [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(24): 5805-5812.
- [11] Kikuzaki H, Hara S, Kawai Y, *et al.* Antioxidative phenylpropanoids from berries of *Pimenta dioica* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(7): 1307-1312.
- [12] In S J, Seo K H, Song N Y, *et al.* Lignans and neolignans from the stems of *Viburnum erosum* and their neuroprotective and anti-inflammatory activity [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(1): 26-34.
- [13] Kim S, Kim K, Park J, *et al.* *Curcuma longa* L. water extract improves dexamethasone-induced sarcopenia by modulating the muscle-related gene and oxidative stress

- in mice [J]. *Antioxidants (Basel)*, 2021, 10(7): 1000-1011.
- [14] Aggarwal B B, Yuan W, Li S Y, *et al.* Curcumin-free turmeric exhibits anti-inflammatory and anticancer activities: Identification of novel components of turmeric [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2013, 57(9): 1529-1542.
- [15] 张晓梅, 赵玉涛, 王菊美, 等. 姜黄素对结直肠癌细胞迁移、侵袭和上皮间质转化的影响及作用机制 [J]. *世界中医药*, 2021, 16(17): 2596-2599.
- [16] Stati G, Sancilio S, Basile M, *et al.* *Curcuma longa* aqueous extract: A potential solution for the prevention of corneal scarring as a result of pterygium surgical excision (Review) [J]. *Int J Mol Med*, 2020, 46(6): 1951-1957.
- [17] Mohanty I, Arya D S, Gupta S K. Effect of *Curcuma longa* and *Ocimum sanctum* on myocardial apoptosis in experimentally induced myocardial ischemic-reperfusion injury [J]. *BMC Complement Altern Med*, 2006, 6: 3.
- [18] Mun J, Kim S, Yoon H G, *et al.* Water extract of *Curcuma longa* L. ameliorates non-alcoholic fatty liver disease [J]. *Nutrients*, 2019, 11(10): 2536.
- [19] Yu Z F, Kong L D, Chen Y. Antidepressant activity of aqueous extracts of *Curcuma longa* in mice [J]. *J Ethnopharmacol*, 2002, 83(1/2): 161-165.

[责任编辑 王文倩]

• 封面图片介绍 •

萍蓬草



萍蓬草根状茎食用，又供药用，有强壮、净血的作用；以全草、种子、根茎入药。全草滋阴清热，主治劳伤虚损、阴虚发热、盗汗、外敷刀伤。种子、根茎健脾胃、活血调经。种子主治脾虚食少、月经不调；根茎主治脾虚食入难消，阴虚咳嗽、盗汗，血瘀月经不调、痛经及跌打损伤。

萍蓬草 *Nuphar pumila* (Timm) DC. 是睡莲科萍蓬草属植物，多年水生草本；根状茎直径 2~3 cm。叶纸质，宽卵形或卵形，少数椭圆形，长 6~17 cm，宽 6~12 cm，先端圆钝，基部具弯缺，心形，裂片远离，圆钝，上面光亮，无毛，下面密生柔毛，侧脉羽状，几次二歧分枝；叶柄长 20~50 cm，有柔毛。花直径 3~4 cm；花梗长 40~50 cm，有柔毛；萼片黄色，外面中央绿色，矩圆形或椭圆形，长 1~2 cm；花瓣窄楔形，长 5~7 mm，先端微凹；柱头盘常 10 浅裂，淡黄色或带红色。浆果卵形，长约 3 cm；种子矩圆形，长 5 mm，褐色。花期 5~7 月，果期 7~9 月。

(本封面图片由中国科学院华南植物园 王彤 提供)