

毛姜花的降二萜成分研究

赵庆¹, 郝小江², 邹澄^{3*}, 张荣平³, 胡建林³¹云南中医学院中药学院, 昆明 650200; ²中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204; ³昆明医学院药学院, 昆明 650031

摘要:从毛姜花 (*Hedychium villosum* Wall.) 中分离得到 3 个降二萜化合物, 通过波谱学方法分别鉴定为 14, 15, 16-trinorlabda-8 (17), 11-(*E*) dien-13-carboxylic acid (1), 13, 14, 15, 16-tetranorlabda-8 (17)-en-12-carboxylic acid (2), (*E*)-15, 16-dinorlabda-8 (17), 11-dien-13-one (3), 其中 1 为新化合物, 本文首次报道了化合物 2 的波谱数据。

关键词:毛姜花; 降二萜

中图分类号: Q946; R284.2

文献标识码: A

Norditerpenoids from *Hedychium villosum*ZHAO Qing¹, HAO Xiao-jiang², ZOU Cheng^{3*}, ZHANG Rong-ping³, HU Jian-lin³¹ Faculty of Pharmacy, Yunnan Traditional Chinese Medical College, Kunming 650200, China;² State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; ³ School of Pharmaceutical Sciences,

Kunming Medical University, Kunming 650031, China

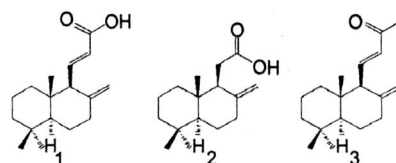
Abstract: Three norditerpenoids were isolated from *Hedychium villosum* Wall. and their structures were elucidated as 14, 15, 16-trinorlabda-8 (17), 11-(*E*) dien-13-carboxylic acid (1), 13, 14, 15, 16-tetranorlabda-8 (17)-en-12-carboxylic acid (2), (*E*)-15, 16-dinorlabda-8 (17), 11-dien-13-one (3) by spectral methods. 1 was a new compound, and we reported the spectra data of compound 2 for the first time.

Key words: *Hedychium villosum*; norditerpenoid

毛姜花 (*Hedychium villosum* Wall.) 为姜科姜花属植物, 主产于云南麻栗坡、西畴、绿春、西双版纳和贡山, 广东、广西也有分布, 尼泊尔、缅甸和越南也有^[1]。生长于海拔 800~3400 米的林缘和林中。花期 3~4 月, 果期 6~7 月。毛姜花根茎有祛风止咳的功效^[1]。潘远江等人曾从毛姜花中分离得到两个二萜成分^[2]。

我们曾对毛姜花的同属植物滇姜花和园瓣姜花进行了研究^[3-5], 分离得到一系列二萜、倍半萜成分, 其中部分二萜成分对 KB 细胞具有显著的细胞毒活性。在本文中, 我们对采于西双版纳的毛姜花根茎进行了研究, 分离鉴定了 3 个降二萜成分: 14, 15, 16-trinorlabda-8 (17), 11-(*E*) dien-13-carboxylic acid

(1), 13, 14, 15, 16-tetranorlabda-8 (17)-en-12-carboxylic acid (2), (*E*)-15, 16-dinorlabda-8 (17), 11-dien-13-one (3)。其中化合物 1 为新化合物, 本文首次报道了化合物 2 的波谱数据。



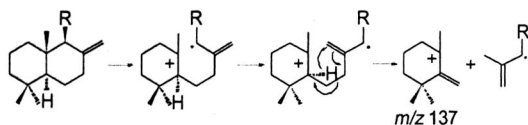
化合物 1, 无色油状; HRMS (m/z 263.2006 [$M+1$]⁺, calcd 263.2011) 给出分子式 $C_{17}H_{26}O_2$ 。不饱和度为 5。EIMS m/z 137 表明该成分为 A、B 环无含氧取代的 labdane 型降二萜; 此外, 该成分 A、B 环部分的 ¹³C DEPT 数据与已知化合物 coronarin E^[3] 类似, 这也支持了上述结论。IR 中观察到在 3500~2500 cm^{-1} 出现宽阔的吸收带, 表明该成分为羧酸。此外, 该成分在中性氧化铝薄层板上不能被展开, 这也间接印证该成分为羧酸。IR 中的 1697 cm^{-1} 的吸

收稿日期: 2008-08-18 接受日期: 2008-10-06

基金项目: 云南省应用基础研究计划面上项目 (2006C0045); 云南省科技计划项目 (2007C0046R); 云南中医学院科学研究基金重点项目

* 通讯作者 Tel: 86-871-5338824; E-mail: zouchengkm@126.com

收带表明羧基应与烯键共轭。 ^1H NMR表明有一个环外烯键 δ 4.76 (1H, d, $J = 1.4$ Hz), 4.40 (1H, d, $J = 1.4$ Hz) 和一个反式烯键 δ 7.13 (1H, dd, $J = 10.5, 15.5$ Hz), 5.80 (1H, d, $J = 15.5$ Hz) 存在, 反式烯键应与羧基共轭。综上所述, 分子中的 C-9 位侧链包含了一个反式烯键及与该烯键共轭的羧基。EIMS 的特征峰 m/z 137 产生过程见下图:



化合物 2, 无色油状; 根据 EIMS 和 FABMS 可知其分子量应为 250。EIMS m/z 137 亦表明该成分为 A、B 环无含氧取代的 labdane 型降二萜。 ^{13}C NMR 表明化合物 2 的 A、B 环部分结构与化合物 1 完全一致。 ^{13}C NMR 给出 16 个碳原子, 结合 EIMS 可推出其分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$, 不饱和度为 4。 ^{13}C NMR 还表明有羧基的存在 (δ (179.6, s)。综上所述, 化合物的结构应为如前所示。已有文献^[6]对该成分的甲酯作了报道: 将植物 *Aristeguetia buddleaeformis* 提取物中的酸性混合物先进行甲酯化, 再予以分离, 得到甲酯衍生物。但目前尚未见到有关该成分的分离或合成的报道。

化合物 3 的波谱数据与文献^[7]报导的 (*E*)-15, 16-dinorlabda-8(17), 11-dien-13-one 一致, 故推定其结构。

1 仪器与材料

Horiba Sepa-300 型自动旋光仪; Perkin-Elmer 577 型分光光度计; VG Auto-Spec 3000 质谱仪; Bruker DRX500 型核磁共振仪; 硅胶 G、硅胶 H、200~300 目硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

毛姜花根茎样品于 2000 年采于云南省西双版纳, 植物标本由中科院昆明植物研究所童绍全研究员鉴定为 *Hedygium villosum* Wall, 保存于中国科学院昆明植物研究所植物化学实验室。

2 提取与分离

取毛姜花根茎样品 8.0 kg 用 95% 乙醇回流提取三次。乙醇提取物用氯仿、正丁醇分别提取三次。氯仿提取部分 330 g, 取 300 g 经硅胶柱层析分离, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得到八个流分 (Fr 1 ~

8)。流分 Fr 4 再经硅胶柱层析分离, 得到五个流分 (Fr 4-1 ~ Fr 4-5)。Fr 4-2 经氧化铝柱层析分离, 石油醚-乙酸乙酯 (20/1) 洗脱, 再经丙酮重结晶, 得化合物 3 (45 mg)。Fr 4-3 经 Sephadex LH-20 分离, 丙酮洗脱, 得到化合物 2 (20 mg)。Fr 4-4 经硅胶柱层析分离, 氯仿-乙酸乙酯 (10/1) 洗脱; 硅胶 (含 1% NaH_2PO_4) 柱层析分离, 石油醚-乙酸乙酯 (10/1) 洗脱, 得到化合物 1 (23 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色油状; $[\alpha]_{\text{D}}^{26.4} + 0.01^\circ$ (0.285, CHCl_3); $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3079, 2926, 1697; EIMS m/z (%): 262 $[\text{M}]^+$ (21), 247 (21), 177 (39), 137 (100), 123 (47), 95 (53), 81 (62); HRMS (+ TOF MS) m/z 263.2006 $[\text{M} + 1]^+$, (calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2$, 263.2011); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.99 (1H, m, H-1 α), 1.45 (1H, m, H-1 β), 1.40 (1H, m, H-2 α), 1.51 (1H, m, H-2 β), 1.18 (1H, m, H-3 α), 1.40 (1H, m, H-3 β), 1.11 (1H, dd, $J = 3, 13$ Hz, H-5), 1.70 (1H, m, H-6 α), 1.39 (1H, m, H-6 β), 2.08 (1H, m, H-7 α), 2.45 (1H, m, H-7 β), 2.48 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-9), 7.13 (1H, dd, $J = 10.5, 15.5$ Hz, H-11), 5.80 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-12), 4.76 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-17a), 4.40 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-17b), 0.87 (6H, s, H-19, H-20), 0.82 (3H, s, H-18); ^{13}C NMR 见表 1。

化合物 2 无色油状; EIMS m/z (%): 250 $[\text{M}]^+$ (13), 235 (36), 137 (82), 123 (57), 109 (61), 95 (65), 81 (67), 69 (100); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.73 (1H, s, H-17a), 4.49 (1H, s, H-17b), 0.82 (3H, s, H-20), 0.77 (3H, s, H-19), 0.65 (3H, s, H-18); FABMS m/z (%): 251 $[\text{M} + 1]^+$ (90), 69 (100); ^{13}C NMR 见表 1。

化合物 3 无色针晶; EIMS m/z (%): 260 $[\text{M}]^+$ (84), 245 (30), 217 (31), 149 (79), 137 (100), 121 (98), 109 (80), 81 (96), 69 (66), 55 (48); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.83 (1H, dd, $J = 10.3, 15.8$ Hz, H-11), 6.03 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-12), 4.75 (1H, s, H-17a), 4.37 (1H, s, H-17b), 2.24 (3H, s, H-14), 0.86 (3H, s, H-20), 0.81 (6H, s, H-18, H-19); ^{13}C NMR 见表 1。

表 1 化合物 1~3 的 ^{13}C NMR 数据 (125 MHz, CDCl_3 , δ_{ppm})Table 1 ^{13}C NMR spectral data of 1-3 (125 MHz, CDCl_3 , δ_{ppm})

C	1	2	3	C	1	2	3
1	40.8	38.9	40.8	11	150.5	30.6	146.6
2	19.0	19.2	18.9	12	123.2	179.6	133.5
3	42.1	41.9	42.0	13	171.2		198.0
4	33.5	33.4	33.5	14			27.1
5	54.5	55.0	54.4	15			
6	23.2	23.9	23.2	16			
7	36.6	37.4	36.6	17	108.8	106.4	108.6
8	148.2	148.7	148.5	18	33.5	33.5	33.5
9	60.6	52.3	60.7	19	21.9	21.6	21.9
10	39.3	38.8	39.3	20	15.0	14.5	15.1

致谢: 特别感谢中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室分析测试中心的梁惠玲代测所有质谱, 何以能代测所有核磁共振谱。

参考文献

- 1 Editorial Committee of Flora of China, CAS (中国科学院中国植物志编辑委员会), Flora of China (中国植物志). Beijing: Science Press, 1974, 16: 26
- 2 Xiao P (肖鹏), Sun CR (孙翠荣), Zahid M, *et al* New diterpene from *Hedychium villosum*. *Fitoterapia*, 2001, 72: 837-838
- 3 Zhao Q (赵庆), Hao XJ (郝小江), Chen YZ (陈耀祖), *et al* Studies on diterpenoid constituents of *Hedychium yunnanense* *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1995, 16: 64-68
- 4 Zhao Q (赵庆), Hao XJ (郝小江), Chen YZ (陈耀祖), *et al* Sesquiterpenoids from *Hedychium yunnanense* *Acta Bot Yun* (云南植物研究), 1995, 17: 201-203
- 5 Zhao Q (赵庆), Hao XJ (郝小江), Chen YZ (陈耀祖), *et al* Studies on diterpenoids from *Hedychium forrestii* and their antitumor activity. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1995, 30: 119-122
- 6 Zdero C, Bohlmann F, King RM. Diterpenes and norditerpenes from the *Aristeguetia* group. *Phytochemistry*, 1991, 30: 2991-3000
- 7 Weyerstahl P, Schwieger R, Schwöpe I, *et al* Synthesis of some naturally occurring drimane and dinorlabdane derivatives *Liebigs Ann*, 1995, 1389-1392