

姜黄地上部分化学成分的研究

魏文文^{1,2}, 吴萍¹, 潘武³, 叶育石¹, 徐良雄^{1*}, 魏孝义¹

(1. 中国科学院华南植物园, 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室/广东省应用植物学重点实验室, 广州 510650; 2. 惠州市农业科学研究所, 广东 惠州 516023; 3. 广州市皓雨化妆品有限公司, 广州 510440)

摘要: 为了解姜黄(*Curcuma longa* L.)地上部分的化学成分, 采用硅胶、葡聚糖凝胶柱色谱和高效液相色谱从姜黄地上部分分离得到 14 个化合物。通过波谱分析, 分别鉴定为槲皮素 3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (1)、山柰酚 3-*O*- α -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-鼠李糖苷 (2)、橙皮素 7-*O*- α -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷 (3)、1,7-二(4-羟基苯基)庚烷-4*E*,6*E*-二烯-3-酮 (4)、1,7-二(4-羟基苯基)庚烷-1*E*,4*E*,6*E*-三烯-3-酮 (5)、3-羟基-4-甲氧基肉桂酸 (6)、对羟基苯甲醛 (7)、香草醛 (8)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸 (9)、异香草酸 (10)、4-(1-羟基-1-甲基乙基)苯甲酸 (11)、*R*-6-羟基-6-甲基-3-(2-羟基异丙基)-2-烯环己酮 (12)、6,9-二羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮 (13)和 β -胡萝卜苷 (14)。化合物 1、2、3、12 和 13 首次从该植物中分离得到。经 HPLC 比较分析, 姜黄地上部分缺乏姜黄药材的主要功能成分姜黄素。

关键词: 姜黄; 化学成分; 黄酮苷; 酚酸

doi: 10.11926/jtsb.3604

Chemical Constituents from Aerial Parts of *Curcuma longa*

WEI Wen-wen^{1,2}, WU Ping¹, PAN Wu³, YE Yu-shi¹, XU Liang-xiong^{1*}, WEI Xiao-yi¹

(1. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization/Guangdong Provincial Key Laboratory of Applied Botany, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Huizhou Agricultural Sciences Institute, Huizhou 516023, Guangdong, China; 3. Guangzhou Haoyu Cosmetics Co., Ltd., Guangzhou 510440, China)

Abstract: In order to understand the chemical constituents of *Curcuma longa* L., fourteen compounds were isolated from its aerial parts. On the basis of spectral data, they were identified as quercetin 3-*O*- α -L-rhamnopyranoside (1), kaempferol 3-*O*- α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-rhamnopyranoside (2), hesperetin 7-*O*- α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (3), 7-*bis*-(4-hydroxyphenyl)-4*E*,6*E*-heptadien-3-one (4), 1,7-*bis*-(4-hydroxyphenyl)-1*E*,4*E*,6*E*-heptadien-3-one (5), 3-hydroxy-4-methoxycinnamic acid (6), *p*-hydroxybenzaldehyde (7), vanillin (8), 4-hydroxy-3-methylbenzal acid (9), 3-hydroxy-4-methylbenzal acid (10), 4-(1-hydroxy-1-methylethyl)-benzoic acid (11), (*R*)-6-hydroxy-3-(2-hydroxypropan-2-yl)-6-methylcyclohex-2-enone (12), 6,9-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (13) and β -daucosterol (14). Compounds 1-3, 12 and 13 were isolated from this plant for the first time. Aerial parts of *C. longa* lacked curcumin derivatives, which are functional components common in the rhizomes.

Key words: *Curcuma longa*; Chemical constituent; Flavonoid glycoside; Phenolic acid

姜黄为姜科(Zingiberaceae)姜黄属植物姜黄(*Curcuma longa* L.)的干燥根茎, 作为传统中药材收

载于《中华人民共和国药典》^[1]。姜黄是多年生宿根草本, 产于我国福建、广东、广西、四川、云南、

收稿日期: 2016-03-02 接受日期: 2016-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(31528002); 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室基金(201217ZS)资助

This work was supported by the National Natural Foundation of China (Grant No. 31528002), and the Foundation of Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences (Grant No. 201217ZS).

作者简介: 魏文文(1989~), 女, 硕士研究生, 农业技术员, 从事生物技术研究工作。E-mail: weiwenwen112@sina.com

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: xlx048@scbg.ac.cn

台湾和西藏等地,因其突出的经济价值而被广泛栽培。姜黄性味辛、苦、温,归心、脾、肝经,具有破血通经,行气止痛的药用功效^[1]。姜黄的根茎含姜黄素类、倍半萜类、挥发油类成分等,姜黄也是一种天然着色剂,可用于咖喱粉、腌菜等高级调味品系列,姜黄油可作为食用香料。此外,姜黄在化妆品领域也应用广泛^[2]。前人对姜黄药材,即地下根茎的化学成分及其在医药、食品和化妆品方面进行了大量研究,但其地上部分研究基本空白,在实际生产中因尚未发现其地上部分的利用价值而被废弃。因此,对姜黄地上部分化学成分的研究有利于发掘姜黄废弃物的潜在价值,为姜黄资源的综合利用提供理论依据。本文报道姜黄地上部分 14 个化学成分的提取、分离和鉴定。

1 材料和方法

1.1 材料

分离提取用姜黄(*Curcuma longa* L.)地上部分于 2011 年 11 月采自广西壮族自治区金秀县头排镇姜黄种植基地,由中国科学院华南植物园叶育石鉴定,晾干后粉碎备用。HPLC 分析用姜黄于 2014 年 11 月采自华南植物园姜园。姜黄地上、地下部分晾干粉碎各取 2.0 g,用 95%乙醇 50 mL 静置提取 24 h,过滤浓缩,并配制成 25 mg mL⁻¹ 备用。

柱层析用硅胶(100~200 目或 200~300 目)为青岛海洋化工有限公司产品;柱层析反相硅胶 Develosil ODS (粒径 75 μ m)为日本富士化学公司产品;葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20)为瑞典 Amersham Biosciences 公司产品;柱层析用 MCI 为德国 Merck 公司产品;薄层层析(TLC)板为烟台江友硅胶开发有限公司产品,反相(RP-18) TLC 板为德国 Merck 公司产品,显色方法为紫外(254 nm)和喷洒 10%硫酸-乙醇溶液并烘烤显色。

1.2 仪器

ESIMS 用 API 2000 LC/MS/MS (美国 Applied Biosystems 公司生产),甲醇为溶剂,直接进样测定;¹H NMR 和 ¹³C NMR 用 Bruker DRX-500 型超导核磁共振仪测定(瑞士 Bruker 公司生产),以氘代溶剂残留峰为参照。HPLC 分析采用 LC-20AT 泵/SPD-M20A 二极管阵列检测器进行,半制备 HPLC 采用 LC-6AD 泵/RID-10A 示差检测器(日本 Shimadzu 公司生产)。

1.3 提取分离

姜黄地上部分干粉 9.0 kg,用 95%乙醇室温浸泡提取 4 次,每次 48 h,减压浓缩得乙醇浸膏,加水成混悬液,依次用石油醚和乙酸乙酯萃取 4 次,减压浓缩得到乙酸乙酯萃取物 194.4 g。该萃取物经硅胶柱层析,以三氯甲烷-甲醇(10:0~6:4, V/V)梯度洗脱,收集流份, TLC 检查后合并为 13 个组分(Fr.1~Fr.13)。Fr.6 (32.0 g)经硅胶柱层析,以石油醚-丙酮(8:1~1:3, V/V)洗脱, TLC 检查后合并得到 8 个组分(Fr.6-1~Fr.6-8)。Fr.6-4 (6.0 g)经反相硅胶柱层析,以 10%~70%甲醇洗脱,经 TLC 检查,合并相同组分,共得到 22 个组分(Fr.6-4-1~Fr.6-4-22)。Fr.6-4-3 经 HPLC 制备,以 20%甲醇作为流动相,流速 5 mL min⁻¹,分离得到化合物 **10** (t_R =56 min, 12 mg)和 **7** (t_R =61 min, 7 mg); Fr.6-4-7 经 HPLC 制备以 20%甲醇作为流动相,流速 5 mL min⁻¹,分离得到化合物 **8** (t_R =62 min, 12 mg)。Fr.6-5 经反相硅胶柱层析,以 40%~70%的甲醇洗脱,经 TLC 检查,合并含主点部分,再经 HPLC 制备以含甲酸 0.1%的 30%甲醇作为流动相,流速 5 mL min⁻¹,分离得到化合物 **6** (t_R =70 min, 4 mg)。Fr.7 经硅胶柱层析以三氯甲烷-甲醇(100:1~70:30, V/V)洗脱, TLC 检查后合并得到 6 个组分(Fr.7-1~Fr.7-6), Fr.7-4 流份经 HPLC 制备以含甲酸 0.1%的 20%甲醇作为流动相,流速 5 mL min⁻¹,得到化合物 **9** (t_R =67 min, 9 mg); Fr.7-5 流份经 HPLC 制备以含甲酸 0.1%的 30%甲醇作为流动相,流速 5 mL min⁻¹,得到化合物 **11** (t_R =65 min, 9 mg); Fr.7-6 经 HPLC 制备以 20%甲醇作为流动相,流速 5 mL min⁻¹,分离得到化合物 **12** (t_R =41 min, 6 mg)。Fr.8 经硅胶柱层析以三氯甲烷-甲醇(100:1~70:30, V/V)洗脱,收集流份, TLC 检查后合并得到 5 个组分(Fr.8-1~Fr.8-5)。Fr.8-2 (5.3 g)先用 MCI 柱脱色处理,再经反相硅胶柱层析,以 30%~80%的甲醇洗脱,经 TLC 检查,合并相同组分,共得到 16 个组分(Fr.8-2-1~Fr.8-2-16)。Fr.8-2-3 经半制备 HPLC 纯化,以 35%甲醇作为流动相,流速 5 mL min⁻¹,得到化合物 **13** (t_R =56 min, 5 mg)。Fr.8-2-9 经葡聚糖凝胶,以甲醇洗脱,得到化合物 **4** (2 mg)和 **5** (3 mg)。Fr.10 经硅胶柱层析以三氯甲烷-甲醇(100:1~70:30, V/V)洗脱,收集流份, TLC 检查后合并得到 6 个组分(Fr.10-1~Fr.10-6)。Fr.10-4 中析出大量白色沉淀,为化合物 **14** (10.0 g)。Fr.13 (8.0 g)经反相硅胶柱层析,以 10%~80%的甲醇洗脱,经

TLC 检查, 合并相同组分, 共得到 27 个组分(Fr.13-1~Fr.13-27), Fr.13-12 有沉淀析出(甲醇), 用甲醇洗净, 得到化合物 **3** (10 mg)。Fr.13-13 经葡聚糖凝胶柱层析, 以甲醇洗脱, 分离得到化合物 **1** (96 mg)。Fr.13-16 经葡聚糖凝胶柱层析以甲醇洗脱, 合并相同组分, 经 HPLC 制备以 40% 甲醇作为流动相, 流速 5 mL min^{-1} , 分离得到化合物 **2** ($t_R=120 \text{ min}$, 20 mg)。化合物 **1~14** 的结构见图 1。

1.4 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$; ESI-MS m/z : 448.8 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 471.1 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 487.3 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 919.0 $[2\text{M} + \text{Na}]^+$, 447.3 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 895.3 $[2\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 6.10 (1H, d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, H-6), 6.27 (1H, d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, H-8), 7.24 (1H, d, $J = 2.1 \text{ Hz}$, H-2'), 6.81 (1H, d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, H-5'), 7.21 (1H, dd, $J = 8.3, 2.1 \text{ Hz}$, H-6'), 5.25 (1H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, H-1''), 4.12 (1H, dd, $J = 3.3, 1.5 \text{ Hz}$, H-2''), 3.65 (1H, dd, $J = 9.4, 3.3 \text{ Hz}$, H-3''), 3.20~3.26 (2H, m, H-4'', 5''), 0.84 (3H, d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, H-6''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 158.5 (C-2), 136.2 (C-3), 179.5 (C-4), 163.2 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.7 (C-8), 159.3 (C-9), 105.9 (C-10), 122.9 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.4 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.9 (C-5'), 123.0 (C-6'), 103.5 (C-1''), 72.0 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.2 (C-4''), 71.9 (C-5''), 17.6 (C-6'')。对照文献[3-4]数据, 确定该化合物为槲皮素 3- O - α -L-鼠李糖苷。

化合物 2 黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{14}$;

ESI-MS m/z : 601.3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 577.4 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 6.10 (1H, d, $J = 2.2 \text{ Hz}$, H-6), 6.27 (1H, d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, H-8), 7.67 (2H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, H-3', 5'), 5.42 (1H, d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, H-1''), 4.90 (1H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, H-1'''), 4.19 (1H, dd, $J = 3.2, 1.6 \text{ Hz}$, H-2''), 3.85 (1H, dd, $J = 3.2, 1.6 \text{ Hz}$, H-2'''), 3.74 (1H, dd, $J = 9.1, 3.2 \text{ Hz}$, H-3''), 3.51 (2H, m, H-3''', H-5'''), 3.20~3.28 (3H, m, H-4'', H-5'', H-4'''), 0.83 (3H, d, $J = 5.7 \text{ Hz}$, H-6''), 1.13 (3H, d, $J = 6.2 \text{ Hz}$, H-6'''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 159.2 (C-2), 136.2 (C-3), 179.5 (C-4), 163.2 (C-5), 100.0 (C-6), 166.5 (C-7), 94.8 (C-8), 158.6 (C-9), 105.8 (C-10), 122.6 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.6 (C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 102.4 (C-1''), 78.9 (C-2''), 72.2 (C-3''), 74.0 (C-4''), 72.1 (C-5''), 17.9 (C-6''), 103.7 (C-1'''), 71.9 (C-2'''), 72.0 (C-3'''), 73.5 (C-4'''), 70.3 (C-5'''), 17.8 (C-6''')。对照文献[5]数据, 确定该化合物为山柰酚 3- O - α -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-鼠李糖苷。

化合物 3 黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$; ESI-MS m/z : 632.8 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 609.4 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 5.49 (1H, dd, $J = 12.4, 2.8 \text{ Hz}$, H-2), 2.77 (1H, dd, $J = 17.2, 2.8 \text{ Hz}$, H-3a), 3.27 (1H, m, H-3b), 6.12 (1H, d, $J = 1.9 \text{ Hz}$, H-6), 6.13 (1H, d, $J = 1.9 \text{ Hz}$, H-8), 12.0 (1H, 5-OH), 6.85~6.95 (3H, m, H-2', H-5', H-6'), 3.77 (3H, s, 4'- OCH_3), 4.96 (1H, d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, H-1''), 4.51 (1H, s, H-1'''), 3.13~3.62 (10H, m, H-2''-6'', 2'''-5'''), 1.08 (1H, d,

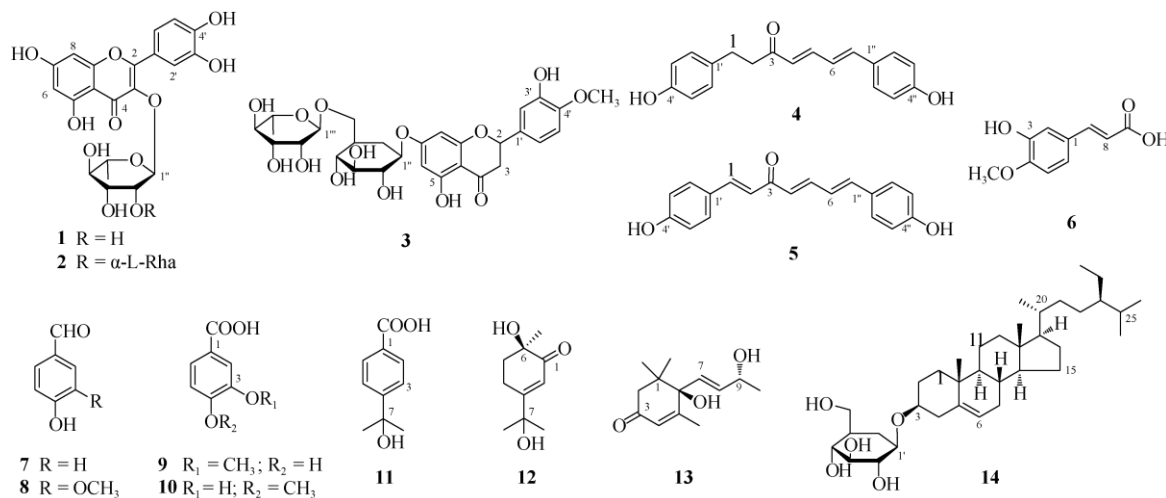


图1 化合物 **1~14** 的结构

Fig. 1 Structures of compounds **1~14**

$J = 6.2$ Hz, H-6'''); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 78.5 (C-2), 42.1 (C-3), 197.1 (C-4), 163.1 (C-5), 95.6 (C-6), 165.2 (C-7), 96.5 (C-8), 162.6 (C-9), 103.4 (C-10), 131.0 (C-1'), 114.2 (C-2'), 146.5 (C-3'), 148.1 (C-4'), 112.1 (C-5'), 118.1 (C-6'), 55.8 (4'-OCH₃), 99.5 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.7 (C-4''), 75.6 (C-5''), 66.1 (C-6''), 100.7 (C-1'''), 70.3 (C-2'''), 70.8 (C-3'''), 72.1 (C-4'''), 68.4 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 对照文献[6]数据, 确定该化合物为橙皮素 7-*O*- α -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷。

化合物 4 黄色粉末, 分子式为 C₁₉H₁₈O₃; ESI-MS m/z : 295.3 [M + H]⁺, 317.0 [M + Na]⁺, 333.0 [M + K]⁺, 611.1 [2M + Na]⁺, 627.0 [2M + K]⁺, 293.2 [M - H]⁻, 329.5 [M + Cl]⁻, 587.3 [2M - H]⁻, 623.1 [2M + Cl]⁻。 ^1H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 2.87~2.92 (2H, m, H-1), 2.80~2.85 (2H, m, H-2), 6.25 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-4), 7.39 (1H, dd, $J = 15.4, 10.4$ Hz, H-5), 6.83 (1H, dd, $J = 15.4, 10.4$ Hz, H-6), 6.97 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-7), 7.03 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', H-6'), 6.68 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', H-5'), 7.39 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2'', H-6''), 6.78 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3'', H-5''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 30.9 (C-1), 43.2 (C-2), 202.9 (C-3), 128.9 (C-4), 146.2 (C-5), 124.9 (C-6), 143.6 (C-7), 133.3 (C-1'), 130.3 (C-2', C-6'), 116.2 (C-3', C-5'), 156.6 (C-4'), 129.2 (C-1''), 130.2 (C-2'', C-6''), 116.7 (C-3'', C-5''), 160.2 (C-4'')。 对照文献[7]数据, 确定该化合物为 1,7-二(4-羟基苯基)庚烷-4*E*,6*E*-二烯-3-酮。

化合物 5 黄色粉末, 分子式为 C₁₉H₁₆O₃; ESI-MS m/z : 292.9 [M + H]⁺, 314.8 [M + Na]⁺, 607.0 [2M + Na]⁺, 291.2 [M - H]⁻, 583.2 [2M - H]⁻。 ^1H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.66 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-1), 7.03 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2), 6.66 (1H, d, $J = 15.1$ Hz, H-4), 7.58 (1H, m, H-5), 6.94 (1H, dd, $J = 15.4, 10.7$ Hz, H-6), 7.00 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-7), 7.54 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', H-6'), 6.84 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', H-5'), 7.43 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2'', H-6''), 6.79 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3'', H-5''); ^{13}C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 145.1 (C-1), 123.3 (C-2), 191.7 (C-3), 125.3 (C-4), 146.1 (C-5), 128.5 (C-6), 143.7 (C-7), 129.3 (C-1'), 131.7 (C-2', C-6'), 116.9 (C-3', C-5'), 161.6 (C-4'), 127.7 (C-1''), 130.2 (C-2'', C-6''), 116.9 (C-3'', C-5''), 160.2 (C-4'')。 对照文献[8]

数据, 确定该化合物为 1,7-二(4-羟基苯基)庚烷-1*E*,4*E*,6*E*-三烯-3-酮。

化合物 6 无色针状结晶, 分子式为 C₁₀H₁₀O₄; ESI-MS m/z : 195.2 [M + H]⁺, 217.2 [M + Na]⁺, 233.0 [M + K]⁺, 193.0 [M - H]⁻。 ^1H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.17 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.06 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 6.81 (1H, m, H-5), 7.59 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 6.31 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.89 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 127.8 (C-1), 111.7 (C-2), 149.4 (C-3), 150.5 (C-4), 116.0 (C-5), 124.0 (C-6), 146.8 (C-7), 116.5 (C-8), 56.4 (4-OCH₃)。 对照文献[9]数据, 确定该化合物为 3-羟基-4-甲氧基肉桂酸。

化合物 7 无色针状结晶, 分子式为 C₇H₆O₂; ^1H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.77 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.91 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 9.76 (1H, s, 4-OH); ^{13}C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 130.2 (C-1), 116.9 (C-2, 6), 133.4 (C-3, 5), 165.3 (C-4), 192.8 (1-CHO)。 对照文献[10]数据, 确定该化合物为对羟基苯甲醛。

化合物 8 白色粉末, 分子式为 C₈H₈O₃; ESI-MS m/z : 191.0 [M + K]⁺, 151.0 [M - H]⁻。 ^1H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 9.73 (1H, s, -CHO), 7.42 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.44 (1H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 128.2 (C-2), 149.9 (C-3), 116.5 (C-5), 111.2 (C-6), 192.9 (-CHO), 56.4 (3-OCH₃)。 对照文献[11]数据, 确定该化合物为香草醛。

化合物 9 白色针状结晶, 分子式为 C₈H₈O₄; ESI-MS m/z : 169.2 [M + H]⁺, 359.3 [2M + H]⁺, 375.0 [2M + Na]⁺, 167.3 [M - H]⁻, 203.0 [M + Cl]⁻, 335.1 [2M - H]⁻。 ^1H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.53~7.58 (2H, m, H-2, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 123.4 (C-1), 113.8 (C-2), 152.5 (C-3), 148.6 (C-4), 115.8 (C-5), 125.5 (C-6), 170.3 (C-7), 56.4 (3-OCH₃)。 对照文献[12]数据, 确定该化合物为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸。

化合物 10 白色针晶, 分子式为 C₈H₈O₄; ^1H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.55 (2H, m, H-2, 6), 3.79 (3H, s, 4-OCH₃), 6.83 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5); ^{13}C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 115.8 (C-2), 148.6 (C-3), 152.5 (C-4), 113.8 (C-5), 125.2 (C-6), 56.4 (4-OCH₃)。

对照文献[13]数据, 确定该化合物为异香草酸。

化合物 11 棕色无定形粉末, 分子式为 $C_{10}H_{12}O_3$; ESI-MS m/z : 399.1 $[2M + K]^+$, 179.3 $[M - H]^-$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.97 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6), 7.59 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5), 1.54 (6H, s, 7- CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 130.3 (C-1), 130.6 (C-2, 6), 125.7 (C-3, 5), 156.1 (C-4), 170.1 (C-7), 73.0 (C-8), 31.8 (8- CH_3)。对照文献[14]数据, 确定该化合物为 4-(1-羟基-1-甲基乙基)苯甲酸。

化合物 12 白色固体, 分子式为 $C_{10}H_{16}O_3$; ESI-MS m/z : 207.1 $[M + Na]^+$, 223.1 $[M + K]^+$, 183.3 $[M - H]^-$, 219.4 $[M + Cl]^-$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 6.09 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 2.02 (1H, m, H-4a), 2.48 (1H, m, H-4b), 2.62 (1H, m, H-5a), 2.00 (1H, m, H-5b), 1.29 (3H, s, 6- CH_3), 1.38, 1.36 (各 3H, s, 7- CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 204.1 (C-1), 120.9 (C-2), 173.4 (C-3), 25.6 (C-4), 37.6 (C-5), 73.6 (C-6), 23.7 (6- CH_3), 73.1 (C-7), 28.7 (7- CH_3), 28.5 (7- CH_3)。对照文献[15]数据, 确定该化合物为 R-6-羟基-6-甲基-3-(2-羟基异丙基)-2-烯环己酮。

化合物 13 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 223.0 $[M + H]^+$, 467.0 $[2M + Na]^+$, 483.2 $[2M + K]^+$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 2.52 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2a), 2.16 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2b), 5.88 (1H, m, H-4), 5.79 (1H, m, H-7), 5.80 (1H, m, H-8), 4.32 (1H, m, H-9), 1.24 (3H, m, H-10), 1.04, 1.01 (各 3H, s, 1- CH_3), 1.92 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, 5- CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 42.4 (C-1), 50.7 (C-2), 201.3 (C-3), 127.1 (C-4), 167.5 (C-5), 80.0 (C-6), 130.1 (C-7), 136.9 (C-8), 68.7 (C-9), 23.5 (C-10), 24.5, 23.8 (1- CH_3), 19.6 (5- CH_3)。对照文献[16]数据, 确定该化合物为 6,9-二羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮。

化合物 14 白色粉末, 与 β -胡萝卜素对照品经薄层层析用多种展开剂展开, R_f 值及显色均一致, 确定其为 β -胡萝卜素。

1.5 地上部分与地下根茎的化学成分比较

色谱条件: 色谱柱为 YMC-Pack ODS-A, 250 mm $\times$ 4.6 mm; 流动相为乙腈(B)-超纯水(A): 线性梯度洗脱(0~30 min: 40%~80% B; 30~44 min: 80%~100% B; 44~52 min: 100% B); 流速为 0.8 mL min^{-1} ; 进样量为 20 μL 。

结果表明(图 2), 姜黄地上部分与地下根茎在化

学组成上有较大差异, 地上部分提取物的主成分不明显。尤其是在 430 nm 下比较, 地上部分缺乏二苯基庚烷(姜黄素类)成分($t_R = 19 \sim 23$ min 之间)。

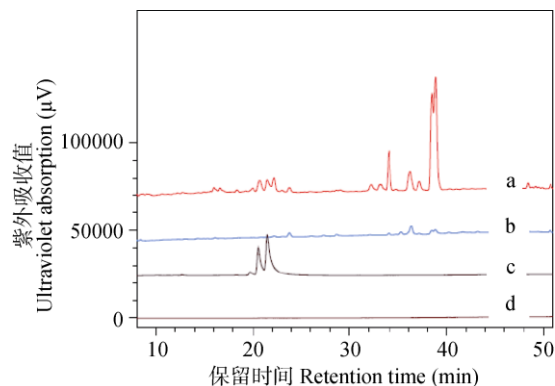


图 2 姜黄地上部分和地下根茎的 HPLC 比较。a: 地下根茎, 220 nm; b: 地上部分, 220 nm; c: 地下根茎, 430 nm; d: 地上部分, 430 nm。

Fig. 2 HPLC comparison of extracts from aerial parts and rhizome of *Curcuma longa*. a: Rhizome, 220 nm; b: Aerial parts, 220 nm; c: Rhizome, 430 nm; d: Aerial parts, 430 nm.

2 结果和讨论

本研究利用乙醇浸提、溶剂萃取分部、正反相硅胶及凝胶柱色谱层析等分离手段, 首次对姜黄地上部分的化学成分进行了研究, 分离得到 14 个化合物, 通过光谱分析及与文献数据比对, 分别鉴定为槲皮素 3- O - α -L-鼠李糖苷 (1), 山柰酚 3- O - α -L-鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 2)- α -L-鼠李糖苷 (2), 橙皮素 7- O - α -L-鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷 (3), 1,7-二(4-羟基苯基)庚烷-4E,6E-二烯-3-酮 (4), 1,7-二(4-羟基苯基)庚烷-1E,4E,6E-三烯-3-酮 (5), 3-羟基-4-甲氧基肉桂酸 (6), 对羟基苯甲醛 (7), 香草醛 (8), 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸 (9), 异香草酸 (10), 4-(1-羟基-1-甲基乙基)苯甲酸 (11), R-6-羟基-6-甲基-3-(2-羟基异丙基)-2-烯环己酮(12), 6,9-二羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮(13), β -胡萝卜素 (14)。以上化合物均为首次从姜黄地上部分分离得到, 而化合物 1~3、12 和 13 首次从该植物中分离得到。

在分离纯化过程中, 各化合物的得率普遍较低, 多为 0.001‰~0.003‰, 只有化合物 14 得率略高(约 1.10‰), 此结果亦与 HPLC 分析结果吻合。姜黄素类(二苯基庚烷)成分作为姜黄起抗氧化、抗肿瘤和黄色色素作用的最主要的功效成分^[17-19], 其含量高低直接影响其在药用、食品添加剂和化妆品

等各方面的价值, 而姜黄地上部分和地下根茎的 HPLC 比较表明, 其地上部分缺乏姜黄素类成分, 因此不具备姜黄的传统药用价值, 在药材加工中应去除干净。

参考文献

- [1] China Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of People's Republic of China, Vol. 1 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 186.
国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 186.
- [2] ZHAO X L. Research progress in chemical constituents, biological activities and exploration utilization of *Curcuma longa* L. [J]. China Condiment, 2012, 37(5): 9–13.
赵秀玲. 姜黄的化学成分、药理作用及其资源开发的研究进展 [J]. 中国调味品, 2012, 37(5): 9–13.
- [3] ÖZİPEK M, ÇALIŞ I, ERTAN M, et al. Rhamnetin 3-*p*-coumaroyl-rhamnoside from *Rhamnus petiolaris* [J]. Phytochemistry, 1994, 37(1): 249–253. doi: 10.1016/0031-9422(94)85035-6.
- [4] SHANG X Y, LI S, WANG S J, et al. Flavonoids from *Bauhinia aurea* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2009, 40(2): 196–199. doi: 10.3321/j.issn:0253-2670.2009.02.009.
尚小雅, 李帅, 王素娟, 等. 红绒毛羊蹄甲中的黄酮类成分 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 196–199. doi: 10.3321/j.issn:0253-2670.2009.02.009.
- [5] CHEN C Y, HSIEH S L, HSIEH M M, et al. Substituent chemical shift of rhamnosides from the stems of *Cinnamomum osmophleum* [J]. J Chin Pharm Sci, 2004, 56(3): 141–146.
- [6] SHIMODA K, HAMADA H, HAMADA H. Glycosylation of hesperetin by plant cell cultures [J]. Phytochemistry, 2008, 69(5): 1135–1140. doi: 10.1016/j.phytochem.2007.11.008.
- [7] WANG Q, LIN B B, LIU J S, et al. Chemical constituents from tubers of *Dioscorea bulbifera* [J]. China J Chin Mat Med, 2009, 34(13): 1679–1682.
王刚, 林彬彬, 刘劲松, 等. 黄药子化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(13): 1679–1682.
- [8] NAKAYAMA R, TAMURA Y, YAMANAKA H, et al. Two curcuminoid pigments from *Curcuma domestica* [J]. Phytochemistry, 1993, 33(2): 501–502. doi: 10.1016/0031-9422(93)85548-6.
- [9] LUO C, ZHANG W N, YANG M L. Chemical constituents of *Opuntia milpa* Alta Haw [J]. Nat Prod Res Dev, 2011, 23(6): 1038–1040.
罗川, 张万年, 杨美灵. 米邦塔仙人掌化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(6): 1038–1040.
- [10] WU Y H, ZHANG R, WANG S J, et al. Studies on the chemical constituents of bamboo root (I) [J]. Lishizhen Med Mat Med Res, 2009, 20(10): 2403–2404.
吴燕红, 张锐, 王少军, 等. 竹根化学成分的研究 (I) [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(10): 2403–2404.
- [11] WANG Y, ZHANG H N, WANG W J, et al. Chemical constituents from barks of *Ailanthus altissima* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2012, 43(4): 649–652.
王岩, 张海宁, 王文婧, 等. 椿皮化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(4): 649–652.
- [12] YOU M T, LI Y K, GUO M L. Study on chemical constituents of methylene chloride extract of *Rubus chingii* [J]. Acad J Second Mil Med Univ, 2009, 30(10): 1199–1202. doi: 10.3724/SP.J.1008.2009.01199.
游孟涛, 李亚葵, 郭美丽. 覆盆子二氯甲烷萃取物中的化学成分 [J]. 第二军医大学学报, 2009, 30(10): 1199–1202. doi: 10.3724/SP.J.1008.2009.01199.
- [13] WANG C H, WEI P L, YAN S K, et al. Chemical constituents from the ethyl acetate portion of *Lnula wissmanniana* [J]. Nat Prod Res Dev, 2014, 26(1): 33–37.
王春辉, 魏攀蕾, 严诗楷, 等. 滇南羊耳菊乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(1): 33–37.
- [14] ALEXANDER J, RAO G. Esterification of para-(1-hydroxy-1-methyl)ethylbenzoic acid with methanol-sulfuric acid: Unexpected course of reaction with dry methanol [J]. Ind J Chem, 1973, 11(2): 248–249.
- [15] TAN J J, JIANG S H, ZHU D Y. Studies on the chemical constituents of *Pleurospermum lindleyanum* [J]. Nat Prod Res Dev, 2005, 17(3): 267–271. doi: 10.3969/j.issn.1001-6880.2005.03.003.
谭俊杰, 蒋山好, 朱大元. 天山棱子芹化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 267–271. doi: 10.3969/j.issn.1001-6880.2005.03.003.
- [16] GRAYER R J, THABREW M I, HUGHES R D, et al. Phenolic and terpenoid constituents from the Sri Lankan medicinal plant *Osebeckia aspera* [J]. Pharm Biol, 2008, 46(3): 154–161. doi: 10.1080/13880200701538682.
- [17] PICONE P, NUZZO D, CARUANA L, et al. Curcumin induces apoptosis in human neuroblastoma cells via inhibition of AKT and Foxo3a nuclear translocation [J]. Free Radic Res, 2014, 48(12): 1397–1408. doi: 10.3109/10715762.2014.960410.
- [18] BITENCOURT C M, FAVARO-TRINDADE C S, SOBRAL P J A, et al. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: Antioxidant activity and physical properties of films [J]. Food Hydrocoll, 2014, 40(3): 145–152. doi: 10.1016/j.foodhyd.2014.02.014.
- [19] ALI B H, MARRIF H, NOURELDAYEM S A, et al. Some biological properties of curcumin: A review [J]. Nat Prod Commun, 2006, 1(6): 509–521.