

圆瓣姜花中的单萜类成分

赵庆^{1,2}, 叶晓雯¹, 陈凌云¹, 薛咏梅¹, 郝小江^{2**}

(1. 云南中医学院中药学院, 云南昆明 650200;

2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 云南昆明 650204)

摘要: 从圆瓣姜花 (*Hedychium forrestii*) 根茎中分离到 5 个单萜类化合物, 其结构经波谱法鉴定, 该单萜类成分系首次从圆瓣姜花中分离得到。**关键词:** 药用植物; 圆瓣姜花; 单萜类; 化合物**中图分类号:** R 284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-2723(2004)01-0035-02

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。我们曾对该植物的化学成分进行了研究, 并从中分离得到一些对 KB 细胞具有显著抗肿瘤活性的二萜成分^[1]。在最近的研究工作中, 我们从圆瓣姜花中分离得到 5 个单萜成分, 其化学结构根据¹H NMR 和¹³C NMR 确定。这 5 个单萜成分系首次从该植物中分离得到。

1 提取及分离

圆瓣姜花的根茎于 1993 年 8 月采于西双版纳勐伦植物园。干重 3.0kg, 研碎后用 95% 的乙醇浸提 2 次, 合并浓缩至小体积, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 得 101.3g 棕色油, 经硅胶 (200-300 目) 柱层析分离, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得 A-E 5 个馏分。D 部分先经反复硅胶柱层析分离 (石油醚-乙酸乙酯 2:1~1:1 洗脱), 再经凝胶柱层析分离, 得到白色粉末 (1) 10mg 与一油状混合物。油状混合物再经 AgNO₃-硅胶柱层析分离, 石油醚-乙酸乙酯 2:1~1:1 洗脱, 得到 3 个成分 (3) 32mg, (4) 18mg, (5) 8mg。B 馏分经硅胶柱层析分离, 得到 (2) 0.2g。

2 单萜类成分的结构鉴定及波谱数据

2.1 结构鉴定

根据化合物 (1) 的¹H NMR, 得到如下的偶合关系: $J_{2-3} = 0$ Hz, $J_{3-4} = 9.6$ Hz, $J_{8-9} = 6.9$ Hz,

$J_{8-10} = 6.9$ Hz, $J_{8-4} = 3$ Hz, $J_{4-5a} = 13$ Hz, $J_{4-5e} = 3$ Hz, $J_{5a-5e} = 13.4$ Hz, $J_{6-5a} = 3$ Hz, $J_{6-5e} = 2.5$ Hz。由此可确定化合物 (1) 的相对构型: 6 位羟基处于直立键, 3 位羟基处于平伏键, 4 位异丙基处于平伏键 (如图 1 所示)。化合物 (1) 的化学结构根据波谱数据与文献^[2]值对照一致而确定。

类似地, 将化合物 (2)^[3]、(3)^[3]、(4)^[4]、(5)^[5]的波谱数据与文献值对照, 可确定它们化学结构。

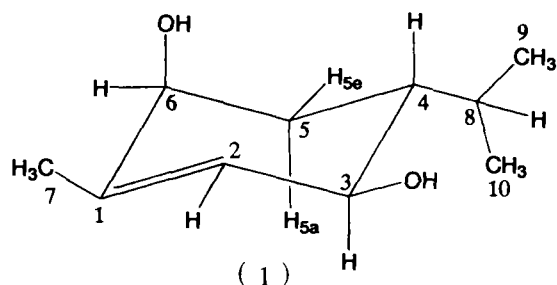


图 1 化合物 (1) 的化学结构式

2.2 波谱数据

化合物 (2)~(5) 的¹³C NMR 如下:

化合物 (1)^[2]: C₁₀H₁₈O₂ 白色粉末。¹H NMR: 5.47 (1H, s, H-2), 3.84 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 1.59 (1H, m, H-4), 1.38 (1H, ddd, J = 13.4, 3.0, 13.0 Hz, H-5a), 1.72 (1H, ddd,

* 基金项目: 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物持续利用国家重点实验室资助课题

收稿日期: 2003-12-11

作者简介: 赵庆 (1969~), 男, 云南人, 副教授, 主要从事天然产物化学及有机合成方面的研究。

** 通讯联系人: (Email: qingzh2002@hotmail.com)

$J = 13.4, 2.5, 3.0$ Hz, H-5b), 3.91 (1H, dd, $J = 3.0, 2.5$ Hz, H-6), 1.76 (3H, s, H-7), 2.11 (1H, dq, $J = 3.0, 6.9, 6.9$ Hz, H-8), 0.96 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-9), 0.82 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-10). ^{13}C NMR: 137.4 (C-1), 131.0 (C-2), 68.4 (C-3), 42.8 (C-4), 30.9 (C-5), 69.9 (C-6), 21.4 (C-7), 27.0 (C-8), 20.7 (C-9), 17.1 (C-10). EIMS m/z (rel. int.): 169 (3), ($M-1$)⁺, 155 (9), 152 (12),

127 (43), 126 (62), 109 (89), 100 (35), 81 (28), 69 (100).

化合物 (2)^[3]: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 无色油状物。 ^1H NMR: 5.83 (1H, dd, $J = 10.8, 17.3$ Hz, H-2); 5.13 (1H, dd, $J = 1.3, 17.3$ Hz, H-1a); 5.04 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-6); 4.97 (1H, dd, $J = 1.3, 10.8$ Hz, H-1b); 1.60 (3H, s, H-8); 1.54 (3H, s, H-9); 1.20 (3H, s, H-10). ^{13}C NMR 数据见图 2。

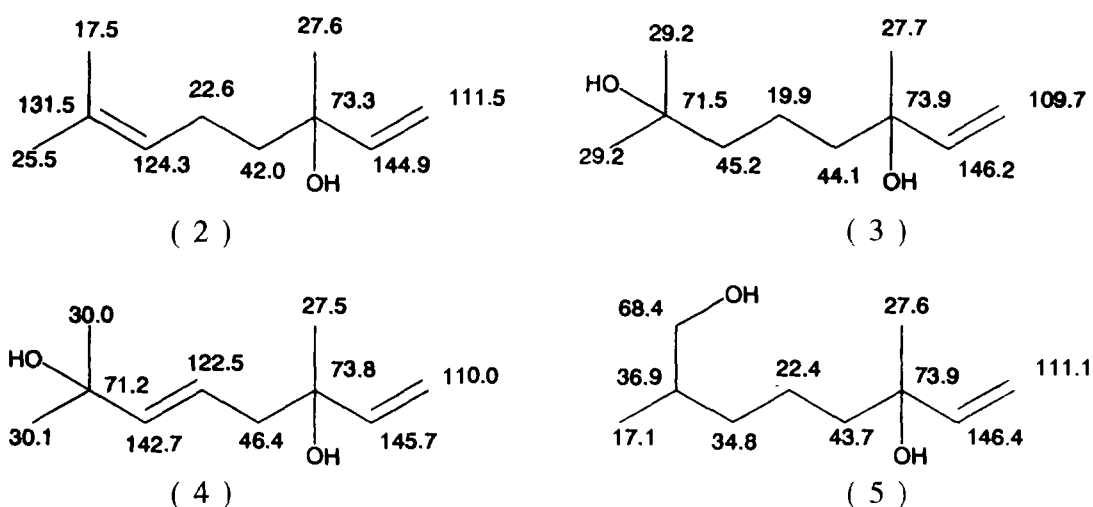


图 2 化合物 (2) ~ (5) 的化学结构式及 ^{13}C NMR 数据

化合物 (3)^[3]: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 无色油状物。 ^1H NMR: 5.99 (1H, dd, $J = 10.7, 17.2$ Hz, H-2); 5.20 (1H, dd, $J = 1.6, 17.3$ Hz, H-1a); 5.03 (1H, dd, $J = 1.5, 10.7$ Hz, H-1b); 1.26 (3H, s, H-10); 1.16 (6H, s, H-8 and H-9). EIMS m/z (rel. int.): 153 (13), 139 (39), 137 (42), 121 (18), 109 (23), 93 (24), 81 (72), 69 (84), 68 (100), 57 (24). ^{13}C NMR 数据见图 2。

化合物 (4)^[4]: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 无色油状物。 ^1H NMR: 6.06 (1H, dd, $J = 10.6, 17.3$ Hz, H-2); 5.28 (1H, br. d, $J = 17.3$ Hz, H-1a); 5.14 (1H, br. d, $J = 10.6$ Hz, H-1b); 2.30 (2H, br. s, H-4); 1.32 (6H, s, H-8 and H-9), 1.31 (3H, s, H-10). EIMS m/z (rel. int.): 85 (24), 82 (100), 71 (61), 55 (20). ^{13}C NMR 数据见图 2。

化合物 (5)^[5]: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 无色油状物。 ^1H NMR:

5.92 (1H, dd, $J = 10.8, 17.3$ Hz, H-2); 5.17 (1H, dd, $J = 1.4, 17.3$ Hz, H-1a); 5.01 (1H, dd, $J = 1.4, 10.8$ Hz, H-1b), 1.23 (3H, s, H-10), 0.89 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-8). EIMS m/z (rel. int.): 137 (19), 124 (86), 104 (44), 95 (40), 83 (88), 71 (100), 55 (78). ^{13}C NMR 数据见图 2。

(致谢: 昆明植物研究所童绍全副研究员鉴定原植物。植物化学开放研究实验室仪器组测试各种波谱, 一并致谢。)

[参考文献]

- [1] 赵庆, 郝小江, 陈耀祖, 等. 滇姜花抗肿瘤活性二萜及其光敏氧化反应的研究 [J]. 药学学报, 1995, 30 (2): 119.
- [2] Maria Del R. Cuenca, Cesar A. N. Catalan, Jesus G. Diaz, et al. Monoterpenes and lignans from Mikania Saltensis [J]. J. Nat. Prod., 1991, 54 (4), 1162-1164.

(下转第 45 页)

分别进行供试品溶液的制备测定, 重复 5 次, 测定大黄素峰面积, RSD 为 0.44% ($n=5$)。另精密吸取对照品溶液 10 μ l 重复进样 5 次, 测得大黄素峰面积积分值的 RSD 分别为 0.0803% ($n=5$)。

1.2.6 稳定性试验

将“1.2.3”项中的供试品溶液在室温下放置, 每间隔 2h 测定 1 次, 连续考察 10h, 结果色谱图上未出现异常峰, 含量较稳定 RSD 为 0.82% ($n=5$)。

1.2.7 加样回收试验

取与重现性试验的同一批号 (20010508) 的芪桑益肝丸, 研细, 混匀, 取约 5g (5 份), 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 分别精密加入对照品溶液 (0.731mg/ml) 1ml 按供试品溶液的制备方法, 测定, 平均回收率 97.3%, RSD 为 0.18% ($n=5$)。

1.2.8 样品测定

按上述色谱条件进行色谱分析。

2 讨论

①用流动相为溶剂制备的对照品溶液, 测定其吸收光谱, 在 254nm 处有最大吸收, 故确定 254nm 波长为检测波长, 在此条件下测定样品峰形良好, 样品能被很好的分离, 分离度均达 1.5 以上。理论板数达到 5 000 以上。②《中国药典》2000 年版一部是采用紫外分光光度法测定虎杖中总蒽醌的含量, 误差较大, 现采用本法测定芪桑益肝丸中虎杖中大黄素含量, 简单准确, 可作为该产品的质量控制指标。

[参考文献]

[1] 王宝琴. 中成药质量标准与标准物质研究 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1994. 121.

(上接第 36 页)

[3] 于德泉, 杨峻山. 单萜类化合物的¹³C NMR 化学位移. 分析化学手册(7)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 754-755.

[4] Maurizio Bruno, Werner Herz. Guainolides and other constituents of *Achillea Ligustica* [J]. *Phytochemistry*, 1988.

27 (6), 1871-1872.

[5] Toru Ishikawa, Yasuko Tanaka, Junichi Kitajima. Water-soluble constituents of fennel. VII. acyclic monoterpenoid glycosides [J]. *Chem. Pharm. Bull.* 1998, 46 (11), 1748-1751.

(上接第 43 页)

何首乌中二苯乙烯苷的含量测定方法 [J]. 药物分析杂志, 1984, 4 (1): 28-31.

[3] 鲁 静, 栗晓黎, 董海荣, 等. 高效液相色谱法测定何首乌及制首乌中羟芪衍生物的含量 [J]. 药物分析杂志. 2000, 20 (2): 104-106.

[4] 朱莲华, 王智华. 不同产地何首乌的质量分析 [J]. 中成药, 1999, 21 (1): 36-38.

[5] 姚桂根, 孙小萍, 马星航, 等. 用醋酸镁-甲醇比色法测定何首乌及其制剂中蒽醌类成分的含量 [J]. 中草药, 1983, 14 (6): 15-18.

Determination Of Anthraquinone In *Polygonum Multiflorum* From Different Regions Of Yunnan

XUE Yong-mei, MA Sha, LANG Xue-feng, ZHANG Ting,

ZHAO Sheng-lan, ZHAO Rong-hua, RAO Gao-xiong

(Yunnan College of Traditional Chinese Medicine, Kunming Yunnan 650200)

ABSTRACT: The anthraquinone content of 15 *Polygonum multiflorum* samples, which from 12 different regions of Yunnan Province, was determined. The result showed the difference of the anthraquinone content in these samples is obvious. So, the quality of the medicinal materials from *Polygonum multiflorum* in different regions is not similar, which have a guide purport on reliable recognizing and estimating the quality of *polygonum multiflorum* of yunnan.

KEY WORDS: *Polygonum Multiflorum*; Yunnan Province; Anthraquinone; Determination