

滇姜花化学成分研究*

彭梦洁¹, 李 玥¹, 何承刚¹, 徐俊驹^{1**}, 陈建华³, 李玉鹏^{2**}

(1. 云南农业大学烟草学院, 云南昆明 650201; 2. 昆明医科大学药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 云南昆明 650500; 3. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南昆明 650231)

摘要:【目的】研究滇姜花根部的化学成分。【方法】利用色谱技术对滇姜花根部的乙醇提取物进行分离纯化, 通过波谱分析方法鉴定所得化合物的结构。【结果】从滇姜花根部的乙醇提取物中分离得到 6 个化合物, 其结构分别鉴定为: 5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 (1)、3,5,7,4'-四甲氧基黄酮 (2)、6,7,8,4'-四甲氧基黄酮 (3)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (4)、3,4-二甲氧基苯酚 (5)、methyl ferulate (6)。【结论】化合物 1~6 均为首次从滇姜花中分离得到。

关键词: 姜科; 滇姜花; 化学成分

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-390X (2018) 03-0563-04

Study on the Constituents from *Hedychium yunnanense*

PENG Mengjie¹, LI Yue¹, HE Chenggang¹, XU Junju¹, CHEN Jianhua³, LI Yupeng²

(1. College of Tobacco Science, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. School of Pharmaceutical Science and Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, Kunming Medical University, Kunming 650500, China;

3. Technology Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China)

Abstract: [Purpose] In order to investigate the constituents from the roots of *Hedychium yunnanense*. [Method] Compounds were isolated from EtOH extract of *H. yunnanense* by chromatography methods. Their structures were identified by spectral analysis. [Conclusion] Six compounds were isolated from EtOH extract of the roots of *H. yunnanense* and their structures were identified as 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (1), 3,5,7,4'-tetramethoxyflavone (2), 6,7,8,4'-tetramethoxyflavone (3), 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (4), 3,4-dimethoxyphenol (5), methyl ferulate (6), respectively. [Conclusion] Compounds 1-6 were isolated from this plant for the first time.

Keywords: Zingiberaceae; *Hedychium yunnanense*; constituents

滇姜花 (*Hedychium yunnanense*) 为姜科 (Zingiberaceae) 姜花属 (*Hedychium*) 植物, 主要分布于中国的云南省、四川省、广西壮族自治区^[1],

植物化学研究显示该植物主要包含二萜^[2-5]、倍半萜^[6-7]等成分, 其中部分二萜化学成分显示细胞毒活性和抑制巨噬细胞中 NO 产生的活性, 如本课

收稿日期: 2017-02-28

修回日期: 2017-11-05

网络出版时间: 2018-06-21

*基金项目: 国家自然科学基金 (31360080, 31760098); 云南省中青年技术后备人才项目 (2014HB013); 云南中烟工业有限责任公司科技项目 (2017CP04)。

作者简介: 彭梦洁 (1993—), 女, 云南丽江人, 在读硕士研究生, 主要从事植物化学研究。

Email: 1554748839@qq.com

**通信作者 Corresponding authors: 徐俊驹 (1977—), 男, 湖北武汉人, 博士, 教授, 主要从事植物化学研究。E-mail: junjuxu007@126.com; 李玉鹏 (1978—), 男, 云南宣威人, 硕士, 副教授, 主要从事天然药物化学和药理学研究。E-mail: liyupeng26@126.com

网络出版地址: [http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X\(n\).201702049](http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X(n).201702049)

题组在前期研究中发现滇姜花中二萜化合物 hedychenoids B、hedychenone、villosin 对肿瘤细胞 SGC-7901 的生长有抑制作用, 化合物 hedychenoids B、villosin 对巨噬细胞中 NO 的产生有抑制作用^[5]。近年来, 作者揭示了多种姜科植物的化学成分及其活性^[8-11], 为了继续进行该方面的研究, 本研究对滇姜花根部的次生代谢产物进行了分离和鉴定, 其研究结果将对滇姜花的合理开发和利用提供一定的数据支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

试验样品于 2013 年采于云南省西双版纳州勐腊县, 由中国科学院西双版纳热带植物园谭运红副研究员鉴定为滇姜花 (*H. yunnanense*)。

质谱用 API Qstar Pulsar 型质谱仪测定; 核磁共振谱用 Bruker AM-400 核磁共振仪测定, TMS 为内标; HPLC 为 Agilent 1260 液相色谱仪; 薄层层析板和色谱硅胶由青岛海洋化工厂生产;

MCI 为日本三菱公司生产; TLC 检测通过 10% 硫酸-乙醇溶液加热观察点样斑点。

1.2 提取与分离

干燥的滇姜花根 5.0 kg, 粉碎后用乙醇热提 3 次, 减压蒸馏, 得浸膏 323 g; 将浸膏分散于蒸馏水中, 分别用乙酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 得乙酸乙酯部分 170 g; 用石油醚-丙酮 (9 : 1-1 : 1) 对乙酸乙酯部分进行硅胶柱色谱分离, 梯度洗脱, 得到 6 个部分 (F₁-F₆); 对 F₃ (8 g) 进行硅胶柱色谱[氯仿-丙酮 (20 : 1)]分离, 得到 4 个部分 F_{3.1-3.4}, 其中 F_{3.4} 再经硅胶柱色谱[石油醚-乙酸乙酯 (8 : 2)、氯仿-乙酸乙酯 (9 : 1)]分离, 得到化合物 1 (2 mg)、2 (2 mg)、3 (3 mg); 对 F₄ (13 g) 进行硅胶柱色谱[氯仿-乙酸乙酯 (10 : 1)]分离, 得到 5 个部分 F_{4.1-4.5}, 其中 F_{4.2} 经硅胶柱色谱[石油醚-乙酸乙酯 (1 : 1)、石油醚-丙酮 (3 : 1)]分离, 再经 MCI 纯化, 得到化合物 4 (3 mg)、5 (3 mg)、6 (4 mg)。化合物 1~6 结构如图 1 所示。

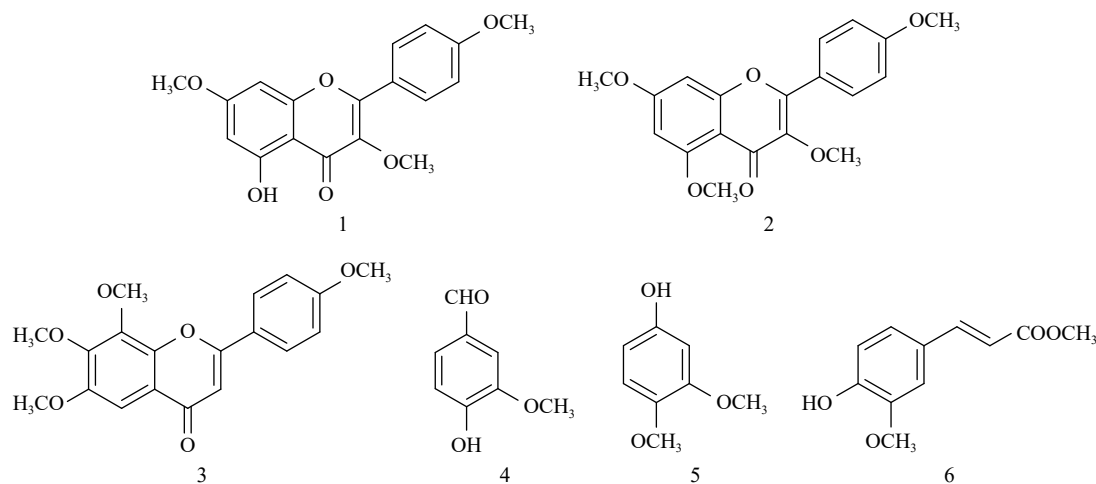


图 1 化合物 1~6 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-6

2 结果与分析

化合物 1: 黄色粉末状固体。ESI-MS m/z : 329 $[M+1]^+$ 。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 12.66 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.35 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 178.8 (s, C-

4), 165.4 (s, C-7), 162.0 (s, C-5), 161.6 (s, C-4'), 156.7 (s, C-9), 155.9 (s, C-2), 138.8 (s, C-3), 130.1 (d, C-2', C-6'), 122.8 (s, C-1'), 114.0 (d, C-3', C-5'), 106.0 (s, C-10), 97.8 (d, C-6), 92.1 (d, C-8), 60.1 (q, 3-OCH₃), 55.8 (q, 7-OCH₃), 55.4 (q, 4'-OCH₃)。以上数据与文献^[12]报道的基本一致, 故鉴定化合物 1 为 5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone)。

化合物 2: 黄色粉末状固体。ESI-MS m/z :

343 $[M+1]^+$ 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.94 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.34 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.98 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.82 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.77 (6H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 173.6 (s, C-4), 163.4 (s, C-7), 160.7 (s, C-5), 160.4 (s, C-4'), 158.5 (s, C-9), 152.2 (s, C-2), 140.6 (s, C-3), 129.3 (d, C-2', C-6'), 122.7 (s, C-1'), 113.5 (d, C-3', C-5'), 109.0 (s, C-10), 95.3 (d, C-6), 92.0 (d, C-8), 59.4 (q, $-\text{OCH}_3$), 56.0 (q, $-\text{OCH}_3$), 55.4 (q, $-\text{OCH}_3$), 55.0 (q, $-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献^[12]报道的基本一致, 故鉴定化合物 2 为 3,5,7,4'-四甲氧基黄酮 (3,5,7,4'-tetramethoxyflavone)。

化合物 3: 黄色粉末状固体。ESI-MS m/z : 343 $[M+1]^+$ 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.82 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3', 5'), 6.81 (1H, s, H-5), 6.60 (1H, s, H-3), 3.98 (3H, s, $8-\text{OCH}_3$), 3.97 (3H, s, $6-\text{OCH}_3$), 3.93 (3H, s, $7-\text{OCH}_3$), 3.89 (3H, s, $4'-\text{OCH}_3$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 177.1 (s, C-4), 162.0 (s, C-4'), 161.2 (s, C-2), 157.5 (s, C-6), 154.6 (s, C-9), 152.5 (s, C-8), 140.4 (s, C-7), 127.8 (d, C-2', 6'), 123.8 (s, C-1'), 114.5 (d, C-3', 5'); 112.7 (s, C-10), 107.0 (d, C-3), 96.3 (s, C-5), 62.1 (q, $8-\text{OCH}_3$), 61.5 (q, $7-\text{OCH}_3$), 56.2 (q, $6-\text{OCH}_3$), 55.4 ($4'-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献^[13]报道的基本一致, 故鉴定化合物 3 为 6,7,8,4'-四甲氧基黄酮 (6,7,8,4'-tetramethoxyflavone)。

化合物 4: 无色晶体。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 3.95 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 7.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.37-7.40 (2H, m), 9.82 (1H, s, $-\text{CHO}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 191.0 (d, $-\text{CHO}$), 151.7 (s, C-4), 147.1 (s, C-3), 129.8 (s, C-1), 127.6 (d, C-6), 114.4 (d, C-5), 108.7 (d, C-2), 56.1 (q, $3-\text{OCH}_3$); EIMS m/z : 152 (M^+ , 60), 151 (72), 81 (100)。以上数据与文献^[14]报道的基本一致, 故鉴定化合物 4 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde)。

化合物 5: 白色晶体。ESI-MS m/z : 155 $[M+1]^+$ 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 6.70 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.46 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 6.34 (dd, 1H, $J = 8.8, 2.4$ Hz, H-6), 3.79 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.76 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 150.3 (s, C-1), 149.8 (s, C-3), 142.9 (s, C-4), 112.5

(d, C-5), 105.9 (d, C-6), 100.6 (d, C-1), 56.6 (q, $-\text{OCH}_3$), 55.7 (q, $-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献^[15]报道的基本一致, 故鉴定化合物 5 为 3,4-二甲氧基苯酚 (3,4-dimethoxyphenol)。

化合物 6: 无色晶体。ESI-MS m/z : 209 $[M+1]^+$ 。 ^1H NMR (Acetone-d_6) δ 8.27 (1H, s, OH), 7.69 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 7.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.24 (1H, dd, $J = 1.8$ 和 8.2 Hz, H-6), 6.97 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.49 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 4.01 (3H, s, $9-\text{OCH}_3$), 3.82 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C NMR (Acetone-d_6) δ 167.1 (C-9), 149.3 (C-3), 147.9 (C-4), 144.9 (C-7), 126.6 (C-1), 123.1 (C-6), 115.3 (C-8), 114.7 (C-5), 110.5 (C-2), 55.5 ($-\text{OCH}_3$), 50.7 ($9-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献^[16]报道的基本一致, 故鉴定化合物 6 为 methyl ferulate。

3 讨论

本研究从滇姜花根部中分得 6 个酚性化合物, 经波谱分析和文献报道数据对照, 鉴定所分离的 6 个化合物的结构分别为 5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 (1)、3,5,7,4'-四甲氧基黄酮 (2)、6,7,8,4'-四甲氧基黄酮 (3)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (4)、3,4-二甲氧基苯酚 (5)、methyl ferulate (6)。其中化合物 1~3 为黄酮类化合物, 以上化合物均为首次从该植物中分离得到。赵庆等^[3,13]发现滇姜花中多个二萜具有细胞毒活性, 并且对滇姜花粗提物、滇姜花素 A、姜花酮进行了动物体内抗肿瘤活性测试, 结果表明它们均能显著抑制小鼠体内移植性肿瘤 H22 的生长, 其中滇姜花素 A 对小鼠 H22 肿瘤生长抑制率达 54.27%, 作用最强; 李玉鹏等^[5]发现滇姜花中部分二萜对 NO 产生有抑制作用。但是还没有文献报道该植物中酚性成分的分离和药理作用, 本课题组将以上述物质为基础, 进一步开展相关活性研究, 为其合理开发提供依据。

[参考文献]

- [1] 中国科学院昆明植物所. 云南植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] 赵庆, 郝小江, 陈耀祖, 等. 滇姜花新二萜成分的研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 64. DOI: 10.3321/j.issn:0251-0790.1995.01.016.
- [3] 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]. 植物学报, 1999, 41(5): 528.

- DOI: [10.3321/j.issn:1672-9072.1999.05.017](https://doi.org/10.3321/j.issn:1672-9072.1999.05.017).
- [4] 邹澄, 赵庆, 郝小江. 滇姜花中的新二萜成分——滇姜花素 D[J]. 云南植物研究, 1999, 21(2): 253. DOI: [10.3969/j.issn.2095-0845.1999.02.020](https://doi.org/10.3969/j.issn.2095-0845.1999.02.020).
- [5] LI Y P, ZHAO S M, XU J J, et al. New labdane diterpenes from *Hedychium yunnanense* with cytotoxicity and inhibitory effects on nitric oxide production[J]. Natural Product Research, 2016, 30(23): 1. DOI: [10.1080/14786419.2016.1143829](https://doi.org/10.1080/14786419.2016.1143829).
- [6] 赵庆, 郝小江, 陈耀祖, 等. 滇姜花的倍半萜成分[J]. 云南植物研究, 1995, 17(2): 201.
- [7] LI Y P, ZHAO S M, ZENG G Z, et al. A new sesquiterpene from the rhizomes of *Hedychium yunnanense*[J]. Chemistry of Natural Compounds, 2016, 52(6): 1026. DOI: [10.1007/s10600-016-1853-7](https://doi.org/10.1007/s10600-016-1853-7).
- [8] ZHAO H M, ZENG G Z, ZHAO S M, et al. Cytotoxic labdane-type diterpenes from *Hedychium longipetalum* inhibiting production of nitric oxide[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2015, 25(20): 4572. DOI: [10.1016/j.bmcl.2015.08.057](https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.08.057).
- [9] 赵红梅, 徐俊驹, 杨生超. 节鞭山姜酚性成分研究[J]. 云南农业大学学报 (自然科学), 2014, 29(3): 468. DOI: [10.3969/j.issn.1004-390X\(n\).2014.03.026](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-390X(n).2014.03.026).
- [10] 谢小燕, 薛咏梅, 徐俊驹, 等. 节鞭山姜和宽唇山姜挥发油化学成分分析[J]. 云南农业大学学报 (自然科学), 2013, 28(4): 592. DOI: [10.3969/j.issn.1004-390X\(n\).2013.04.025](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-390X(n).2013.04.025).
- [11] 谢小燕, 史小波, 徐俊驹, 等. 气相色谱质谱联用法分析滇姜花挥发油化学成分[J]. 云南农业大学学报 (自然科学), 2012, 27(4): 607. DOI: [10.3969/j.issn.1004-390X\(n\).2012.04.026](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-390X(n).2012.04.026).
- [12] SUTTHANUT 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. DOI: [10.1016/j.chroma.2007.01.033](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.033).
- [13] SHIN H J, NAM J W, YOON U J, et al. Identification of three new flavonoids from the peels of *Citrus unshiu*[J]. Helvetica Chimica Acta, 2012, 95(2): 240. DOI: [10.1002/hlca.201100286](https://doi.org/10.1002/hlca.201100286).
- [14] POUYSEGU L, SYLLA T, GARNIER T, et al. Hypervalent iodine-mediated oxygenative phenol dearomatization reactions[J]. Tetrahedron, 2010, 66(31): 5908. DOI: [10.1016/j.tet.2010.05.078](https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.05.078).
- [15] TUMMATORN J, KHORPHUENG P, PETSOM A A, et al. Convenient synthetic route to a dehydrorotenoid via selective intramolecular aldol condensation of 1,2-diaryl diketone[J]. Tetrahedron, 2007, 63(48): 11878. DOI: [10.1016/j.tet.2007.09.032](https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.09.032).
- [16] KWON S K, KIM C M. Antioxidant constituents from the stem of *Sorghum bicolor*[J]. Archives of Pharmacal Research, 2003, 26(7): 535. DOI: [10.1007/BF02976877](https://doi.org/10.1007/BF02976877).

责任编辑: 何承刚