

48 575-576

舞花姜的化学成分

R282.7/

乔春峰 徐珞珊

沈月毛 郝小江

(中国药科大学药学研究室 南京 210038) (中国科学院昆明植物研究所植物化学研究室 昆明 650204)

关键词 舞花姜 木栓酮 cycloeucaenol
中图分类号 O629.9Cycloeucaenol
化学成分

舞花姜(*Globba racemosa* Smith)为姜科舞花姜属植物,产于我国南部、西南部等地。其根和果实在民间药用,有健胃、消炎的功能,用于治疗胃炎、消化不良、急慢性肾炎等^[1]。尚未见有关舞花姜属植物化学成分和药理活性的研究报道,为此我们对其地下部分的化学成分进行了研究。乙醇提取物的石油醚可溶部分经硅胶柱和葡聚糖凝胶柱层析分离得到五个化合物,经光谱鉴定为木栓酮(friedelin, 1), cycloeucaenol(2)、3-羟基-豆甾-5-烯-7-酮(3-hydroxy-stigmast-5-en-7-one, 3)、豆甾-5-烯-7-酮(stigmast-5-en-7-one, 4)和 β -谷甾醇(β -sitosterol, 6)。乙醇提取物的正丁醇可溶部分经硅胶柱层析分离得到一个化合物,经光谱法鉴定为半乳糖醇(galactitol, 5)。其中 1-5 是在姜科植物中首次发现。1 和 2 是两个不同类型的三萜化合物,同时也是在姜科植物中首次分得三萜类化合物。另据文献报道,木栓酮有抗炎的活性^[2]。

化合物 1 无色针晶, TLC 上遇硫酸加热显紫红色。¹³C NMR 显示 30 个碳信号, 推测为三萜类化合物。DEPT 光谱的 δ 212.92 季碳信号表明化合物中有一个羰基, 其余碳信号均在 δ 60 以下, 表明化合物中除一个羰基外, 再无其它氧取代和双键的存在。而且 ¹H NMR 光谱中的氢信号均在 δ 2.4 以下高场区, 也表明了这一点。经与文献^[3-5]数据对照, 1 与木栓酮的 MS、¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据一致, 因此推断 1 为木栓酮。在比较化合物 1 和文献^[5]中木栓酮的 ¹³C NMR 数据时, 发现二者一致, 但归属有些出入, 1 的 DEPT 光谱中 δ 31.80 和 δ 35.02 的两个甲基碳, 在文献中被归属为亚甲基碳, 而 δ 18.28 和 δ 22.30 的两个亚甲基碳, 在文献中被归属为甲基碳。¹³C NMR 光谱数据的完全指定有待 2D NMR 实验。

化合物 2 无色针晶, TLC 上遇硫酸加热显紫红色。¹³C NMR 显示 30 个碳信号, 推测为三萜类化合物。¹H NMR 光谱中显示位于高场的 δ 0.12 和 δ 0.36 的两组 d 峰, 且 J 值一致, 推测化合物中具有环丙结

构, 为环阿尔廷型三萜。经与文献^[6]cycloeucaenol 的数据对照, 2 与 cycloeucaenol 的 ¹³C NMR 光谱数据一致, 因此推断 2 为 cycloeucaenol。

化合物 3 无色片状结晶, TLC 上遇硫酸加热显紫红色。¹³C NMR 显示 29 个碳信号, 且与文献^[7]中 β -谷甾醇的数据有许多相似之处, 推测 3 为甾醇类化合物。与 β -谷甾醇的 ¹³C NMR 数据比较, 3 多了一个 δ 200.21 的季碳, 并且 δ 140.9 的季碳和 δ 121.8 的叔碳分别向低场位移到 δ 168.38 和 δ 126.36, 推测 3 中有一个与双键共扼的酮羰基。此外, 文献^[7]中 β -谷甾醇 8-位碳的化学位移值 δ 32.0 在 3 的 DEPT 光谱中向低场位移到 δ 45.96, 推测 3 中的酮羰基在碳 7-位, 双键在碳 5(6)-位。¹H NMR 光谱中显示 δ 5.78 的单峰, 也符合以上推测的结构。因此, 在与 β -谷甾醇光谱数据对照的基础上, 推断 3 为 3-羟基-豆甾-5-烯-7-酮。

化合物 4 无色针晶, TLC 上遇硫酸加热显紫红色。其 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 光谱均与化合物 3 很相似, 在 DEPT 光谱中比 3 少一个 δ 73.34 处的叔碳, 在 ¹H NMR 谱中比 3 少 δ 4.32 处的一组多重峰, 因此, 推测 4 比 3 少碳 3-位羟基。在与 3 光谱数据对照的基础上, 推断 4 为豆甾-5-烯-7-酮。

化合物 5 无色针晶。¹³C NMR 光谱只显示 δ 65-73 的 3 个碳信号, 而 MS 显示 183⁺的(M+1)峰, 推测 5 具有对称结构。¹H NMR 光谱显示 δ 5.1-5.4 的三组峰, 结合 DEPT 光谱中三个碳的 δ 值, 推测化合物中含有多个羟基, 可能为单糖或肌醇类化合物。经与文献^[8-9]中半乳糖醇的光谱数据对照, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据一致, 故推断 5 为半乳糖醇。

实验部分

舞花姜地下部分采于云南省景洪市勐龙镇, 阴干重 3.7kg, 粉碎后用工业乙醇渗漉提取, 回收乙醇

得浸膏 100g。石油醚、氯仿、正丁醇和甲醇溶剂分组后,石油醚可溶部分经硅胶柱反复层析和葡聚糖凝胶柱层析,得到化合物 1-4 和 6;正丁醇可溶部分经硅胶柱层析,得到化合物 5。

化合物 1 无色针晶, $C_{30}H_{50}O$, m.p.261-263 $^{\circ}C$, IR(KBr) $\nu_{cm^{-1}}$: 2972, 2928, 2870, 1716 (C=O), 1460, 1390. EI-MS(m/z): 426(M^{+}), 411, 341, 302, 287, 273, 259, 248, 232, 218, 205, 191, 179, 163, 149, 137, 123, 109, 95, 81, 69, 55. 1H NMR (CD_3Cl) δ : 1.15(3H, s, H28), 1.02(3H, s, H27), 0.98(3H, s, H26), 0.97(3H, s, H29), 0.92(3H, s, H30), 0.86(3H, d, J=6.96, H23), 0.84 (3H, s, H25), 0.70(3H, s, H24). ^{13}C NMR (CD_3Cl) δ : 212.92(C3), 59.60(C4), 58.30(C10), 53.17(C8), 42.91(C18), 42.16 (C5), 41.55(C2), 41.38(C1), 39.76(C14), 39.29(C19), 38.36(C13), 37.52(C9), 36.08 (C12), 35.69 (C6), 35.40 (C22), 35.02, 32.90, 32.50, 32.12, 31.80, 30.55, 30.05 (C17), 28.20(C20), 22.30, 20.27, 18.65, 18.28, 17.96, 14.68, 6.80.

化合物 2 无色针晶, $C_{30}H_{50}O$. EI-MS(m/z): 426(M^{+}), 408, 393, 383, 342, 328, 300, 288, 279, 259, 245, 233, 216, 203, 189, 175, 161, 149, 133, 121, 108, 95, 83, 69, 56. 1H NMR(CD_3Cl) δ : 4.68 (1H, s, H31), 4.63(1H, s, H31), 3.18(1H, m, H3), 0.36(1H, d, J=4.08, H19), 0.12(1H, d, J=4.12, H19). ^{13}C NMR(CD_3Cl) δ : 156.85(C24), 105.95(C31), 76.55(C3), 52.21(C17), 48.90 (C14), 46.79(C8), 45.36(C13), 44.60(C4), 43.34(C5),

36.11(C20), 35.33(C12), 35.07(C23), 34.81(C2), 33.82 (C25), 32.90(C15), 31.32(C23), 30.79(C1), 29.65(C10), 28.08(C7), 27.15(C16), 26.99(C19), 25.12(C11), 24.65 (C6), 23.55(C9), 21.97(C27), 21.85(C26), 19.11(C28), 18.33(C21), 17.72(C18), 6.80 (C29).

化合物 3 无色片状结晶, $C_{29}H_{48}O_2$. EI-MS (m/z): 428(M^{+}), 414, 399, 365, 357, 328, 314, 297, 287, 269, 261, 245, 227, 215, 199, 174, 161, 152, 139, 123, 109, 95, 81, 69, 55. 1H NMR(CD_3Cl) δ : 5.79(1H, s, H6), 4.32(1H, m, H3). ^{13}C NMR (CD_3Cl) δ : 200.21(C7), 168.38(C5), 126.36(C6), 73.34(C3), 45.96(C8).

化合物 4 无色针晶, $C_{29}H_{48}O$. EI-MS(m/z): 412(M^{+}), 398, 384, 370, 355, 342, 327, 314, 298, 289, 271, 257, 245, 229, 217, 202, 189, 175, 161, 147, 135, 124, 107, 95, 81, 69, 55. 1H NMR (CD_3Cl) δ : 5.69(1H, s, H6). ^{13}C NMR(CD_3Cl) δ : 200.00(C7), 172.00(C5), 123.75(C6), 45.9(C8).

化合物 5 无色针晶, $C_6H_{14}O_6$. EI-MS(m/z): 183(M^{+}), 146, 133, 121, 115, 103, 97, 91, 85, 73, 61. 1H NMR(CD_3OD) δ : 5.21(m, H1, H6), 5.26(m, H2, H5), 5.36(m, H3, H4). ^{13}C NMR(CD_3OD) δ : 73.19(C3, C4), 71.63(C2, C5), 65.16(C1, C6).

化合物 6 无色针晶, m.p.137-139 $^{\circ}C$. IR(KBr) $\nu_{cm^{-1}}$: 3420(OH), 2920, 2860, 1460, 1380, 1050.与 β -谷甾醇对照品混合熔点不下降,层析行为与 β -谷甾醇一致。

参 考 文 献

- [1] 云南省药材公司, "云南中药资源名录", 北京, 科学出版社, 1993, P660
- [2] 国家医药管理局中草药情报中心站, "植物药有效成分手册", 北京, 人民卫生出版社, 1986, P496
- [3] 丛浦珠, "质谱学在天然有机化学中的应用", 北京, 科学出版社, 1987, P698
- [4] 于德泉等, "分析化学手册. 第五分册", 北京, 化学工业出版社, 1993, P375
- [5] Leslie, A. A., Gunatilaka et al., *Organic Magnetic Resonance*, 1980, 14(5), 415
- [6] 于德泉等, "分析化学手册. 第五分册", 北京, 化学工业出版社, 1993, P712
- [7] Holland, H. L., et al., *Can. J. Chem.*, 1978, 56, 3121
- [8] *Sadtler Standard Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, 10331 M
- [9] *Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra*, 4018C

CHEMICAL CONSTITUENTS FROM GLOBBA RACEMOSA SMITH

Qiao Chun-Feng¹ Xu Luo-Shan¹ Shen Yue-Mao² Hao Xiao-Jiang²

(1 Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing, 210038)

(2 Department of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming, 650204)

ABSTRACT

Six Chemical Constituents were isolated from the underground parts of *Globba racemosa* Smith (Zingiberaceae) and identified as friedelin(1), cycloeucaleanol(2), 3-hydroxy-stigmast-5-en-7-one(3), stigmast-5-en-7-one(4), galactitol(5) and β -sitosterol(6) based on spectral data. 1-5 were isolated from the plants of Zingiberaceae family for the first time and triterpenoids were found in Zingiberaceae for the first time too.

Keywords *Globba racemosa* Smith, friedelin, cycloeucaleanol