

文章编号: 1001-6880(2008)05-0761-04

# 滇姜花中的两个新成分

赵 庆<sup>1</sup>, 郝小江<sup>2</sup>, 邹 澄<sup>3\*</sup>, 张荣平<sup>3</sup>, 胡建林<sup>3</sup>, 杨丽川<sup>3</sup><sup>1</sup>云南中医学院中药学院, 昆明 650200; <sup>2</sup>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; <sup>3</sup>昆明医学院药学院, 昆明 650031

**摘要:** 从滇姜花 (*Hedychium yunnanense* Gagnep.) 中分离得到 4 个化合物, 通过波谱学方法分别鉴定为 *cis*-hedychenone (1)、isoheptanol-2-O-(1→6)- $\beta$ -D-apiofuranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (2)、果糖 (3) 和蔗糖 (4), 其中 1 和 2 为新化合物。

**关键词:** 滇姜花; 顺式姜花酮; 异庚醇二糖苷

中图分类号: Q946 R284.2

文献标识码: A

## Two New Constituents of *Hedychium yunnanense*

ZHAO Q ing<sup>1</sup>, HAO X iao- jian g<sup>2</sup>, ZOU Cheng<sup>3\*</sup>, ZHANG Rong-ping<sup>3</sup>, HU Jian- lin<sup>3</sup>, YANG Li-chuan<sup>3</sup><sup>1</sup>Faculty of Pharmacy, Yunnan Traditional Chinese Medical College, Kunming 650200, China; <sup>2</sup>State Key Laboratory

of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences

Kunming 650204, China; <sup>3</sup>School of Pharmaceutical Sciences, Kunming Medical University, Kunming 650031, China

**Abstract** Four constituents were isolated from *Hedychium yunnanense* Gagnep. and their structures were elucidated as *cis*-hedychenone (1), isoheptanol-2-O-(1→6)- $\beta$ -D-apiofuranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (2), fructose (3) and sucrose (4) by spectral methods. 1 and 2 were new compounds.

**Key words** *Hedychium yunnanense*; *cis*-hedychenone; isoheptanol-2-O-(1→6)- $\beta$ -D-apiofuranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside

滇姜花 (*Hedychium yunnanense* Gagnep.) 为姜科姜花属植物, 主产于云南昆明、禄春、孟连, 四川、广西也有分布。生长于海拔 1700~2200 m 的山坡林下。花期 8~9 月, 果期 10~11 月<sup>[1]</sup>。我们曾对滇姜花根茎的化学成分作过研究, 分离得到了 11 个化学成分 (包括五个二萜和五个倍半萜)<sup>[2,3]</sup>; 并对部分二萜成分进行了对 KB 细胞的细胞毒活性筛选, 部分二萜成分对 KB 细胞具有显著的细胞毒活性<sup>[4]</sup>。

为进一步研究滇姜花的化学成分, 我们又从采集于昆明市西山区、官渡区的滇姜花 (*H. yunnanense*) 根茎中新分离鉴定了 4 个化合物 (不包括我们过去分离到的 11 个化学成分), 分别是: *cis*-hedychenone (1)、二糖苷 isoheptanol-2-O-(1→6)- $\beta$ -D-apiofuranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (2)、果糖 (3)、蔗糖 (4), 其中 1 和 2 为新化合物。

收稿日期: 2008-07-03 接受日期: 2008-07-28

基金项目: 云南省应用基础研究计划面上项目 (2006C004M); 云南省科技计划项目 (2007C0046R)

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

## 1 仪器和材料

XRC-1 显微熔点仪 (四川大学生产), 温度计未经校正, 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 AM-400 型和 Bruker DRX 500 型核磁共振仪。硅胶 G H, 200~300 目硅胶 (青岛海洋化工厂)。

## 2 提取与分离

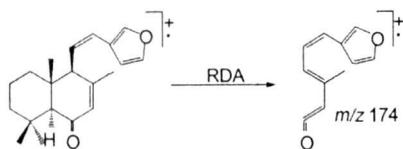
滇姜花根茎样品采于云南省昆明市, 植物标本由中国科学院昆明植物研究所童绍全研究员鉴定为 *Hedychium yunnanense* Gagnep., 保存于中国科学院昆明植物研究所植物化学实验室。

取滇姜花根茎样品 14 kg 用 95% 乙醇回流提取三次。乙醇提取物依次用石油醚提取三次, 乙酸乙酯提取一次, 正丁醇提取三次。石油醚提取部分共 805 g 取其中 200 g 经硅胶柱层析、石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 收集石油醚-乙酸乙酯 (40:1~20:1) 洗脱部分, 再经葡聚糖凝胶 LH-20 柱层析、甲醇洗脱, 含 0.1% AgNO<sub>3</sub> 的硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯 (5:1) 洗脱, 氧化铝柱层析、石油醚-乙酸乙酯 (40:1) 洗脱,

得到化合物 1(44 mg)。正丁醇提取部分约 62 g 取其中 30 g 经硅胶柱层析分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到六个部分 (Fr 1~6)。Fr 4 经 RP-18 柱层析、甲醇-水 (2:1~1:1) 洗脱, Sephadex LH-20 柱层析、甲醇洗脱, 得到 2(11 mg)。Fr 6 经硅胶柱层析, 得到两个部分 Fr 6-1 与 Fr 6-2。上述两个部分分别经 RP-18 柱层析分离、水洗脱, 分别得到 3(795 mg) 与 4(2.6 g)。

### 3 结构鉴定

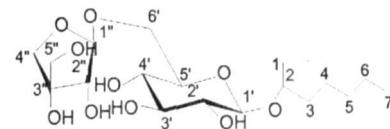
**cis-Hedychenone (1)** 无色油状物; HRMS  $m/z$  299 2006 [M + 1]<sup>+</sup>, calcd 299 2011) 给出分子式为  $C_{20}H_{26}O_2$ 。化合物 1 在薄层色谱上对 Ehrlich 试剂显红色, 示有呋喃环存在。 $\text{R}(\text{892 cm}^{-1})$  与  $^1\text{H}$  NMR 的  $\delta$  7.45(1H, s), 7.41(1H, s), 6.47(1H, s) 也印证了呋喃环的存在。 $\text{R}(1668 \text{ cm}^{-1})$  与  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$ (199.6 s) 都表明了有  $\alpha, \beta$  不饱和酮存在。其 A、B 环部分的  $^{13}\text{C}$  NMR 的与 hedychenone<sup>[2]</sup> 的较为符合, 表明它与 hedychenone 的 A、B 环部分的构型、取代基一致。 $^1\text{H}$  NMR 中的 H-11 与 H-12 的偶合常数为 11.0 Hz, 表明  $\Delta^{11(12)}$  为顺式烯键。此外, ROESY 显示 H-9 与 H-14, H-16 有相关; H-11 与 H-12 有相关。这都表明  $\Delta^{11(12)}$  为顺式烯键。化合物 1 鉴定为 cis-hedychenone。EMS 的基峰 ( $m/z$  174) 是由 Retro-Dielks-Alder 裂解产生。



**cis-Hedychenone (1)**  $[\alpha]_{D}^{21} 8 + 6.25 (c 0.160 \text{ CHCl}_3)$ ; EIMS  $m/z$  (%): 298 [M]<sup>+</sup> (54), 283(10), 174(100), 146(63), 145(53), 131(45), 109(34); HRMS  $m/z$  299 2006 (calcd for  $C_{20}H_{27}O_2$ , 299 2011); IR  $\nu_{max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$ : 2927, 1668, 1503, 872, 1435, 1379, 1341, 1229, 1165, 1027, 818, 796, 599;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.07(1H, m, H-1 $\alpha$ ), 1.79(1H, m, H-1 $\beta$ ), 1.49(1H, m, H-2 $\alpha$ ), 1.60(1H, m, H-2 $\beta$ ), 1.32(1H, m, H-3 $\alpha$ ), 1.36(1H, m, H-3 $\beta$ ), 2.06(1H, s, H-5), 5.87(1H, br, s, H-7), 3.54(1H, d,  $J = 11.0 \text{ Hz}$ , H-9), 7.45(1H, s, H-16), 7.41(1H, br, s, H-15), 6.47(1H, s, H-14), 6.44(1H, d,  $J = 11.7 \text{ Hz}$ , H-12), 5.46(1H, dd,  $J = 11.7, 11.0 \text{ Hz}$ , H-11), 1.79

(3H, br, s, H-17), 1.15(3H, s, H-20), 1.13(3H, s, H-19), 0.95(3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  39.3(t C-1), 17.9(t C-2), 43.0(t C-3), 32.3(s C-4), 63.6(d C-5), 199.6(s C-6), 128.3(d C-7), 157.0(s C-8), 55.2(d C-9), 43.1(s C-10), 123.1(d C-11), 127.8(d C-12), 121.7(s C-13), 110.6(d C-14), 141.0(d C-15), 143.0(d C-16), 22.5(q C-17), 33.4(q C-18), 21.6(q C-19), 14.7(q C-20)。

**Isoheptano $\beta$ -D-O-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-apofuranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (2)** 无色油状物, 由 negative HRFABMS ( $m/z$  409 2075 [M-1]<sup>-</sup>, calcd 409 2073) 可知其分子式为  $C_{18}H_{34}O_{10}$ 。分子的不饱和度为 2。R 显示分子中不存在烯键和羰基, 故分子中应有两个环。 $^{13}\text{C}$  NMR 示有六个不含氧取代的碳原子, 包括 4 个  $\text{CH}_2$  与 2 个  $\text{CH}_3$ , 因此分子中可能有脂肪链存在。 $^{13}\text{C}$  NMR 示有十二个含氧取代的碳原子, 包括 3 个  $\text{CH}_2$ , 8 个  $\text{CH}$  和 1 个季碳; 其中的两个  $\text{CH}$  碳  $\delta$  111.2(d) 与 104.4(d) 应为缩醛 (或半缩醛) 碳。因此初步推测分子中有糖基存在。从碳谱上也可大致辨析出  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖的信号<sup>[3]</sup>。根据  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY、HMQC 与 HMBC, 可将  $^1\text{H}$  与  $^{13}\text{C}$  信号分为三组。



#### 3.1 脂肪链结构单元碳谱与氢谱数据

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  22.4(C-1), 76.6(C-2), 37.3(C-3), 25.3(C-4), 32.3(C-5), 22.9(C-6), 14.3(C-7)。 $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  1.38(3H, d,  $J = 6.3 \text{ Hz}$ , H-1), 3.99(1H, m, H-2), 1.66(1H, m, H-3a), 1.43(2H, m, H-3b and H-4b), 1.34(1H, m, H-4a), 1.14(4H, m, H-5 and H-6), 0.77(3H, t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , H-7)。 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 显示有 H-2 与 H-3a 的相关, 及 H-2 与 H-1 的相关。H-1(甲基氢)被 H-2 偶合裂分为双峰。H-7(甲基氢)被邻位碳上的氢偶合, 成为三重峰。HMBC 显示 H-2 与 C-3, C-4 的相关; H-7 与 C-6, C-5 的相关。这些都说明应存在 2-庚醇结构单元。

#### 3.2 六碳糖结构单元碳谱与氢谱数据

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  104.4(C-1'), 75.4(C-2'), 77.0(C-3'), 72.0(C-4'), 78.6(C-5'), 69.1(C-6')。 $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  4.85(1H, d,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , H-1'), 3.96(1H, m, H-2'), 4.07(1H, dd,  $J = 9.6, 6.6 \text{ Hz}$ , H-3'), 4.02

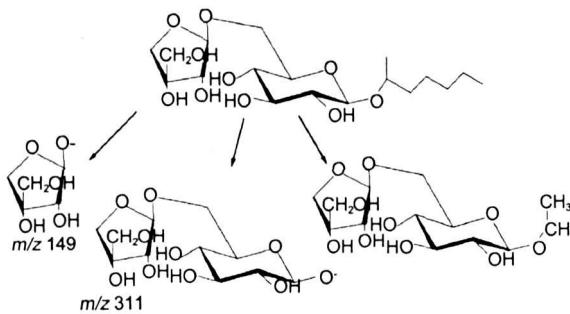
( $1\text{H}$ , m, H-4'), 4.20 ( $1\text{H}$ , m, H-5'), 4.71 ( $1\text{H}$ , dd,  $J = 11.1, 1.6 \text{ Hz}$ ), 4.18 ( $1\text{H}$ , m, H-6'a), 4.18 ( $1\text{H}$ , m, H-6'b)。 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 显示有 H-5' 与 H-6'a, H-1' 与 H-2', H-4' 与 H-5' 的相关信息。HMBC 显示了 C-1' 与 H-3', H-2', C-6' 与 H-1', H-4' 相关, C-4' 与 H-6'a, H-6'b, H-5' 相关, C-3' 与 H-4' 相关。将六碳糖单元碳谱数据与文献<sup>[5]</sup> 中的  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甲苷的数据比较可知, 分子中存在  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖单元。此外, HMBC 中的 C-1' 与 H-2 相关, H-1' 与 C-2 相关。表明葡萄糖的 C-1' 位与苷元 2 庚醇以苷键的形式连接。

### 3.3 五碳糖单元碳谱与氢谱数据

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  111.2 (C-1''), 77.9 (C-2''), 80.6 (C-3''), 75.1 (C-4''), 65.7 (C-5'')。 $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  5.79 ( $1\text{H}$ , d,  $J = 2.4 \text{ Hz}$ ), 4.75 ( $1\text{H}$ , d,  $J = 2.4 \text{ Hz}$ ), 4.58 ( $1\text{H}$ , d,  $J = 9.3 \text{ Hz}$ ), 4.35 ( $1\text{H}$ , d,  $J = 9.3 \text{ Hz}$ ), 4.16 ( $2\text{H}$ , br s, H-5')。 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 显示有 H-1'' 与 H-2'', H-4''a 与 H-4''b 的相关。HMBC 显示了 C-1'' 与 H-6'a, H-4''a, H-4''b, H-6'b 相关, H-1'' 与 C-6', C-4'', C-3'' 相关, C-3'' 与 H-1', H-4''a, H-4''b, H-5'' 相关, C-5'' 与 H-2'', H-4''a, H-4''b 相关, C-6' 与 H-1'' 相关。由上述结果可推导出五碳糖的平面结构。将五碳糖单元的碳谱数据与文献<sup>[6]</sup> 中的芹菜糖 (apiose) 比较可知, 分子中存在  $\beta$ -D-呋喃芹菜糖单元。由于在 HMBC 图谱中有 C6' 与 H1' 的相关, 及 C1' 与 H6'a, H6'b 的相关, 表明芹菜糖的 C1'' 位与葡萄糖的 C6' 以苷键相连。因此, 化合物 2 鉴定为 isoheptanol-2-O-( $1\rightarrow 6$ )- $\beta$ -D-apiofuranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside。

Negative FABMS 中的碎片离子  $m/z$  149, 311,

339 由如下裂解过程产生:



**化合物 2** Colorless oil [ $\alpha_D^{26}$  -50 21° (c 0.405 acetone); negative FABMS: 409 [M-1]<sup>-</sup> (100), 339 (22), 325 (44), 311 (20), 188 (8), 149 (3); negative HRFAIMS  $m/z$  409, 2075 (calcd. for  $C_{18}H_{33}O_{10}$ , 409, 2073);  $R_t^{KBr}$  cm<sup>-1</sup>: 3419, 2930, 2873

1379, 1055。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$  1.38 (3H, d,  $J = 6.3 \text{ Hz}$ ), 3.99 (1H, m, H-2), 1.66 (1H, m, H-3a), 1.43 (2H, m, H-3b and H-4b), 1.34 (1H, m, H-4a), 1.14 (4H, m, H-5 and H-6), 0.77 (3H, t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ ), 4.85 (1H, d,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ ), 3.96 (1H, m, H-2'), 4.07 (1H, ddd,  $J = 1.6, 6.6, 9.6 \text{ Hz}$ ), 4.02 (1H, m, H-4'), 4.20 (1H, m, H-5'), 4.71 (1H, dd,  $J = 1.6, 11.1 \text{ Hz}$ ), 4.18 (1H, m, H-6'), 5.79 (1H, d,  $J = 2.4 \text{ Hz}$ ), 4.75 (1H, d,  $J = 2.4 \text{ Hz}$ ), 4.58 (1H, d,  $J = 9.3 \text{ Hz}$ ), 4.35 (1H, d,  $J = 9.3 \text{ Hz}$ ), 4.16 (2H, br s, H-5');  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $C_5D_5N$ ): 22.4 (C-1), 76.6 (C-2), 37.3 (C-3), 25.3 (C-4), 32.3 (C-5), 22.9 (C-6), 14.3 (C-7), 104.4 (C-1'), 75.4 (C-2'), 77.0 (C-3'), 72.0 (C-4'), 78.6 (C-5'), 69.1 (C-6'), 111.2 (C-1''), 77.9 (C-2''), 80.6 (C-3''), 75.1 (C-4''), 65.7 (C-5'').

**果糖 (3)**<sup>[7]</sup> Colorless solid. $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $D_2O$ )  $\beta$ -吡喃型: 99.1 (s, C-2), 70.7 (d, C-4), 70.2 (d, C-5), 68.6 (d, C-3), 64.9 (t, C-1), 64.4 (t, C-6);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $D_2O$ )  $\beta$ -呋喃型: 63.7 (C-1), 102.5 (C-2), 76.4 (C-3), 75.5 (C-4), 81.7 (C-5), 63.4 (C-6)。(注: 果糖在重水中的分布为:  $\beta$ -吡喃型占 75%,  $\beta$ -呋喃型占 21%)。

**蔗糖 (4)**<sup>[8]</sup> Colorless cube. $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $D_2O$ )  $\delta$  104.7 (s), 93.1 (d), 82.4 (d), 77.4 (d), 75.0 (d), 73.6 (d), 73.4 (d), 72.1 (d), 70.2 (d), 63.3 (t), 62.4 (t), 61.1 (t)。

**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

- Kunming Institute of Botany CAS(中国科学院昆明植物研究所). Yunnan Zhizhi (云南植物志·第八卷). Beijing Science Press, 1997. 549-560
- Zhao Q(赵庆), Hao XJ(郝小江), Chen YZ(陈耀祖), et al. Studies on diterpenoid constituents of *Hedychium yunnanense*. *Chen J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1995, 16: 64-68.
- Zhao Q(赵庆), Hao XJ(郝小江), Chen YZ(陈耀祖), et al. Sesquiterpenoids from *Hedychium yunnanense*. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1995, 17: 201-203.

- 4 Zhao Q(赵庆), Hao XJ(郝小江), Chen YZ(陈耀祖), et al Studies on diterpenoids from *Heedychium forrestii* and their antitumor activity. *Acta Pharm Sin*(药学学报), 1995, 30: 119-122.
- 5 Xu RS(徐任生). Natural Products Chemistry(天然产物化学, 第一版). Beijing Science Press, 1997. 424.
- 6 Snyder JR, Serianni AS. dTApGc substituted with stable isotopes synthesis NMR spectral analysis and furanose anomeration. *Carbohydr Res*, 1987, 166: 85-99.
- 7 Rong GB(荣国斌). Spectral Data Structural Elucidation of Organic Compounds(波谱数据表——有机化合物的结构解析). East China University of Science and Technology Press, 2001. 153.
- 8 Allerhand A, Doddrell D. Strategies in the application of partially relaxed FT-NMR spectroscopy in assignments of carbon-13 resonances of complex molecules. *JACS*, 1971, 93: 2777.