干姜中六个新化合物的分离与鉴定

赵文萱, 司盈盈, 王彦志, 李晓坤*

(河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046)

摘要: 运用 Diaion HP-20、MCI Gel CHP-20、Sephadex LH-20、ODS-A gel 等柱层析方法和半制备高效液相等色谱技术, 从干姜中分离出 6 个新化合物, 包括 2 个二苯基庚烷 (**1**, **2**)、1 个降木脂素 (**3**) 和 3 个姜烯酚 (**4**～**6**)。用现代波谱学方法 (1D、2D NMR、UV、IR 和 MS 等) 对所分离得到的化合物进行结构鉴定, 分别鉴定为 3-keto-5(*R*)-(6-amino-9*H*-purin-9-yl)-1,7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-heptane (**1**)、(5*α*,6*α*)1,5-epoxy-3-one-6-hydroxy-1,7-(4-dihydroxy-3-methoxyphenyl)-heptane (**2**)、(2*S*)1-(bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methyl)-dihydrofuran-5-(2*H*)one (**3**)、1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -decane-3, 5, 6-triol (**4**)、1- (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -decane-3, 8-diol (**5**) 和 1- (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-decane-3,5,10-triol (**6**)。化合物 **1** 和 **3** 通过比旋度对比确定了绝对构型, **2** 未能获得 CD 数据, 仅通过计算碳谱确定了相对构型; 化合物 **3**～**6** 因样品量较少无法衍生化, 绝对构型暂未进一步确定。

关键词: 干姜; 化学成分; 二苯基庚烷类; 姜烯酚类; 分离鉴定

中图分类号: R284 **文献标识码**: A **文章编号**: 0513-4870(2026)07-2611-07

Isolation and identification of six new compounds from *Zingiberis* Rhizoma

ZHAO Wen-xuan, SI Ying-ying, WANG Yan-zhi, LI Xiao-kun*

(*School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China*)

Abstract: Six new compounds including two diarylheptanoids (**1**, **2**), one norlignan (**3**), and three gingerenols (**4**−**6**) were isolated from the rhizoma of *Zingiber officinale* by column chromatography of Diaion HP-20, MCI Gel CHP-20, Sephadex LH-20, ODS-A gel and semi-preparative HPLC. Structural identification of the isolated compounds was performed *via* modern spectroscopic methods (1D and 2D NMR, UV, IR, and MS), and they were characterized as 3-keto-5(*R*)-(6-amino-9*H*-purin-9-yl)-1,7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-heptane (**1**), (5*α*,6*α*)1,5-epoxy-3-one-6-hydroxy-1,7-(4-dihydroxy-3-methoxyphenyl)-heptane (**2**), (2*S*)1-(bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) methyl) -dihydrofuran-5- (2*H*)one (**3**), 1- (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -decane-3, 5, 6-triol (**4**), 1- (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-decane-3,8-diol (**5**) and 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-decane-3,5,10-triol (**6**), by using modern spectroscopic methods (1D and 2D NMR, UV, IR, and MS). The absolute configurations of compounds **1** and **3** were determined through the comparisons of optical rotations in references. However, the ECD data of compound **3** were failed to obtain, and only the relative configuration was determined through the NMR calculations. Due to insufficient sample amounts, the absolute configurations of compounds **3**−**6** were not further determined.

Key words: *Zingiber officinale* Rosc; chemical composition; diphenylheptane glycosides; gingerol; isolation and identification

收稿日期: 2026-02-25; 修回日期: 2026-04-05.
基金项目: 河南省自然科学基金资助项目 (212300410368).
*通讯作者 Tel: 86-13523408977, E-mail: li96052122@126.com
DOI: 10.16438/j.0513-4870.2026-0205

干姜 (*Zingiberis* Rhizoma) 是姜科植物姜 (*Zingiber officinale* Rosc.) 的干燥根茎, 是最受欢迎的香料之一, 也是传统温里类中药[1]。现代药理学活性研究表明, 干姜具有抗氧化、抗炎、解热、抗癌和抑制血小板聚集等多种药理作用[2-8], 其中的挥发油、二苯基庚烷、姜烯酚和萜类等化学成分均具有生物活性[9]。目前, 关于干姜的化学成分研究主要集中在挥发油和姜烯酚等非极性成分上。为了进一步阐明干姜的物质基础, 我们对干姜的中等极性成分进行了深入研究。本文报道了从干姜乙酸乙酯部位中分离出的2个新二苯基庚烷类化合物 (**1**, **2**)、1个新的降木脂素 (**3**) 和3个新的姜烯酚衍生物 (**4**～**6**), 见图1。其中, 化合物**1**和**2**曾在前期的LC-MS分析中被检测到[10], 本次经实验成功分离鉴定并归属其波谱数据。

结果与讨论

化合物**1**为白色固体, $[\alpha]_D^{20}$ −14.62 (*c* 0.03, MeOH), HR-ESI-MS给出准分子离子峰 *m*/*z* 492.225 5 $[M+H]^+$, 计算值为492.224 1, 推测分子式为$C_{26}H_{29}N_5O_5$, 不饱和度为15。在^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 谱 (表1) 中, 芳香区有6个氢质子信号 [δ_H 6.62 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′,5″), 6.55 (2H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2′,2″), 6.44 (2H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6′,6″)], 提示结构中含有两个苯环, 均为ABX偶合系统; δ_H 3.74 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.73 (3H, s, 3″-OCH_3) 为2个甲氧基氢信号。^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 谱中, 高场区出现了6个碳信号, 包括5个亚甲基 [δ_C 47.6 (C-4), 45.5 (C-2), 36.2 (C-6), 32.9 (C-7), 30.3 (C-1)], 1个次甲基 [δ_C 53.6 (C-5)] 和1个酮羰基碳信号 δ_C 209.4 (C-3), 结合 [δ_C 148.8 (C-3′,3″), 145.7 (C-4′,4″), 133.6 (C-1′), 133.1 (C-1″), 121.6 (C-6′), 121.5 (C-6″), 116.0 (C-5′,5″), 112.9 (C-2′), 112.8 (C-2″)] 之间两个苯环的12个碳信号, 推测该化合物为二苯基庚烷类化合物; δ_C 56.3 (3′-OCH_3), 56.2 (3″-OCH_3) 为2个甲氧基碳信号。除了以上碳信号外, ^{13}C NMR谱中还有5个不饱和碳原子 (δ_C 157.2, 153.3, 150.5, 142.4, 120.3), 与文献[11]中描述的嘌呤片段信号一致。在HMBC谱 (图2) 中, H-1与C-1′、C-2′、C-2、C-3相关, H-2与C-1′、C-3、C-4相关, H-6与C-1″、C-5相关, H-7与C-1″、C-2″、C-5、C-6相关; 证明有一个庚烷片段存在, 并且两个ABX系统的苯环分别与庚烷片段的C-1和C-7相连。H-5与C-3、C-4、C-7、C-4‴、C-8‴的相关信号, 再结合C-5较大的化学移值 (δ_C 53.6), 推测嘌呤片段连接在C-5位上。化合物**1**的旋光值与文献[12]中鼠尾草姜黄素的旋光值 ($[\alpha]_D^{20}$ −8.1) 接近, 推测化合物**1**与鼠尾草姜黄素的绝对构型相同。综上所述, 确定化合物**1**的结构为3-keto-5(*R*)-(6-amino-9*H*-purin-9-yl)-1,7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-heptane。

化合物**2**为浅黄色固体。$[\alpha]_D^{20}$ −127.57 (*c* 0.03, MeOH), HR-ESI-MS给出准分子离子峰 *m*/*z* 387.143 5 $[M+H]^+$, 计算值为387.143 8, 推测其分子式为$C_{21}H_{22}O_7$, 不饱和度为11。在^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 谱 (表1) 显示两组ABX偶合系统的苯环氢信号 [δ_H 7.48 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2′), 7.47 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6′), 6.91 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.85 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2″), 6.72 (1H, d, *J* = 8.0, 1.5 Hz, H-6″), 6.71 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5″)], δ_H 5.98 (1H, s, H-2) 处为双键上氢信号, δ_H 3.92 (3H, s, 3″-OCH_3), 3.71 (3H, s, 3′-OCH_3) 为2个甲氧基氢信号。在^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 谱 (表1) 中, 除了芳香区的12个碳信号外, 还有2个甲氧基碳信号 [δ_C 56.5 (3″-OCH_3), 56.2 (3′-OCH_3)], 以及1个羰基碳信号 [δ_C 196.7 (C-3)], 2个不饱和碳信号 [(δ_C 173.1 (C-1), 100.6 (C-2)], 2个连氧次甲基碳信号 [δ_C 81.6 (C-5), 74.3 (C-6)], 2个亚甲基碳信号 [δ_C 40.3 (C-7), 38.6 (C-4)], 以上数据表明化合物**2**也是一个二苯基庚烷类化合物。在HMBC谱 (图2) 中, H-2与

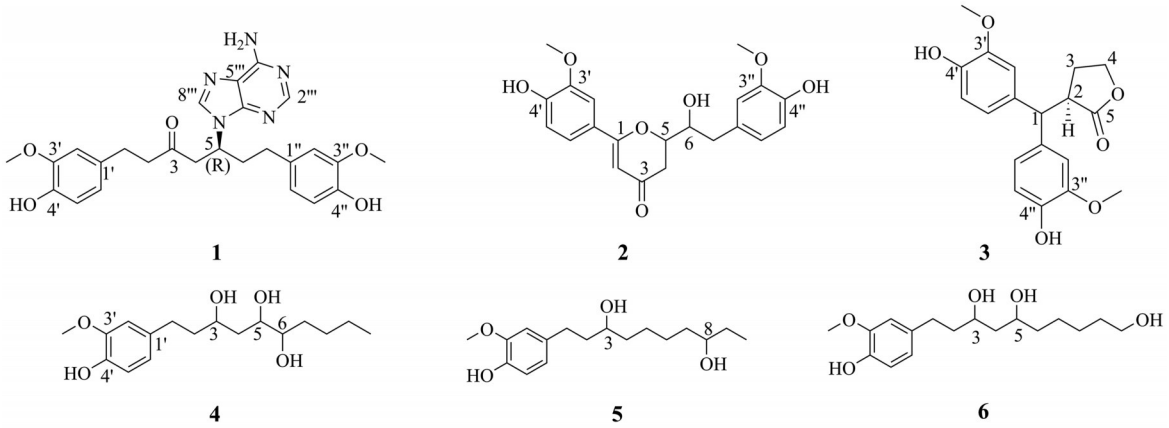


Figure 1 Structures of compounds **1**−**6**

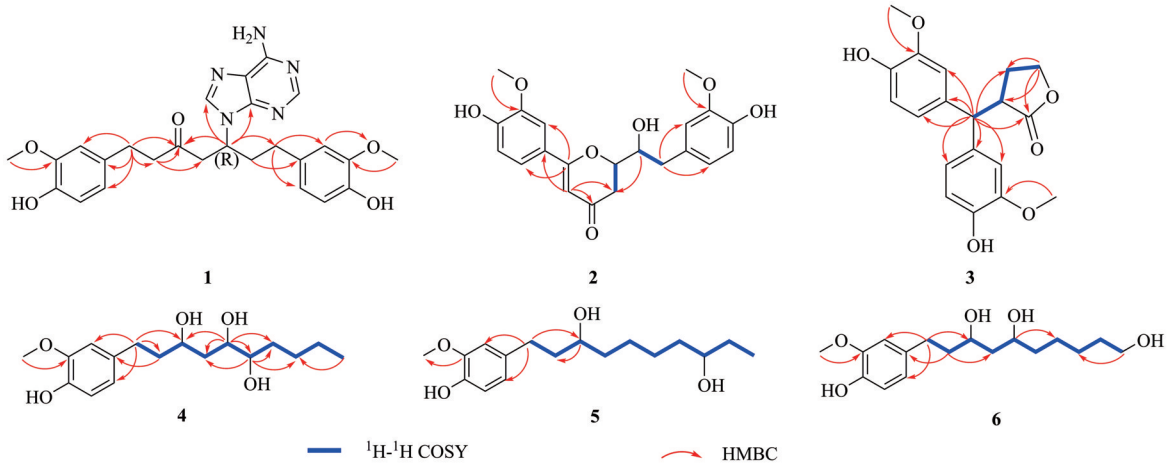


Figure 2 Key ^{1}H-^{1}H COSY and HMBC correlations of compounds **1**−**6**

Table 1 ^{1}H (500 MHz) and ^{13}C (125 MHz) data for compounds **1**−**3** in CD_3OD (δ in ppm, J in Hz)

No.	1		2		3	
	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C
1	2.64 (2H, m)	30.3		173.1	4.39 (1H, d, 5.8)	51.4
2	Ha: 2.37 (1H, m) Hb: 3.06 (1H, m)	45.5	5.98 (1H, m)	100.6	3.50 (1H, td, 8.9, 5.7)	45.1
3		209.4		196.7	Ha: 2.45 (1H, m) Hb: 2.12 (1H, m)	27.7
4	2.64 (2H, m)	47.6	Ha: 2.94 (1H, dd, 17.0, 14.8) Hb: 2.32 (1H, dd, 17.0, 3.2)	38.6	Ha: 4.20 (1H, m) Hb: 3.96 (1H, m)	68.1
5	4.90 (1H, m)	53.6	4.41 (1H, dt, 14.8, 2.8)	81.6		181.3
6	Ha: 2.47 (1H, m) Hb: 2.13 (1H, m)	36.2	3.91(1H, dd, 7.1, 2.8)	74.3		
7	Ha: 2.41 (1H, m) Hb: 2.18 (1H, m)	32.9	Ha: 3.09 (1H, dd, 13.6, 6.8) Hb: 3.02 (1H, dd, 13.6, 7.6)	40.3		
1′		133.6		125.0		135.0
2′	6.55 (1H, d, 2.0)	112.9	7.48 (1H, d, 2.0)	110.9	6.81 (1H, d, 2.0)	113.4
3′		148.8		152.2		148.9
4′		145.7		148.9		146.4
5′	6.62 (1H, d, 8.0)	116.0	6.91 (1H, d, 8.0)	116.3	6.78 (1H, d, 8.0)	116.0
6′	6.44 (1H, dd, 8.0, 2.0)	121.6	7.47 (1H, dd, 8.0, 2.0)	122.2	6.76 (1H, dd, 8.0, 2.0)	121.5
1″		133.1		130.8		135.7
2″	6.55 (1H, d, 2.0)	112.8	6.85 (1H, d, 1.5)	114.0	6.77 (1H, d, 8.0)	113.7
3″		148.8		149.2		148.8
4″		145.7		146.1		146.4
5″	6.62 (1H, d, 8.0)	116.0	6.71 (1H, d, 8.0)	116.5	6.70 (1H, d, 1.8)	116.0
6″	6.44 (1H, dd, 8.0, 2.0)	121.5	6.72 (1H, dd, 8.0,1.5)	122.9	6.61 (1H, dd, 8.0, 1.8)	121.5
3′-OCH_3	3.74 (3H, s)	56.3	3.71 (3H, s)	56.2	3.78 (3H, s)	56.4
3″-OCH_3	3.73 (3H, s)	56.2	3.92 (3H, s)	56.5	3.76 (3H, s)	56.3

C-1′、C-1、C-3、C-4 相关, 提示双键位于 C-1、C-2 位。根据 ^{1}H-^{1}H COSY 谱中 H-6 与 H-7a、H-5、H-4a、H-4b 的相关信号, HMBC 谱中 H-5 和 C-1 相关, 证明存在 C_1-O-C_5 吡喃环。HMBC 谱中还出现 H-7a 与 C-1″、C-2″、C-6″、C-5 和 C-6 相关; H-2′, H-6′与 C-1、C-1′、C-3′、C-4′相关; 提示两组 ABX 偶合系统的苯环分别和 C-1 和 C-7 相连。由此确定了化合物 **2** 的平面结构。其相对构型是通过其偶合常数以及计算 NMR 确定的, 由 $J_{H\text{-}5/H\text{-}6}$ (2.8 Hz) 推测 C-5 和 C-6 两个邻位次甲基片段可能为赤式构型, 同时运用计算NMR的方法, 计算了 (5*S**,6*S**) 和 (5*S**,6*R**) 两种构型, 采用 R^2 分析以及 DP4+分析发现 (5*S**,6*S**) 显示出更高的概率 99.93%。因此, 化合物 **2** 被推断为 (5*α*, 6*α*)1, 5-epoxy-3-one-6-hydroxy-1, 7- (4-dihydroxy-3-methoxyphenyl)-heptane。

化合物 **3** 为白色固体, $[\alpha]_D^{20}$ +17.34 (*c* 0.01, MeOH), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 *m/z* 367.115 5 $[M+Na]^+$,

计算值为367.115 2, 推测分子式为$C_{19}H_{20}O_6$, 不饱和度为10。在^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 谱 (表1) 中, 有两组ABX偶合系统苯环氢信号 [δ_H 6.81 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 6.78 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5′), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-2″), 6.76 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6′), 6.70 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-5″), 6.61(1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6″)]。在^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 谱中, 除了12个芳碳信号之外, 还有2个亚甲基碳信号 [δ_C 68.1 (C-4), 27.7 (C-3)], 2个次甲基碳信号 [δ_C 51.4 (C-1), 45.1 (C-2)], 1个羰基碳信号 δ_C 181.3 (C-5) 以及2个甲氧基碳信号 [δ_C 56.4 (3′-OCH_3), 56.3 (3″-OCH_3)]。在^{1}H-^{1}H COSY谱中, H-3a、H-3b与H-2、H-4a、H-4b相关, H-2与H-1、H-3a、H-3b相关。HMBC谱 (图2) 中, H-1与C-1′、C-2′、C-6′、C-1″、C-2″、C-6″相关, 提示两个苯环连在C-1位; 根据H-4与C-3、C-2、C-5的HMBC相关信号, 推断出有一个五元内酯环 [δ_C 181.3 (C-5), 68.1 (C-4), 45.1 (C-2), 27.7 (C-3)], 再结合H-1与C-3、C-2、C-5的HMBC相关, 证明内酯环连在C-1位, 最终确定了化合物**3**的平面结构。通过与文献[13]中芳基丁内酯类化合物noreucol B的旋光值 ([α]$_D^{20}$ −21.0) 进行对比, 确定化合物**3**的绝对构型为2*S*。综上, 确定了化合物**3**的结构为 (2*S*) 1-(bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methyl)-dihydrofuran-5-(2*H*)one。

化合物**4**为白色固体, [α]$_D^{20}$ +8.70 (*c* 0.03, MeOH), 根据HR-ESI-MS显示的准分子离子峰 *m*/*z* 335.182 3 [M+Na]$^+$, 计算值为335.182 8, 推测分子式为$C_{17}H_{28}O_5$, 不饱和度为4。在^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 谱 (表2) 中, 芳香区有一个ABX偶合系统的苯环上3个氢质子信号 [δ_H 6.77 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2′), 6.68 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5′), 6.63 (1H, dd, J = 8.0, 1.5 Hz, H-6′)], 1个甲氧基氢信号 [δ_H 3.82 (3H, s, 3′-OCH_3)], 3个次甲基氢信号 [δ_H 3.80 (1H, m, H-3), 3.69 (1H, m, H-5), 3.35 (1H, m, H-6)], 6个亚甲基氢信号 [δ_H 2.71, 2.54 (each 1H, m, H-1), 1.74 (2H, m, H-2), 1.63 (2H, m, H-4), 1.53 (2H, m, H-7), 1.48 (2H, m, H-8), 1.43 (2H, m, H-9)] 和1个甲基氢信号 [δ_H 0.92 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-10)]。^{13}C NMR谱 (CD_3OD, 125 MHz) 数据 (表2) 共显示出17个碳信号, 包括苯环上6个碳信号 [δ_C 148.8 (C-3′), 145.4 (C-4′), 135.3 (C-1′), 121.8 (C-6′), 116.1 (C-5′), 113.2 (C-2′)], 1个甲氧基碳信号 δ_C 56.3 (3-OCH_3), 3个连氧次甲基碳信号 [δ_C 75.9 (C-6), 72.0 (C-5), 68.7 (C-3)], 6个亚甲基碳信号 [δ_C 41.7 (C-4), 41.5 (C-2), 33.6 (C-7), 32.7 (C-1), 29.3 (C-8), 23.8 (C-9)] 和1个末端甲基碳信号 δ_C 14.4 (C-10)。在^{1}H-^{1}H COSY谱中, H-2与H_2-1、H-3相关, H-4与H-3、H-5相关, H-6与H-5、H_2-7相关, H_2-8与H_2-7、H_2-9相关, H_3-10与H_2-9相关, 以上信号表明存在一个10碳链。通过HMBC相关分析 (图2), H-1与C-2、C-3、C-1′、C-2′、C-6′相关, H-2与C-1′、C-1、C-3相关, 表明3位有羟基取代, 且10碳链连在C-1位; H-5与C-4、C-3、C-6、C-7有HMBC相关, H-6与C-4、C-7、C-8也有HMBC相关, 由此确定了5-OH和6-OH的取代位置。综上确定化合物**4**的结构为1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-decane-3,5,6-triol。

化合物**5**为无色油状物, [α]$_D^{20}$ +10.04 (*c* 0.04, MeOH), HR-ESI-MS给出准分子离子峰 *m*/*z* 319.187 4 [M+Na]$^+$, 推测其分子式为$C_{17}H_{28}O_4$, 不饱和度为4。分

Table 2 ^{1}H (500 MHz) and ^{13}C (125 MHz) data for compounds **4**−**6** in CD_3OD (δ in ppm, J in Hz)

No.	**4**		**5**		**6**	
	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C
1	Ha: 2.71 (1H, m) Hb: 2.54 (1H, m)	32.7	2.70 (2H, m)	32.6	Ha: 2.70 (1H, m) Hb: 2.53 (1H, m)	32.7
2	1.74 (2H, m)	41.5	1.71 (2H, m)	40.7	1.72 (2H, m)	41.4
3	3.80 (1H, m)	68.7	3.52 (1H, m)	71.7	3.79 (1H, m)	68.7
4	1.63 (2H, m)	41.7	1.47 (2H, m)	38.5	1.50 (2H, m)	45.7
5	3.69 (1H, m)	72.0	1.43 (2H, m)	26.8	3.79 (1H, m)	69.2
6	3.35 (1H, m)	75.9	1.43 (2H, m)	26.8	1.45 (2H, m)	39.1
7	1.53 (2H, m)	33.6	1.47 (2H, m)	37.6	1.35 (2H, m)	27.0
8	1.48 (2H, m)	29.3	3.42 (1H, m)	73.8	1.35 (2H, m)	26.6
9	1.43 (2H, m)	23.8	1.43 (2H, m)	31.0	1.67 (2H, m)	33.6
10	0.92 (3H, t, 7.0)	14.4	0.92 (3H, t, 7.0)	10.3	3.55 (2H, t, 6.5)	62.9
1′		135.3		135.3		135.3
2′	6.77 (1H, d, 1.5)	113.2	6.76 (1H, d, 1.5)	113.2	6.77 (1H, d, 1.5)	113.2
3′		148.8		148.8		148.8
4′		145.4		145.4		145.5
5′	6.68 (1H, d, 8.0)	116.1	6.69 (1H, d, 8.0)	116.1	6.68 (1H, d, 8.0)	116.1
6′	6.63 (1H, d, 8.0, 1.5)	121.8	6.66 (1H, d, 8.0, 1.5)	121.8	6.63 (1H, d, 8.0, 1.5)	121.8
3′-OCH_3	3.82 (3H, s)	56.3	3.82 (3H, s)	56.3	3.82 (3H, s)	56.3

析 ^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 数据 (表 2), 芳香区有 3 个氢质子信号 [δ_H 6.77 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2′), 6.68 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5′), 6.63 (1H, dd, J = 8.0, 1.5 Hz, H-6′)], 提示有一个 ABX 偶合系统的苯环, 1 个甲氧基氢信号 [δ_H 3.82 (3H, s, 3′-OCH_3)], 2 个次甲基氢信号 [δ_H 3.52 (1H, m, H-3), 3.42 (1H, m H-8)], 7 个亚甲基氢信号 [δ_H 2.70 (2H, m, H-1), 1.71 (2H, m, H-2), 1.47 (4H, m, H-4, H-7), 1.43 (6H, m, H-5, H-6, H-9)] 和 1 个甲基氢信号 [δ_H 0.92 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-10)]。^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 谱数据共给出 17 个碳信号, 包括苯环上 6 个碳信号 [δ_C 148.8 (C-3′), 145.4 (C-4′), 135.3 (C-1′), 121.8 (C-6′), 116.1 (C-5′), 113.2 (C-2′)], 2 个连氧次甲基碳信号 [δ_C 73.8 (C-8), 71.7 (C-3)], 7 个亚甲基碳信号 [δ_C 40.7 (C-2), 38.5 (C-4), 37.6 (C-7), 32.6 (C-1), 26.8 (C-5, C-6), 31.0 (C-9)], 1 个末端甲基碳信号 [δ_C 10.3 (C-10)]。分析以上数据, 发现化合物 **5** 也是一种姜烯酚类化合物, 主要区别在于化合物 **5** 仅有 2 个醇羟基, 且有 1 个醇羟基的位置与化合物 **4** 不同。在 ^{1}H-^{1}H COSY 谱中, H-8 与 H_2-7、H_2-9; H-10 与 H_2-9 的相关; 结合 HMBC 谱 (图 2) 中, 末端甲基上的氢信号 (H-10) 与 C-9、C-8 有相关信号, 推断化合物 **5** 的羟基位于 C-8 位而不是 C-5 位和 C-6 位。综上, 确定了化合物 **5** 的结构为 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-decane-3,8-diol。

化合物 **6** 为无色油状物, $[\alpha]_D^{20}$ +6.80 (c 0.01, MeOH), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 335.182 1 $[M+Na]^+$, 计算值为 335.182 8, 推测其分子式为 $C_{17}H_{28}O_5$, 不饱和度为 4。分析 ^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 谱和 ^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 谱数据 (表 2), 发现化合物 **6** 与化合物 **4** 相似, 区别在于 6-OH 移至碳链末端 (C-10 位), 推断依据是末端甲基的消失以及羟甲基的出现, 同时在 HMBC 谱 (图 2) 中 H-10 与 C-8、C-9; H-9 与 C-10、C-8 有相关信号。由此确定化合物 **6** 的平面结构为 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-decane-3,5,10-triol。

实验部分

Bruker AM-500 MHz 核磁共振谱用超导核磁共振仪 (TMS 做内标, 德国 Bruker 公司); Triple TOF 6600 型高效液相色谱–高分辨质谱联用仪 (美国 AB SCIEX 公司); Thermo EVO300 紫外分光光度计和 Nicolet IS10 红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司); Rudolph AP-IV 型旋光仪 (美国 Rudolph 公司); LC-52 型半制备液相色谱仪 (中国赛谱锐思北京科技有限公司); 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; EYEL4 CA-1116A 型低温冷凝循环泵 (东京理化仪器有限公司); 原子型 1820C 型纯水机 (重庆摩尔水处理设备有限公司)。

MCI Gel CHP-20 柱色谱材料 (日本三菱化学公司); Sephadex LH-20 柱色谱材料 (瑞典 Parmacia Biotech 公司); 正相硅胶色谱填料 (青岛海洋化工厂); YMC ODS-A gel (12 nm S-50 μm) 和 YMC-Pack ODS-A 半制备柱 (250 mm × 20 mm; 10 μm; 日本 YMC 化学工业公司); 色谱纯及分析纯试剂 (天津四友精细化学品有限公司)。

干姜 (*Z.* Rhizoma) 购自安徽亳州, 产地为四川省宜宾市, 经河南中医药大学董诚明教授鉴定为姜科植物姜 *Z. offccinale* Rosc. 的干燥根茎, 保存于河南中医药大学中药化学提取分离实验室, 标本号: BS631005。

1 提取分离

将干燥的姜根茎 (50 kg) 用乙酸乙酯回流提取 3 次 (400 L/1.5 h), 提取后剩余的药渣再用 50% 乙醇回流提取 3 次 (100 L/2 h)。将 3 次 50% 乙醇提取液浓缩后, 将浓缩物上 Diaion HP-20 大孔吸附树脂, 用水、含水乙醇梯度洗脱并减压浓缩干燥得到 10%、30%、50%、70%、95% 乙醇 5 个部位。取 50% 部位浸膏 (80g) 用少量 50% 乙醇分散后上 Diaion HP-20 柱, 并用乙醇–水系统 (50∶50、60∶40、70∶30、80∶20、95∶5) 进行梯度洗脱, 得到 5 个部分 (Fr.A～Fr.E)。Fr.C (60.0 g) 上 MCI Gel CHP-20 柱, 依次用甲醇–水 (0∶100、30∶70、50∶50、70∶30、95∶5) 梯度洗脱, 得到 5 个部分 (Fr.C.1～Fr.C.5)。Fr.C.3 (25 g) 进一步通过 YMC ODS-A gel 柱, 以甲醇–水为洗脱剂, 分离得到 8 个组分 (Fr.C.3.1～Fr.C.3.8)。Fr.C.3.2 (3.0 g) 随后经过 Sephadex LH-20 柱, 依次用甲醇–水梯度洗脱, 得到 5 个部分 (Fr.C.3.2.1～Fr.C.3.2.5)。Fr.C.3.2.2 (55.0 mg) 经半制备高效液相 (甲醇–水, 56∶44, 流速 3 mL·min^{-1}) 得到化合物 **4** (t_R = 25.12 min, 2.7 mg)。Fr.C.3.2.3 (102.0 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇–水, 52∶48, 流速 3 mL·min^{-1}) 得到化合物 **5** (t_R = 28.07 min, 4.0 mg)。Fr.C.3.5 (4.5 g) 经过 Sephadex LH-20 柱层析, 依次用甲醇–水梯度洗脱, 得到 6 个部分 (Fr.C.3.5.1～Fr.C.3.5.6)。Fr.C.3.5.2 (98.0 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇–水, 42∶58, 流速 3 mL·min^{-1}) 得到化合物 **6** (t_R = 23.56 min, 1.4 mg) 和化合物 **3** (t_R = 18.15 min, 1.2 mg)。Fr.C.3.6 (3.4 g) 随后经过 Sephadex LH-20 柱, 依次用甲醇–水梯度洗脱, 得到 5 个部分 (Fr.C.3.6.1～Fr.C.3.6.5)。Fr.C.3.6.2 (332.0 mg) 经制备/半制备型高效液相色谱 (甲醇–水, 52∶48, 流速 7 和 3 mL·min^{-1}) 进行纯化, 得到化合物 **2** (t_R = 30.61 min, 2.7 mg)。Fr.C.4 (20 g) 进一步通过 ODS-A gel 柱层析, 以甲醇–水为洗脱剂, 分离得到 8 个组分 (Fr.C.4.1～Fr.C.4.8)。Fr.C.4.3 (3.0 g) 随后经过 Sephadex LH-20 柱, 依次用甲醇–水梯度洗脱, 得到

6个部分 (Fr.C.4.3.1～Fr.C.4.3.6)。Fr.C.4.3.2 (830.0 mg) 进一步通过制备/半制备型高效液相色谱 (流速: 7和3 mL·min^{-1}) 以甲醇−水 (66∶34) 进行纯化, 得到化合物**1** (t_R = 27.42 min, 4.6 mg)。

2 结构鉴定

化合物**1**为白色固体, $[\alpha]_D^{20}$ −14.62 (*c* 0.03, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ε) nm: 203 (4.93)、265 (4.22); IR (MeOH) ν_{max}: 3 342、2 932、1 711、1 642、1 599、1 515、1 452、1 419、1 367、1 332、1 273、1 237、1 154、1 124、1 032、798 cm^{-1}; HR-ESI-MS *m*/*z* 492.225 5 $[M+H]^+$ (计算值为$C_{26}H_{30}O_5N_5$, 492.224 1), ^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 数据见表1。

化合物**2**为浅黄色固体, $[\alpha]_D^{20}$ +127.57 (*c* 0.03, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ε) nm: 202 (4.60)、233 (4.04)、334 (4.06); IR (MeOH) ν_{max}: 3 362、2 924、1 572、1 511、1 430、1 378、1 341、1 252、1 203、1 126、1 031、906、801 cm^{-1}; HR-ESI-MS *m*/*z* 387.143 5 $[M+H]^+$ (计算值为$C_{21}H_{22}O_7Na$, 387.143 8), ^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 数据见表1。

化合物**3**为白色固体, $[\alpha]_D^{20}$ +17.34 (*c* 0.01, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ε) nm: 203 (4.59)、230 (3.88)、284 (3.62); IR (MeOH) ν_{max}: 3 421、2 931、2 849、1 755、1 680、1 601、1 513、1 452、1 430、1 376、1 266、1 204、1 128、1 026、941、861、805、753、722 cm^{-1}; HR-ESI-MS *m*/*z* 367.115 5 $[M+Na]^+$ (计算值为$C_{19}H_{20}O_6Na$, 367.115 2), ^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 数据见表1。

化合物**4**为白色固体, $[\alpha]_D^{20}$ +8.70 (*c* 0.03, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ε) nm: 203 (4.63)、230 (3.89)、282 (3.55); IR (MeOH) ν_{max}: 3 511、3 552、2 935、2 855、1 607、1 516、1 433、1 846、1 278、1 235、1 153、1 092、1 048、1 028、999、936、896、852、829、807、723、631、469、461、433 cm^{-1}; HR-ESI-MS *m*/*z* 335.182 3 $[M+Na]^+$ (计算值为$C_{17}H_{28}O_5Na$, 335.182 8), ^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 数据见表2。

化合物**5**为无色油状物, $[\alpha]_D^{20}$ +10.04 (*c* 0.04, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ε) nm: 202 (4.47)、230 (3.67)、282 (3.33); IR (MeOH) ν_{max}: 3 371、2 931、1 515、1 455、1 270、1 152、1 124、1 032、528、510、481、467、438 cm^{-1}; HR-ESI-MS *m*/*z* 319.187 4 $[M+Na]^+$ (计算值为$C_{17}H_{28}O_4Na$, 319.187 9), ^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 数据见表2。

化合物**6**为无色油状物, $[\alpha]_D^{20}$ +6.80 (*c* 0.01, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ε) nm: 202 (4.53)、230 (3.78)、282 (3.44); IR (MeOH) ν_{max}: 3 359、2 931、2 856、1 670、1 602、1 515、1 453、1 429、1 271、1 152、1 125、1 032、817 cm^{-1}; HR-ESI-MS *m*/*z* 335.182 1 $[M+Na]^+$ (计算值为$C_{17}H_{28}O_5Na$, 335.182 8), ^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) 数据见表2。

以上6个化合物在确定立体构型时, 发现化合物**1**～**3**因样品保存不当不幸遗失或分解导致结构改变, 未能测定ECD, 最终化合物**1**和**3**通过旋光度对比的方法确定了绝对构型, 而化合物**2**仅确定了相对构型未能进一步确定其绝对构型。化合物**3**～**6**受限于样品量无法做衍生化如Mosher反应, 其绝对构型也未能确定。

作者贡献: 赵文萱负责实验实施、数据处理和论文撰写; 司盈盈参与实验指导; 李晓坤负责论文数据整理; 王彦志负责实验设计及论文的定稿和修改。

利益冲突: 所有作者均声明无利益冲突。

References

[1] National Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典) [M]. Beijing: China Medical Science and Press, 2015: 13.

[2] Masuda Y, Kikuzaki H, Hisamoto M, et al. Antioxidant properties of gingerol related compounds from ginger [J]. Biofactors, 2004, 21: 293-296.

[3] Wang M, Qian HM, Su JD. Antipyretic and analgesic effects of rhizoma *Zingiberis* alcoholic extract and its *in-vitro* antibacterial actions [J]. Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol (中药新药与临床药理), 2003, 14: 299-301.

[4] Yang XJ, Wang JJ, Guo JJ, et al. Research progress of medicinal properties and efficacy, chemical composition and pharmacological activity of *Zingiberis* Rhizoma recens, *Zingiberis* Rhizoma and *Zingiberis* Rhizoma praeparatum [J]. Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol (中药新药与临床药理), 2024, 35: 595-605.

[5] Jiang SZ, Liao K. Effect of ginger alcohol extract on experimental gastric ulcer [J]. Chin J Ethnomed Ethnopharm (中国民族民间医药), 2010, 19: 79-80.

[6] Wang M, Qian HM, Su JD. Study on choleretic effect of Rhizoma Zingiberis in rats [J]. Northwest Pharm J (西北药学杂志), 1999, 14: 157-158.

[7] Chrubasik S, Pittler MH, Roufogalis BD. *Zingiberis* Rhizoma: A comprehensive review on the ginger effect and efficacy profiles [J]. Phytomedicine, 2005, 12: 684-701.

[8] Koo KL, Ammit AJ, Tran VH, et al. Gingerols and related analogues inhibit arachidonic acid-induced human platelet serotonin release and aggregation [J]. Thromb Res, 2001, 103: 387-397.

[9] Wang ZY. Study on Chemical Constituents of Dried *Zingiber offcinale* and *Alpinia oxyphylla* Miq (干姜和益智仁化学成分研究)[D]. Hefei: Anhui University, 2010.

[10] Li MQ, Hu XY, Wang YZ, et al. Qualitative analysis on chemical constituents from different polarity extracted fractions of the pulp

and peel of ginger rhizomes by ultra-high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2021, 35: e9029.

[11] Araya JJ, Zhang H, Jakobsche CE, et al. Identification of unprecedented purine-containing compounds, the zingerines, from ginger rhizomes (*Zingiber officinale* Roscoe) using a phase-trafficking approach [J]. Phytochemistry, 2011, 72: 935-941.

[12] Liang H, Zhao YM, Liu HF, et al. A new curcumin from *Salvia cavaleriei* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2022, 53: 5593-5599.

[13] Wang WH, Yan XT, Zhu WM, et al. Study on secondary metabolites of actinomycete strain *Nocardiopsis* sp. OUCMDZ-4937 isolated from mangrove mud sample [J]. Chin J Mar Drugs (中国海洋药物), 2025, 44: 55-59.