

圆瓣姜花 *Hedychium forrestii* Diels. 化学成分研究^{*}

刘丽娟, 郭万成, 彭勤龙, 闫素君, 苏镜娱, 曾陇梅
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 从圆瓣姜花 *Hedychium forrestii* Diels 根的乙醇提取物中分离得到 2 个化合物, 经由 IR、NMR、MS 等波谱分析方法鉴定为半日花烷型二萜 labda-8(17), 11, 13-trien-15(16)-olide (1) 和 isocoronarin-D (2); 此外还通过 GC-MS 鉴定了 3 个甾类化合物: 菜油甾醇 3、豆甾醇 4 和谷甾醇 5。

关键词: 圆瓣姜花 *Hedychium forrestii* Diels; 半日花烷型二萜; 甾醇

中图分类号: O624.421 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 05-0058-03

姜花属 *Hedychium* 植物为多年生草本植物, 属姜科 Zingiberaceae。据统计全世界有 50~60 种, 主要分布在亚洲热带地区。该属植物在我国资源丰富, 有 21 种和 3 个变种, 分布在我国西南部及南部, 仅云南省就有 16 种和 2 个变种^[1]。该属植物有很好的药用价值, 其中草果药 *H. spicatum* Ham. 与姜花 *H. coronarium* Koeu. 有镇痛、驱寒等作用, 被收载民间药物^[2]。

圆瓣姜花 *Hedychium forrestii* Diels. 为姜花属植物的 1 种, 在我国西南各省均有分布, 而有关圆瓣姜花的化学成分研究目前报道^[3] 并不多, 为进一步研究圆瓣姜花中的化学成分, 对其根的乙醇浸取物的乙酸乙酯萃取相进行了研究, 从中分离鉴定了 2 个二萜: labda-8(17), 11, 13-trien-15(16)-olide (1) 和 isocoronarin-D (2); 并且通过 GC-MS 分离鉴定到 3 个甾醇化合物: 菜油甾醇 3、豆甾醇 4 和谷甾醇 5。

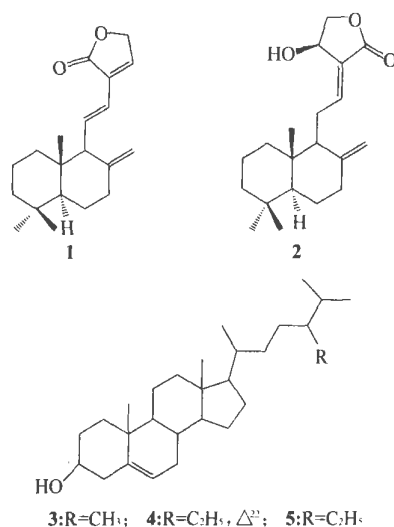


图 1 化合物 1, 2, 3, 4, 5 结构图

Fig 1 Structures of compounds 1, 2, 3, 4, 5

1 实验部分

1.1 实验材料

圆瓣姜花的根采自云南省富宁县。

1.2 实验仪器

北京电子仪器厂 5X 显微熔点测定仪 (温度计未校正); EQUINOX 55 型红外光谱仪; Varian Inova 400FT, JEOL AL 270FT 核磁共振仪; Finnigan MAT SSQ-710 质谱仪; 美国 HP 公司 GC-6890, MSD-5973 型色质联用仪。

1.3 提取分离

圆瓣姜花根 (干质量 6.4 kg) 粉碎后用 $\varphi=$

95%乙醇浸提, 浸提液浓缩后分别用石油醚和乙酸乙酯萃取。将乙酸乙酯相浓缩后进行硅胶 H 快速柱层析, 石油醚/乙酸乙酯为梯度洗脱剂。石油醚/乙酸乙酯 (体积比为 90:10) 的洗脱组分浓缩后再经多次硅胶柱层析纯化得到无色针状晶体 1 (15 mg); 石油醚/乙酸乙酯 (体积比为 70:30) 的洗脱组分浓缩后再以氯仿为洗脱剂进行柱层析, 纯化后得到无色片状晶体 2 (15 mg); 石油醚/乙酸乙酯 (体积比为 85:15) 的洗脱组分再进行石油醚/二氯甲烷 (体积比为 80:20) 硅胶柱层析, 再经丙酮重结晶得无色针状晶体混合物 (3, 4, 5, 30 mg)。

* 收稿日期: 2004-06-01

基金项目: 国家 863 计划资助项目 (2001AA620403); 国家自然科学基金重点资助项目 (29932030); 高等学校骨干教师资助计划项目 (415015)

作者简介: 刘丽娟 (1980 年生), 女, 博士, 现在枣庄学院化学化工系工作, 助教;

通讯联系人: 闫素君; E-mail: xiaoyan@163.net

1.4 物理常数和波谱数据

化合物 1: 无色针状晶体, θ_{mp} 118 ~ 120 °C。

FABMS (m/z): 301 [$M^+ + 1$]; IR (KBr) ν_{max} / cm^{-1} : 3 082.8, 1 753.9, 1 641.3, 1 085.5, 999.6, 901.1, 830.8;

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.16(1H, t, $J=2.0$ Hz; H-14), 6.91(1H, dd, $J=16.0, 12.0$ Hz; H-11), 6.11(1H, d, $J=16.0$ Hz; H-12), 4.82(2H, dd, $J=2.0, 0.8$ Hz; H-15), 4.76(1H, d, $J=3.6$ Hz; H-17), 4.51(1H, d, $J=3.6$ Hz; H-17), 2.45(1H, ddd, $J=13.6, 4.4, 2.4$ Hz; H-7 β), 2.37(1H, d, $J=12.0$ Hz; H-9), 2.08(1H, ddd, $J=13.6, 13.6, 4.4$ Hz; H-7 α), 1.65 ~ 1.74(2H, m), 1.34 ~ 1.57(5H, m), 1.18(1H, ddd, $J=13.6, 13.6, 4.0$ Hz; H-3 α), 1.09(1H, dd, $J=12.0, 2.6$ Hz; H-5), 1.00(1H, ddd, $J=13.6, 13.6, 3.6$ Hz; H-1 α), 0.89(3H, s; H-18), 0.84(3H, s; H-19), 0.87(3H, s; H-20);

^{13}C NMR (CDCl_3) δ 172.4(C-16, s), 149.4(C-8, s), 142.4(C-14, d), 136.8(C-11, d), 129.4(C-13, s), 120.6(C-12, d), 108.4(C-17, t), 69.6(C-15, t), 62.2(C-9, d), 54.7(C-5, d), 42.2(C-3, d), 40.8(C-1, d), 39.3(C-10, s), 36.7(C-7, t), 33.5(C-18, q), 33.5(C-4, d), 23.3(C-6, t), 21.9(C-19, q), 19.1(C-2, t), 15.0(C-20, q)。

化合物 2: 无色片状晶体, θ_{mp} 187 ~ 188 °C。

FABMS m/z : 319 [$M^+ + 1$]; IR (KBr) ν_{max} / cm^{-1} : 3 392.5, 3 089.0, 1 726.1, 1 676.9, 1 647.6, 978.3;

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.00(1H, t, $J=6.0$ Hz, H-12), 5.04(1H, brd, $J=5.2$ Hz, H-14), 4.88(1H, brs, H-17), 4.57(1H, brs, H-17), 4.45(1H, dd, $J=10.4, 6.0$ Hz, H-15), 4.28(1H, d, $J=10.4$ Hz, H-15), 2.46 ~ 2.63(2H, m, H-11), 2.41(1H, ddd, $J=12.8, 4.4, 2.0$ Hz, H-7), 2.00(1H, ddd, $J=13.2, 13.2, 4.8$ Hz, H-7), 1.86(1H, brd, $J=10.4$ Hz, H-9), 1.3 ~ 1.78(6H, m), 1.19(1H, $J=13.2, 13.2, 4.0$ Hz, H-3), 1.16(1H, $J=12.6, 2.6$ Hz, H-5), 1.07(1H, $J=12.4, 12.4, 4.0$ Hz, H-1), 0.89(3H, s, H-18), 0.82(3H, s, H-19), 0.74(3H, s, H-20)。

^{13}C NMR (CDCl_3) δ 170.4(s, C-16), 150.1(d, C-12), 148.2(s, C-8), 128.0(s, C-13), 108.3(t, C-17), 74.6(t, C-15), 66.5(d, C-14), 56.7(d, C-9), 55.7(d, C-5), 42.3(t, C-3), 39.9(s, C-10), 39.6(t, C-1), 38.1(t, C-7), 33.9(s, C-4), 33.8(q, C-18), 25.0(t, C-11), 24.4(t, C-6), 22.0(q, C-19), 19.6(t, C-2), 14.7(q, C-20)。

化合物 3, 4, 5: 无色针状晶体, θ_{mp} 135 ~ 136 °C。

^1H NMR (CDCl_3) δ 5.35(m), 3.52(m), 1.53(s), 1.01(s), 0.68(s)。GC-MS 条件: 色谱柱 HP-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 柱温起始温度: 100 °C, 进样温度: 280 °C, 程序升温 10 °C/min, 终止温度: 300 °C, 载气: He 气, 流速: 1 mL/min, MSD 检测器温度 280 °C, EI 70 eV, 扫描离子质量范围 50 ~ 500 aum。

化合物 3: 400(M^+ , 65), 382($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 35), 367($M^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 25), 315($M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$, 40), 273($M^+ - \text{C}_6\text{H}_{19}$, 20), 255(28), 213(43), 145(61), 81(70)。

化合物 4: 412(M^+ , 29), 379($M^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 3), 299(4), 271(23), 213(15), 145(5), 107(29), 81(56), 55(100)。

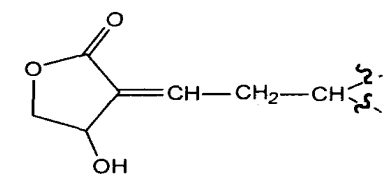
化合物 5: 414(M^+ , 100), 399($M^+ - \text{CH}_3$, 36), 381($M^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 34), 329(59), 303(59), 255(40), 213(56), 145(72), 107(79), 81(76)。

2 结果与讨论

化合物 1: FAB MS 显示相对分子质量为 300, 结合 ^{13}C NMR 及 DEPT 谱确定化合物的分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$, 不饱和度为 7。根据 IR、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 可得到分子中含有的基团和结构单元为: α, β 不饱和内酯环 [δ 172.4(s), 1 753.9(s) cm^{-1}]; 3 个甲基 [δ 0.89(3H, s), 0.87(3H, s), 0.84(3H, s)]; 1 个反式双键 [6.91(1H, dd, $J=16.0, 12.0$ Hz), 6.11(1H, d, $J=16.0$ Hz)]; 1 个环外亚甲基 [3 082.8, 1 641.3, 901.1 cm^{-1} ; δ 149.4(s), 108.4(t); δ 4.76(1H, d, $J=3.6$ Hz), 4.51(1H, d, $J=3.6$ Hz)], 因此确定该化合物还必存在另外 2 个环状结构。综合以上信息可推定该化合物具有半日花烷型二萜骨架特征。将上述光谱数据与文献[4]对照结果一致, 鉴定 1 为二萜 labda-8(17), 11, 13-trien-15(16)-olide(图 1)。

化合物 2: FAB MS 给出相对分子质量为 318, 结合 ^{13}C NMR、DEPT 谱确定分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$, 不饱和度为 6。从波谱数据可以看出 2 与 1 同属于半日花烷型二萜并含有下列结构单元: 羟基 (3 392.5 cm^{-1}); 酯羰基 (1 726.1 cm^{-1} , δ 170.4); 环外亚甲基 [3 089.0, 1 676.9, 978.3 cm^{-1} ; δ 4.88(1H, brs), 4.57(1H, brs); δ 148.2(s), 108.3(t)]; 1 个三取代双键 [(C 150.1(d), 128.0(s), δ 7.00(1H, t, $J=6.0$ Hz)]。结合 H-H COSY 信息, 可推断出下面的结构片段(见图 2)。将上述光谱数据与文献[5]对照完全一致, 确定 2 为二萜 isocoronarin D(图 1)。

化合物 3, 4, 5: TLC 显示一个椭圆形斑点, 对



δ_{H} 4.28, 4.45 ↔ δ_{H} 5.04
 δ_{H} 7.00 ↔ δ_{H} 2.50, 2.57 ↔ δ_{H} 1.86

图 2 化合物 2 的结构片段

Fig 2 Structure unit of compound 2

Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H NMR 中 5.35 (m), 3.52 (m) 为 Δ^5 - β -OH 的特征信号, 0.68 (s), 1.01 (s) 的单峰分别是甾醇 18-Me 和 19-Me 的特征质子信号^[6], 由此推断其为甾醇混合物并进行 GC-MS 计算机数据库检索分析, 3, 4, 5 的保留时间分别为 17.20, 17.60, 18.43 min, 相对含量分别 5.08%, 21.51%, 100%。根据检索结果, 结合质谱裂解规律^[7], 确定了 3 个微量已知甾醇化合物 3, 4, 5 (图 1)。

参考文献:

[1] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志[M]. 北京: 教育科学出版社, 1997: 11.
[2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海人民出版社, 1975: 5.
[3] 赵庆, 郝小江, 陈耀祖, 等. 圆瓣姜花的二萜化合物及其细胞毒活性研究[J]. 药学报, 1995, 30(2): 119-122.
[4] NAKATANI N, KIKUZAKI H, YAMAJI H, et al. Labdane diterpenes from rhizomes of *Hedychium coronarium* [J]. Phytochemistry, 1994, 37: 1383-1388.
[5] SINGH S, GRAY A I, SKELTON B W, et al. (+)-14 β -Hydroxy labda-8 (17)-12-dieno-16, 15-lactone [(+)-isocoronarin-D]: A new diterpene from *Hedychium coronarium* (Zingiberaceae) [J]. Aust J Chem, 1991, 44: 1789-1793.
[6] 于德泉, 杨俊山. 分析化学手册[M]: 核磁共振波谱分析(第七分册)[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 473.
[7] 丛蒲珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 754.

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

LIU Li juan, GUO Wan cheng, PENG Qin long, YAN Su jun, SU Jing yu, ZENG Long mei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Investigation of the rhizomes of *Hedychium forrestii* Diels. afforded two labdane type diterpenoids named labda-8(17), 11, 13-trien-15(16)-olide and isocoronarin-D, together with three known sterols named campesterol, stigmasterol and sitosterol. Their chemical structures were identified by means of spectroscopies.

Key words: *Hedychium forrestii* Diels.; labdane type diterpenoids; sterols