

圆瓣姜花的化学成分研究*

高杰杰^{1,2}, 郝小江², 何红平^{2Δ}, 赵庆^{1Δ}

(1. 云南中医学院中药学院, 云南昆明 650500; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650201)

摘要:目的 对圆瓣姜花(*Hedychium forrestii* Diels.)的根茎部分进行化学成分研究。方法 对圆瓣姜花根茎的 95%乙醇提取物经乙酸乙酯萃取。乙酸乙酯萃取物经硅胶、十八烷基硅烷键合相(ODS)、葡聚糖醚凝胶 Sephadex LH-20 等色谱方法进行分离纯化,并运用 MS、NMR 等波谱方法鉴定化合物的结构。结果 从圆瓣姜花中分离鉴定了 5 个化合物,分别为 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone(I), 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone(II), 5-hydroxy-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-(4-hydroxy-phenyl)-3-heptanone (III), (5R)-5-hydroxy-1-(3,4-dihydroxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-heptanone(IV), stigmasterol(V)。结论 5 个化合物均为从该植物中首次分离得到。

关键词:姜科;圆瓣姜花;化学成分

中图分类号:R284.1 文献标志码:A 文章编号:1000-2723(2013)03-0028-03

圆瓣姜花(*Hedychium forrestii* Diels.)为姜科(Zingiberaceae)姜花属植物,广泛分布于我国的热带、亚热带地区^[1]。我们过去对圆瓣姜花的化学成分研究中曾得到一系列对多种肿瘤细胞具有体外细胞毒活性的化学成分,个别二萜成分的细胞毒活性还较强^[2-3]。小鼠体内抗肿瘤活性的筛选也表明,一些二萜成分能显著地抑制小鼠体内移植性肿瘤 H22 的生长,其中二萜成分滇姜花素 A 的抑制活性甚至比阳性对照环磷酰胺(抗肿瘤药物)略强一些^[4-5]。为了从圆瓣姜花中继续寻找抗肿瘤化学成分,我们继续对圆瓣姜花化学成分进行了深入的研究。现报道从圆瓣姜花中分离得到的 5 个化合物(I-V),它们分别为黄酮、二芳基庚烷和甾酮类型的化学成分。

1 实验仪器与材料

DRX-500 或 Avance III-600 核磁共振仪(测定 ¹H 和 ¹³C NMR-DEPT),以 TMS 作为内标;液相-离子阱色谱质谱联用仪 Bruker HCT/Esquire (测定 ESI-MS) Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司产品);硅胶和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂);反相材料 Lichroprep RP-18 gel(德国 Merck 公司);5% H₂SO₄

乙醇溶液(显色剂)。圆瓣姜花于 2011 年 5 月采自云南省富宁县,经中国科学院昆明植物所童绍全教授鉴定为姜科姜花属植物圆瓣姜花(*Hedychium forrestii* Diels.)。

2 提取与分离

圆瓣姜花根茎干品 14.0kg 粉碎,用 95%乙醇回流提取 3 次,浓缩所得的浸膏分别经乙酸乙酯萃取 3 次,减压浓缩得到 512g 浸膏。上述浸膏经硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯(1:0,40:1,20:1,10:1,5:1,2:1,1:2,0:1)梯度洗脱,得到 18 个馏分(Fr-A~R)。Fr-D 经过硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯(20:1)洗脱,得到 3 个馏分(Fr-D1~D3)。Fr-D1 再经石油醚-乙酸乙酯(10:1)重结晶,得到化合物 V(25.9 mg)。Fr-F 经过硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯(10:1)洗脱,得到 6 个馏分(Fr-F1~F6)。Fr-F2 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,丙酮洗脱,再经丙酮重结晶,得到化合物 I(15.8 mg)。Fr-F3 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,丙酮洗脱,再经丙酮重结晶,得到化合物 II(20.7 mg)。Fr-5 经十八烷基硅烷键合相(ODS)分离,甲醇-水(1:1,2:1,4:1)梯度洗脱,得到 III

* 基金项目:国家自然科学基金(NO 81060262),云南省中青年学术技术带头人后备人才项目(NO 2010CI047)

收稿日期:2013-04-24

作者简介:高杰杰(1986~),男,贵州福泉人,在读硕士研究生,主要从事植物化学成分及生物活性的研究。

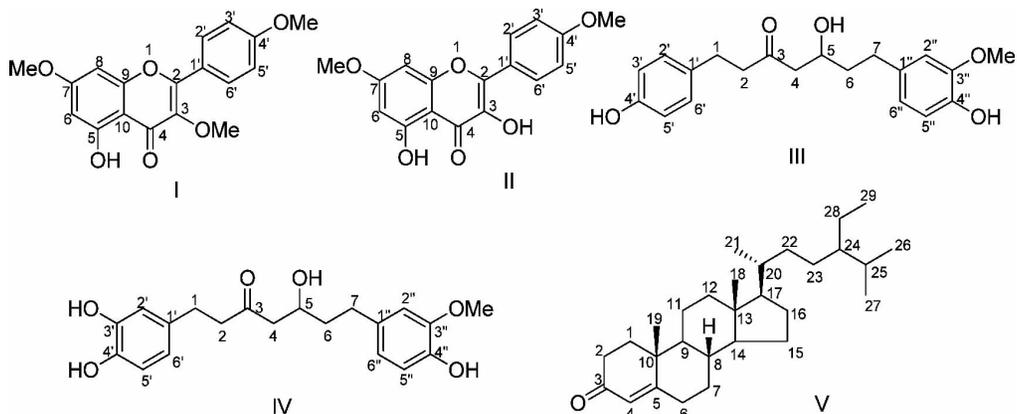
Δ通信作者:赵庆 E-mail: qingzhaokm2008@126.com;何红平 E-mail: hehongping@mail.kib.ac.cn

(10.7 mg), IV(9.5 mg)。

3 结构鉴定

分离得到的5个化合物经波谱测试分析,分别鉴定为5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone(I), 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone(II), 5-hy-

droxy-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-(4-hydroxy-phenyl)-3-heptanone(III), (5R)-5-hydroxy-1-(3,4-dihydroxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-heptanone(IV), stigmast-4-en-3-one(V)。其结构如下:



合物 I: 黄色粉末, ESI-MS m/z 329, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{18}H_{16}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H 3.86 (6H s, OCH_3), 3.89 (3H s, OCH_3), 6.32 (1H d, $J=2$ Hz), 6.42 (1H d, $J=2$ Hz), 7.01 (2H d, $J=9$ Hz), 12.65 (1H s, OH), ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 178.7 (C-4), 165.3 (C-7), 161.9 (C-9), 161.6 (C-4'), 156.7 (C-5), 155.9 (C-2), 138.8 (C-3), 130.1 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 114.0 (C-3'), 106.0 (C-10), 97.8 (C-6), 92.1 (C-8), 60.1 (3- OCH_3), 55.8 (7- OCH_3), 55.4 (4'- OCH_3)。以上数据与文献^[6-7]中化合物的数据一致, 因此确定该化合物为 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone。

化合物 II: 黄色粉末, ESI-MS m/z 315, 结合 NMR, 确定其分子式为 $C_{17}H_{14}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H 3.89 (6H s, OCH_3), 6.38 (1H d, $J=2$ Hz, H-6), 6.50 (1H d, $J=2$ Hz, H-8), 7.04 (2H d, $J=9$ Hz, H-2', 6'), 8.18 (2H d, $J=9$ Hz, H-3', 5'), 11.75 (1H s, 5-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 175.1 (C-4), 165.7 (C-7), 161.1 (C-4'), 160.8 (C-5), 156.8 (C-9), 145.7 (C-2), 135.6 (C-3), 129.4 (C-2', 6'), 123.1 (C-1'), 114.1 (C-3', 5'), 103.9 (C-10), 97.9 (C-6), 92.2 (C-8), 55.8 (7- OCH_3), 55.6 (4'- OCH_3)。该化合物的氢谱和碳谱数据与文献^[8]中报道的数据一致, 由此该化合物确定为 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone。

化合物 III: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z 345 结

合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{20}H_{24}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone) δ_H 2.82 (2H t, $J=7.3$ Hz, H-1), 2.70 (2H t, $J=7.3$ Hz, H-2), 7.01 (2H d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.73 (2H d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 3.86 (3H s, OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone) δ_C : 210.0 (C-3), 156.4 (C-4'), 148.1 (C-3''), 145.6 (C-4''), 133.8 (C-1''), 132.9 (C-1'), 130.1 (C-2', 6'), 121.4 (C-6''), 115.9 (C-3', 5'), 115.6 (C-5''), 112.6 (C-2''), 67.7 (C-5), 56.1 (OCH_3), 50.8 (C-4), 45.9 (C-2), 40.2 (C-6), 31.5 (C-7), 30.2 (C-1)。以上数据与文献^[9]报道的数据一致, 由此该化合物确定为 5-hydroxy-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-(4-hydroxy-phenyl)-3-heptanone。

化合物 IV: 黄色油状物, ESI-MS m/z 360, 结合 NMR, 确定其分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone) δ_H 6.80 (1H d, $J=1.8$ Hz, H-2''), 6.72 (1H d, H-5'), 6.70 (1H d, $J=7.8$ Hz, H-5''), 6.69 (1H d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.63 (1H dd, $J=1.8$ and 7.8 Hz, H-6''), 6.51 (1H dd, $J=1.8$ and 7.8 Hz, H-6'), 4.04 (1H m, H-5), 3.81 (3H m, OCH_3), 2.76 (4H m, H-1, 2), 2.60 (2H m, H-4); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 210.0 (C-3), 148.1 (C-3''), 145.5 (C-3'), 145.4 (C-4''), 134.5 (C-1'), 133.6 (C-1''), 121.5 (C-6''), 121.4 (C-6'), 116.2 (C-2'), 115.6 (C-5''), 115.6 (C-5'), 112.7 (C-2''), 67.7 (C-5), 56.1 (OCH_3), 50.8 (C-4), 45.9 (C-2), 40.2 (C-6), 32.1 (C-7), 31.6 (C-

1)。以上数据与文献^[10]报道化合物数据一致,由此确定该化合物为(5R)-5-hydroxy-1-(3,4-dihydroxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-heptanone。

化合物 V: 无色结晶,ESI-MS m/z 413, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{29}H_{48}O$ 。¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 5.72 (1H, s, H-4), 2.39~2.20 (4H, m, H-2, 6), 2.06~2.00 (3H, m, H-1, 12), 1.75~1.65 (2H, m, H-1, 24), 1.18 (3H, s, Me-19), 0.92 (3H, d, $J=6.5$ Hz, Me-21), 0.85 (3H, t, $J=6.7$ Hz, Me-29), 0.83 (3H, d, $J=6.5$ Hz, Me-26), 0.81 (3H, d, $J=6.8$ Hz, Me-27), 0.71 (3H, s, Me-18); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 199.8(C-3), 171.8(C-5), 123.7(C-4), 55.9(C-17), 55.8(C-14), 53.8(C-9), 45.8(C-25), 42.4(C-13), 39.6(C-12), 38.6(C-10), 36.1(C-20), 35.6(C-1), 35.6(C-8), 34.0(C-2), 33.8(C-22), 32.9(C-6), 32.0(C-7), 29.1(C-24), 28.2(C-15), 26.0(C-23), 24.2(C-16), 23.0(C-28), 21.0(C-11), 19.8(C-26), 19.0(C-27), 18.7(C-21), 17.3(C-19), 11.9(C-18, 29)。综上与文献^[11]中化合物的数据一致,因此确定该化合物为 stigmast-4-en-3-one。

4 结果与讨论

综上,我们从圆瓣姜花中总共分离得到 5 个化合物,均为从该植物中首次分离得到。其中 I, II 为黄酮, III, IV 为二芳基庚烷, V 为甾酮。实验结果丰富了圆瓣姜花中化合物的类型,这也为进一步深入地研究圆瓣姜花的药理活性成分奠定了基础。

参考文献

[1] 赵庆,叶晓雯,郝小江. 圆瓣姜花中的单萜类成分[J]. 云南

中医学院学报, 2004, 27(1): 35-36, 45.

[2] 赵庆,郝小江,陈耀祖. 圆瓣姜花的二萜化合物及其细胞毒活性研究[J]. 药学学报, 1995, 30(2): 119-122.

[3] Zhao Q, Qing C, Hao XJ, et al. Cytotoxicity of labdane-type diterpenoids from *Hedychium forrestii* [J]. Chem. Pharm. Bull. 2008, 56(2): 210-212.

[4] 赵庆,贺小琼,郝小江,等. 滇姜花二萜成分的抗肿瘤活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(3): 395-397.

[5] 赵声定,马莎,赵庆,等. 三个二萜成分的抗肿瘤活性研究[J]. 云南中医学院学报, 2010, 33(3): 33-34, 50.

[6] Dong H, Gou YL, Cao SG, et al. Eicosenones and methylated flavonols from *Amomum koenigii* [J]. Phytochemistry, 1999, 50(5): 899-902.

[7] Suthanot K, Sripanidkulchai B, Yenjai C, et al. Simultaneous identification and quantitation of 11 flavonoid constituents in *Kaempferia parviflora* by gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1143(1-2): 227-233.

[8] Silva T M S d, Carvalho Mario Geraldo de and Braz-Filho, Raimundo. Estudo espectroscópico em elucidación estructural de flavonoides de *Solanum jabrense* Agra & Nee e *S. paludosum* Moric[J]. Quím. Nova, 2009, 32(5): 10.

[9] Shin D, Kinoshita K, Koyama K, et al. Antiemetic Principles of *Alpinia officinarum* [J]. Journal of Natural Products, 2002, 65(9): 1315-1318.

[10] An N, Zou Z m, Tian Z, et al. Diarylheptanoids from the rhizomes of *Alpinia officinarum* and their anticancer activity[J]. Fitoterapia, 2008, 79(1): 27-31.

[11] Seca A M L, Silva A M S, Silvestre A J D, et al. Chemical composition of the light petroleum extract of *Hibiscus cannabinus* bark and core [J]. Phytochemical Analysis, 2000, 11(6): 345-350.

(编辑:迟越)

Studies on Chemical Constituents of the Rhizomes of *Hedychium forrestii* Diels.

GAO Jie-jie^{1,2}, HAO Xiao-jiang², HE Hong-ping², ZHAO Qing¹

(1. Faculty of Pharmacy, Yunnan University of TCM, Kunming Yunnan 650500)

(2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650201)

ABSTRACT: Objective To research the chemical constituents isolated from the rhizomes of *Hedychium forrestii* Diels. Methods The rhizomes of *H. forrestii* Diels. were extracted with 95% ethanol, which was suspended in water and then extracted with ethyl acetate. The ethyl acetate extract was extensively separated over chromatographic methods including silica gel octadecylsilane (ODS) and Sephadex LH-20. These compounds were elucidated by extensive spectroscopic analysis (MS, NMR, etc.). Results five compounds, [5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (I), 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (II), 5-hydroxy-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-(4-hydroxyphenyl)-3-heptanone (III), (5R)-5-hydroxy-1-(3,4-dihydroxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-heptanone (IV), stigmast-4-en-3-one (V).] were isolated and identified. Conclusion Five compounds were all isolated from *Hedychium forrestii* for the first time.

KEY WORDS: Zingiberaceae, *Hedychium forrestii* Diels., chemical constituents