

姜皮中两个新的单萜类化合物

郭 燕¹, 王彦志^{1,2*}, 徐志贫¹, 李曼倩¹, 张晓娟¹, 刘煜飞¹, 胡雪雨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: 运用 Diaion HP-20、MCI Gel CHP-20、Sephadex LH-20、ODS、硅胶和半制备高效液相等多种色谱分离技术分离纯化研究姜皮中的化学成分。通过理化性质和波谱数据鉴定了7个萜类化合物: (4*R*,6*S*)-1-(羟甲基)-5,5-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-4-醇 (**1**)、4-(羟甲基)-1-异丙基环己-2-烯-3,4-二醇 (**2**)、3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (**3**)、3-(3-hydroxybutyl)-2,4,4-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-one (**4**)、angelicoidenol (**5**)、grasshopper ketone (**6**) 和 dihydrophaseic acid (**7**), 其中化合物 **1**、**2** 为新化合物, 命名为: (4*R*,6*S*)-1-(羟甲基)-5,5-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-4-醇和4-(羟甲基)-1-异丙基环己-2-烯-3,4-二醇, 化合物 **3**~**7** 均为首次从该植物中得到。

关键词: 姜科; 姜皮; 萜类; 化学成分

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870(2020)03-0484-05

Two new monoterpenoids of *Zingiber officinale* peelGUO Yan¹, WANG Yan-zhi^{1,2*}, XU Zhi-pin¹, LI Man-qian¹, ZHANG Xiao-juan¹,
LIU Yu-fei¹, HU Xue-yu¹, FENG Wei-sheng^{1,2*}

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

2. Co-construction Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine and Respiratory Diseases by
Henan & Education Ministry of P. R. China, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: The chemical constituents of *Zingiber officinale* peel were isolated and purified by various chromatographic separation techniques such as Diaion HP-20, MCI Gel CHP-20, Sephadex LH-20, ODS, silica gel and semi-preparative HPLC. Seven terpenoids were identified by physicochemical properties and spectral data: (4*R*,6*S*)-1-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol (**1**), 4-(hydroxymethyl)-1-isopropylcyclohex-2-ene-3,4-diol (**2**), 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (**3**), 3-(3-hydroxybutyl)-2,4,4-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-one (**4**), angelicoidenol (**5**), grasshopper ketone (**6**), and dihydrophaseic acid (**7**), in which compounds **1**, **2** are new compounds, named: (4*R*,6*S*)-1-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol and 4-(hydroxymethyl)-1-isopropylcyclohex-2-ene-3,4-diol, and compounds **3**-**7** were obtained from this plant for the first time.

Key words: Zingiberaceae; *Zingiber officinale* peel; terpenoid; structural identification

姜皮为姜科多年生草本植物姜 (*Zingiber officinale* Roscoe.) 的干燥皮质部分^[1]。干姜性热、味辛, 归脾、胃、心、肺经, 具有温经散寒, 回阳通脉, 温肺化饮之

功^[2]; 而姜皮性凉、味辛; 归脾、肺经, 具有行水消肿的功效, 主治水肿初起, 小便不利^[3], 两者的性味归经和功效均有所差异^[4], 因而干姜是否去皮入药应由病症需求而定。为了明确姜皮的药效物质, 需对姜皮中化学成分进行系统的研究, 本实验采用 Diaion HP-20、MCI Gel CHP-20、Sephadex LH-20、ODS、硅胶和半制备高效液相等多种色谱分离技术从姜皮含水乙醇提取物中分离得到7个萜类化合物, 分别是 (4*R*,6*S*)-1-(羟

收稿日期: 2019-10-12; 修回日期: 2019-10-25.

基金项目: 河南中医药大学科技创新团队项目资助 (2015XCXTD02); 河南省高等学校重点科研项目计划 (19A360012).

*通讯作者 Tel: 86-371-65962746, E-mail: wangyztb@126.com;

Tel: 86-371-65680011, E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2019-0803

甲基)-5,5-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-4-醇 (1)、4-(羟甲基)-1-(异丙基)-2-烯-3,4-二醇 (2)、3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (3)、3-(3-hydroxybutyl)-2,4,4-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-one (4)、angelicoidenol (5)、grasshopper ketone (6) 和 dihydrophaseic acid (7)。其中, 其中化合物 1、2 为新化合物, 化合物 3~7 均为首次从该植物中得到, 结构见图 1。

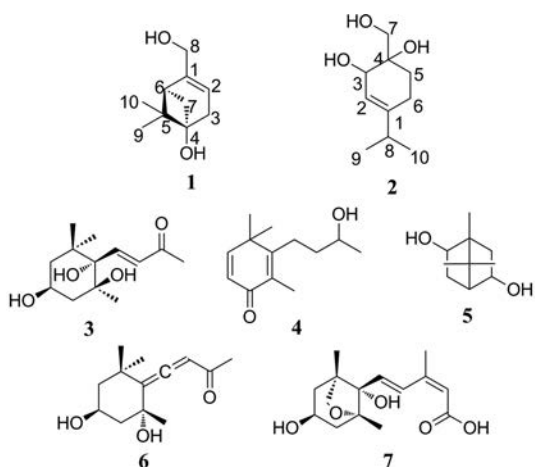


Figure 1 Structures of compounds 1-7

结果与讨论

化合物 1 黄色油状物。[α]_D²⁰ +40.5 (*c* 0.30, CHCl₃); HR-ESI-MS [$M+Na$]⁺ *m/z* 为 191.104 1 (Calcd. 191.104 3); IR 显示该结构中含有羟基 (3 382 cm⁻¹)、双键 (1 589 cm⁻¹); UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ): 203 (1.04) nm, 即化合物 1 分子式为 C₁₀H₁₆O₂, 不饱和度为 3。其 ¹H NMR 谱显示 2 个甲基质子信号 δ_H 0.83 (3H, s, H-9)、 δ_H 1.21 (3H, s, H-10), 3 个亚甲基质子信号 δ_H 2.23 (2H, m, H-3)、 δ_H 3.90 (2H, m, H-8)、 δ_H 1.50 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-7a)、 δ_H 2.37 (1H, dd, *J* = 8.2, 6.6 Hz, H-7b), 2 个次甲基质子信号 δ_H 2.03 (1H, dd, *J* = 6.6, 2.1 Hz, H-6)、 δ_H 5.56 (1H, m, H-2)。¹³C NMR 谱和 DEPT 谱显示 10 个碳信号, 包括 3 个季碳 δ_C 148.4 (C-1)、 δ_C 45.5 (C-5)、 δ_C 75.7 (C-4), 3 个亚甲基碳 δ_C 65.3 (C-8)、 δ_C 39.1 (C-3)、 δ_C 41.1 (C-7), 2 个次甲基碳 δ_C 120.8 (C-2)、 δ_C 39.8 (C-6) 和 2 个甲基碳 δ_C 21.7 (C-10)、 δ_C 19.1 (C-9)。综合上述质谱、¹H 和 ¹³C NMR 谱数据, 可推测化合物 1 为一个单萜化合物。化合物 1 的 ¹H-¹H COSY 谱中 (图 2), 可观察到 δ_H 5.56 (H-2) 与 δ_H 2.23 (H-3) 的相关, δ_H 2.03 (H-6) 与 δ_H 2.37 (H-7b) 的相关。HSQC 谱中, δ_H 5.56 (H-2) 与 δ_C 120.8 (C-2) 相关, δ_H 3.90 (H-8) 与 δ_C 65.3 (C-8) 相关, δ_H 1.50 (H-7a)、 δ_H 2.37 (H-7b) 与 δ_C 41.1 (C-7) 相关, δ_H 2.03 (H-6) 与 δ_C 39.8 (C-6) 相关, δ_H 2.23 (H-3) 与 δ_C 39.1 (C-3) 相关, δ_H 1.21 (H-10) 与 δ_C 21.7 (C-10)

相关, δ_H 0.83 (H-9) 与 δ_C 19.1 (C-9) 相关, 进一步确定了 C-H 的数据归属。HMBC 谱中 (图 2), δ_H 3.90 (H-8) 与 δ_C 39.8 (C-6)、 δ_C 148.4 (C-1)、 δ_C 120.8 (C-2) 有远程相关, 结合碳原子的化学位移值, 可以推断 δ_C 65.3 (C-8) 为连氧亚甲基碳并与 C-1 相连, 且 C-1 位于 C-6 与 C-2 之间。 δ_H 0.83 (H-9)、 δ_H 1.21 (H-10) 均与 δ_C 75.7 (C-4)、 δ_C 45.5 (C-5)、 δ_C 39.8 (C-6) 有远程相关, 可以推断 δ_C 19.1 (C-9)、 δ_C 21.7 (C-10) 为偕二甲基, 位于 C-5 上且 C-5 位于 C-6 与 C-4 之间。 δ_H 2.23 (H-3) 与 δ_C 75.7 (C-4)、 δ_C 45.5 (C-5)、 δ_C 148.4 (C-1)、 δ_C 120.8 (C-2) 有远程相关, 综上所述, 表明结构中存在 1 个取代的环己烯片段。 δ_H 1.50 (H-7a)、 δ_H 2.37 (H-7b) 与 δ_C 75.7 (C-4)、 δ_C 45.5 (C-5)、 δ_C 39.8 (C-6) 存在相关信号, 说明环己烯片段中环桥的存在。化合物 1 的两个手性碳均于桥环两端, 所以只存在两种绝对构型, 即 (4*S*,6*R*) 和 (4*R*,6*S*), 比较化合物 1 与文献^[5]报道的 5-hydroxynopol 的结构式, 发现其差异仅在于 1 位上 1-(羟乙基) 替换成 1-(羟甲基)。根据 5-hydroxynopol 的分子旋光值 ([α]_D²⁰ -45.0) 与化合物 1 的 ([α]_D²⁰ +40.5) 刚好相反且差异甚微, 推断化合物 1 与文献中 5-hydroxynopol 的绝对构型相反。综上所述, 确定化合物 1 的结构 (4*R*,6*S*)-1-(羟甲基)-5,5-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-4-醇, 为新化合物。

化合物 2 白色油状物。[α]_D²⁰ +10.8 (*c* 0.11, MeOH); HR-ESI-MS [$M+Na$]⁺ *m/z* 为 209.114 3 (Calcd. 209.114 9); IR 显示该结构中含有羟基 (3 355 cm⁻¹)、双键 (1 682 cm⁻¹); UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ): 202 (1.13) nm, 即化合物分子式为 C₁₀H₁₈O₃, 不饱和度为 2。其 ¹H NMR 谱显示 2 个甲基质子信号 δ_H 1.02 (3H, dd, *J* = 6.8, 3.9 Hz, H-9)、 δ_H 1.02 (3H, dd, *J* = 6.8, 3.9 Hz, H-10), 3 个亚甲基质子信号 δ_H 1.64 (1H, m, H-5a)、 δ_H 1.75 (1H, m, H-5b)、 δ_H 1.94 (1H, m, H-6a)、 δ_H 2.19 (1H, m, H-6b)、 δ_H 3.39 (1H, d, *J* = 11.1 Hz, H-7a)、 δ_H 3.51 (1H, d, *J* = 11.1 Hz, H-7b), 3 个次甲基质子信号 δ_H 2.19 (1H, m, H-8)、 δ_H 4.00 (1H, s, H-3)、 δ_H 5.33 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-2)。¹³C NMR 谱和 DEPT 谱显示 10 个碳信号, 包括 2 个季碳 δ_C 147.7 (C-1)、 δ_C 72.9 (C-4), 3 个亚甲基碳 δ_C 29.1 (C-5)、 δ_C 24.2 (C-6)、 δ_C 67.4 (C-7), 3 个次甲基碳 δ_C 121.1 (C-2)、 δ_C 68.7 (C-3)、 δ_C 35.8 (C-8) 和 2 个甲基碳 δ_C 21.7 (C-10)、 δ_C 21.6 (C-9)。综合上述质谱、¹H 和 ¹³C NMR 谱数据, 可推测化合物 2 为一个单萜化合物。化合物 2 的 ¹H-¹H COSY 谱中 (图 2), 可观察到 δ_H 5.33 (H-2) 与 δ_H 4.00 (H-3) 相关, δ_H 1.64 (H-5a) 与 δ_H 1.94 (H-6a) 相关。HSQC 谱中, δ_H 5.33 (H-2) 与 δ_C 121.1 (C-2) 相关, δ_H 2.19 (H-8) 与 δ_C 35.8 (C-8) 相关, δ_H 3.39 (H-7a)、 δ_H 3.51 (H-7b) 与 δ_C 67.4 (C-7) 相关, δ_H 1.94 (H-6a)、 δ_H 2.19 (H-

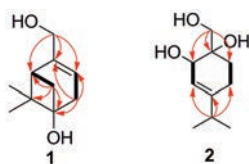


Figure 2 ^1H - ^1H COSY (—) and key HMBC (H \rightarrow C, \rightarrow) of compounds **1** and **2**

6b) 与 δ_{C} 24.2 (C-6) 相关, δ_{H} 1.64 (H-5a)、 δ_{H} 1.75 (H-5b) 与 δ_{C} 29.1 (C-5) 相关, δ_{H} 4.00 (H-3) 与 δ_{C} 68.7 (C-3) 相关, δ_{H} 1.02 (H-10) 与 δ_{C} 21.7 (C-10) 相关, δ_{H} 1.02 (H-9) 与 δ_{C} 21.6 (C-9) 相关, 进一步确定了 C-H 的数据归属。HMBC 谱中 (图 2), δ_{H} 2.19 (H-8) 与 δ_{C} 24.2 (C-6)、 δ_{C} 147.7 (C-1)、 δ_{C} 121.1 (C-2) 有远程相关, 结合碳原子的化学位移值, 可以推断 δ_{C} 35.8 (C-8) 与 C-1 相连且 C-1 位于 C-6 与 C-2 之间。 δ_{H} 1.02 (H-9)、 δ_{H} 1.02 (H-10) 均与 δ_{C} 147.7 (C-1)、 δ_{C} 35.8 (C-8) 有远程相关, 可以推断 δ_{C} 21.6 (C-9)、 δ_{C} 21.7 (C-10) 为偕二甲基, 位于 C-8 上。 δ_{H} 3.39 (H-7a)、 δ_{H} 3.51 (H-7b) 与 δ_{C} 72.9 (C-4)、 δ_{C} 29.1 (C-5)、 δ_{C} 68.7 (C-3) 有远程相关, 结合碳原子的化学位移值, 可以推断 δ_{C} 67.4 (C-7) 为连氧亚甲基碳并与 C-4 相连且 C-4 位于 C-5 与 C-3 之间。综上所述表明结构中存在 1 个取代的环己烯片段。化合物 **2** 的 NOESY 谱中 (图 3), 可见 3-OH 和 4-OH 相关, 证明 3-OH 和 4-OH 在同侧, 由此化合物 **2** 的相对立体构型被确定。综上所述, 化合物 **2** 的结构确定为 4-(羟甲基)-1-异丙基环己-2-烯-3,4-二醇, 为新化合物。

实验部分

Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪 (TMS 内标); Bruker maxis HD 型飞行时间质谱 (德国布鲁克公司); AB SCIEX Qtrap 5500 液质联用仪 (美国 AB SCIEX 公司); Rudolph AP-IV 型旋光仪 (美国鲁道夫公司); 赛谱锐思 LC50 型高压制备液相色谱仪 (赛谱锐思

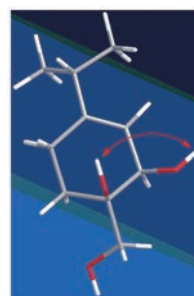


Figure 3 Key NOESY (\rightarrow) of compound **2**

北京科技有限公司); Thermo Nicolet IS 10 红外光谱仪 (上海斯迈欧分析仪器有限公司); Thermo EV0300 紫外分光光度计 (美国热电公司); Agilent 1260 Infinity II LC 高效液相色谱仪 (美国安捷伦科技公司); YMC-Pack ODS-A 色谱柱 (10 mm \times 250 mm, 5 μm , 12 μm , 日本 YMC 有限公司); Diaion HP-20、MCI Gel CHP-20 (日本三菱化学公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司); GF254 硅胶薄层板 (青岛海洋化工厂)。分析纯和色谱纯试剂 (天津四友精细化学品有限公司)。

姜皮购自于安徽亳州市, 2018 年 5 月产于四川宜宾市, 经河南中医药大学董诚明教授鉴定姜皮为姜科多年生草本植物姜 (*Zingiber officinale* Rosc.) 的干燥皮质部分, 实验留样保存在 BS630 房间, 标本号: JP20180603。

1 提取与分离

姜皮 40 kg, 50% 含水乙醇加热回流提取 3 次, 每次 200 L、2 h, 提取液减压浓缩成稠浸膏状, 稀释到适当浓度后过滤, 上 Diaion HP-20 大孔吸附树脂柱, 依次用水、10%、30%、50%、70%、95% 乙醇梯度洗脱得到 6 个洗脱组分。其中, 10% 组分经乙酸乙酯萃取后得 10% 乙酸乙酯组分, 通过硅胶柱色谱, 梯度洗脱 (二氯甲烷-甲醇) 共得到 5 个组分 (Fr.1~Fr.5)。Fr.1 通过 Sephadex LH-20 柱色谱, 等度洗脱 (纯甲醇), 得到 Fr.1-1~Fr.1-3。Fr.1-3 通过半制备液相分离纯化得到

Table 1 ^1H NMR (500 MHz in CD_3OD) and ^{13}C NMR (125 MHz in CD_3OD) spectral data of compounds **1** and **2**

Position	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1		148.4		147.7
2	5.56 (1H, m)	120.8	5.33 (1H, d, $J = 1.2$ Hz)	121.1
3	2.23 (2H, m)	39.1	4.00 (1H, s)	68.7
4		75.7		72.9
5		45.5	1.64 (1H, m), 1.75 (1H, m)	29.1
6	2.03 (1H, dd, $J = 6.6, 2.1$ Hz)	39.8	1.94 (1H, m), 2.19 (1H, m)	24.2
7	1.50 (1H, d, $J = 8.2$ Hz) 2.37 (1H, dd, $J = 8.2, 6.6$ Hz)	41.1	3.39 (1H, d, $J = 11.1$ Hz) 3.51 (1H, d, $J = 11.1$ Hz)	67.4
8	3.90 (2H, m)	65.3	2.19 (1H, m)	35.8
9	0.83 (3H, s)	19.1	1.02 (3H, dd, $J = 6.8, 3.9$ Hz)	21.6
10	1.21 (3H, s)	21.7	1.02 (3H, dd, $J = 6.8, 3.9$ Hz)	21.7

化合物 **1** (15.3 mg)。Fr.2 通过半制备液相分离纯化得到化合物 **2** (4.5 mg)、**5** (2.4 mg)、**6** (3.5 mg) 和 **7** (2.3 mg)。30% 组分通过 MCI 柱色谱 (甲醇-水) 共得到 6 个组分 (Fr.A~Fr.F)。Fr.D 经硅胶柱色谱, 梯度洗脱 (二氯甲烷-甲醇) 共得到 Fr.D-1~Fr.D-4。Fr.D-1 通过 Sephadex LH-20 柱色谱, 等度洗脱 (纯甲醇), 得到 Fr.D-1-1~Fr.D-1-3。Fr.4-D-2 通过半制备液相分离纯化得到化合物 **3** (3.7 mg) 和 **4** (2.8 mg)。

2 结构鉴定

化合物 **1** 黄色油状物, $[\alpha]_D^{20} +40.5$ (c 0.30, CHCl_3); HR-ESI-MS $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z : 191.104 1 (Calcd. 191.104 3), 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$; IR (ν_{\max}) 3 382、1 589、992、932、912、894、844 cm^{-1} , UV (MeOH) λ_{\max} ($\log \epsilon$): 203 (1.04) nm。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据见表 1。

化合物 **2** 白色油状物, $[\alpha]_D^{20} +10.8$ (c 0.11, MeOH); HR-ESI-MS $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z : 209.114 3 (Calcd. 209.114 9), 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$; IR (ν_{\max}) 3 355、1 682、925、842、801、770、723 cm^{-1} , UV (MeOH) λ_{\max} ($\log \epsilon$): 202 (1.13) nm。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据见表 1。

化合物 **3** 无色油状, 易溶于甲醇, ESI-MS $[\text{M}-\text{H}]^+$ m/z : 241, 茴香醛-浓硫酸显色。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} 7.19 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 3.78 (1H, m, H-3), 2.30 (3H, s, H-10), 1.65, 2.33 (2H, m, H-4), 1.59, 1.30 (2H, m, H-2), 1.21 (3H, s, H-12), 1.20 (3H, s, H-11), 0.98 (3H, s, H-13); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} 34.7 (C-1), 46.2 (C-2), 63.0 (C-3), 40.0 (C-4), 67.4 (C-5), 69.4 (C-6), 144.0 (C-7), 132.4 (C-8), 198.8 (C-9), 23.7 (C-10), 28.4 (C-11), 26.0 (C-12), 18.6 (C-13)。以上数据与文献^[6]报道的 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one 基本一致。

化合物 **4** 无色油状, 易溶于甲醇, ESI-MS $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z : 209, 茴香醛-浓硫酸显色。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} 6.95 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 6.16 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-2), 3.83 (1H, m, H-9), 2.61, 2.40 (2H, m, H-7), 1.90 (3H, s, H-13), 1.60 (2H, m, H-8), 1.29 (6H, s, H-11, 12), 1.24 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-10); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} 187.1 (C-1), 124.6 (C-2), 158.7 (C-3), 40.8 (C-4), 164.1 (C-5), 130.9 (C-6), 26.5 (C-7), 37.3 (C-8), 67.4 (C-9), 21.9 (C-10), 24.5 (C-11), 24.7 (C-12), 10.1 (C-13)。以上数据与文献^[7]报道的 3-(3-hydroxybutyl)-2,4,4-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-one 基本一致。

化合物 **5** 黄色固体, 易溶于甲醇, ESI-MS $[\text{M}-\text{H}]^+$ m/z : 169, 茴香醛-浓硫酸显色。 ^1H NMR (500 MHz,

CD_3OD) δ_{H} 3.83 (1H, m, H-5), 3.75 (1H, m, H-2), 1.65, 2.25 (2H, m, H-3), 1.30 (1H, s, H-4), 1.30, 1.65 (2H, m, H-6), 1.07 (3H, s, H-10), 0.89 (6H, s, H-8, 9); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} 51.4 (C-1), 76.4 (C-2), 36.7 (C-3), 53.7 (C-4), 75.9 (C-5), 39.1 (C-6), 48.0 (C-7), 21.7 (C-8), 20.1 (C-9), 13.1 (C-10)。以上数据与文献^[8]报道的 angelicoidenol 基本一致。

化合物 **6** 黄色固体, 易溶于甲醇, ESI-MS $[\text{M}-\text{H}]^+$ m/z : 223, 茴香醛-浓硫酸显色。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} 5.81 (1H, s, H-8), 4.20 (1H, m, H-3), 2.18, 2.21 (2H, m, H-4), 1.90, 2.18 (2H, m, H-2), 1.35 (9H, s, H-10, 11, 12), 1.14 (3H, s, H-13); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} 37.0 (C-1), 50.0 (C-2), 64.4 (C-3), 49.7 (C-4), 72.4 (C-5), 120.0 (C-6), 211.5 (C-7), 101.1 (C-8), 200.9 (C-9), 26.5 (C-10), 29.3 (C-11), 32.3 (C-12), 30.8 (C-13)。以上数据与文献^[9]报道的 grasshopper ketone 基本一致。

化合物 **7** 白色固体, 易溶于甲醇, ESI-MS $[\text{M}-\text{H}]^+$ m/z : 281, 茴香醛-浓硫酸显色。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} 7.98 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-4), 6.52 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-5), 5.75 (3H, s, H-2), 4.10 (1H, m, H-9), 3.69, 3.79 (2H, m, H-12), 2.08 (3H, s, H-15), 1.72, 2.03 (2H, m, H-8), 1.62 (2H, m, H-10), 1.13 (3H, s, H-14), 0.92 (3H, s, H-13); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ_{C} 169.6 (C-1), 119.2 (C-2), 151.5 (C-3), 131.8 (C-4), 135.2 (C-5), 83.2 (C-6), 87.8 (C-7), 46.0 (C-8), 66.0 (C-9), 44.5 (C-10), 49.4 (C-11), 77.3 (C-12), 16.4 (C-13), 19.7 (C-14), 21.3 (C-15)。以上数据与文献^[10]报道的 dihydrophaseic acid 基本一致。

References

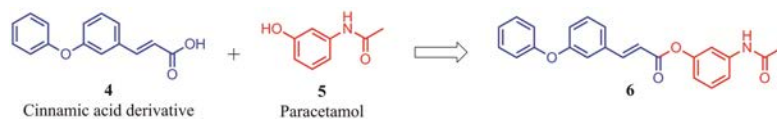
- [1] Pharmaceutical Administration of the People's Republic of China. National Chinese Medicine Processing Regulations (全国中药炮制规范) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1988: 32.
- [2] Lu CJ, Ou M, Wang NS, et al. Review on the study of chemical composition of ginger [J]. Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol (中药新药与临床药理), 2003, 14: 215-217.
- [3] Liang QG, Zhao B, Meng J, et al. Study on the standardization of drying technology and quality standard of *Zingiber officinale* Peel [J]. China Pharm (中国药房), 2017, 28: 3106-3109.
- [4] Li TS, Sha FF, Lu XH, et al. DAD-HPLC method for simultaneous determination of gingerols of ginger peel [J]. Food Ind (食品工业), 2016, 37: 281-285.
- [5] Miyazawa M, Suzuki Y, Kameoka H. Biotransformation of (-)-nopol by *Glomerella cingulata* [J]. Phytochemistry, 1995, 39:

- 337-340.
- [6] Sun Y, Zhan YC, Sha Y, et al. Norisoprenoids from *Ulva lactuca* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2007, 9: 321-325.
- [7] Alejandro F, Enrique J, Rachid C, et al. Synthesis of natural oxygenated monocarbocyclic sesquiterpenoids from 6, 7-epoxygeranyl acetate [J]. Tetrahedron, 2000, 56: 6099-6113.
- [8] Mahmood U, Singh SB, Thakur RS. Angelicoenol, a bicyclic-monoterpene from the seeds of *Pleurospermum angelicoides* [J]. Phytochemistry, 1983, 22: 774-776.
- [9] Yan ZH, Han ZZ, Hu XQ, et al. Chemical constituents of *Euonymus alatus* [J]. Chem Nat Compd, 2013, 49: 340-342.
- [10] Cai L, Liu CS, Fu XW, et al. Two new glucosides from the pellicle of the walnut (*Juglans regia*) [J]. Nat Prod Bioprospect, 2012, 2: 150-153.

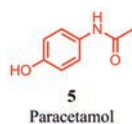
作者勘误

《药学报》2018年第53卷第12期1212-1225页刊登的综述《多靶点药物设计策略及其研究进展》(DIO: 10.16438/j.0513-4870.2018-0671) 因作者失误, 存在如下错误, 为了避免误导读者, 特发勘误。

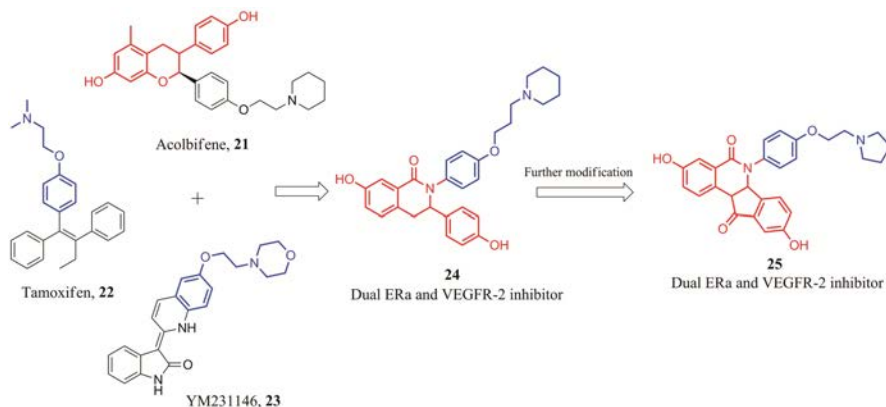
(1) 第1215页, Figure 3:



化合物 5 的结构应改为:



(2) 第1217页, Figure 9:



化合物 21 的结构应改为:

