

高良姜黄酮类化学成分的研究

安 宁¹, 杨世林², 邹忠梅¹, 徐丽珍^{1*}

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 江西中医学院 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006)

摘要:目的 对高良姜 *Alpinia officinarum* 的黄酮类化学成分进行研究。方法 采用 95% 乙醇提取, 利用各种色谱技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 从高良姜的乙醇提取物中得到 8 个黄酮类化合物, 分别为高良姜素(I)、高良姜素-3-甲醚(II)、山柰素-4'-甲醚(III)、山柰酚(IV)、槲皮素(V)、乔松素(VI)、二氢高良姜醇(VII)、儿茶精(VIII)。结论 化合物 VI 和 VII 为首次从该植物中分离得到。

关键词:高良姜; 黄酮; 结构解析

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)05-0663-02

Flavonoids of *Alpinia officinarum*AN Ning¹, YANG Shi-lin², ZOU Zhong-mei¹, XU Li-zhen¹

(1. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China; 2. Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China)

Key words: *Alpinia officinarum* Hance.; flavonoids; structure identification

高良姜为姜科山姜属植物高良姜 *Alpinia officinarum* Hance 的干燥根茎, 具有温胃、祛风、散寒、行气、止痛的功效。用于脘腹冷痛、胃寒呕吐、暖气吞酸^[1]。国内对高良姜的化学成分研究较少, 国外学者曾从高良姜中分离得到挥发油、黄酮、双苯庚烷类化合物。高良姜药理活性较强, 黄酮类化合物作为其中主要的活性成分, 现代药理研究表明其有抗脂质过氧化作用^[2]。本实验从高良姜的 95% 乙醇提取物中分离得到 8 个黄酮类化合物, 经理化鉴别和光谱数据分析, 分别为高良姜素(I)、高良姜素-3-甲醚(II)、山柰素-4'-甲醚(III)、山柰酚(IV)、槲皮素(V)、乔松素(VI)、二氢高良姜醇(VII)、儿茶精(VIII)。其中化合物 VI 和 VII 为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

Fisher-Johns 熔点测定仪; Bruker AM-500 核磁共振仪; Micromass ZabSpec 磁质谱仪。薄层色谱用硅胶板为青岛海洋化工厂产品; 聚酰胺板为浙江省台州产品; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 聚酰胺为浙江省台州产品; 葡聚糖凝胶 LH-20 为 Pharmacia 产品。实验所用试剂均为分析纯。高良姜药材 2002 年购于广东省徐丰县医药总公司, 经本所林寿全教授鉴定为 *A. officinarum* 的干燥根茎。

2 提取和分离

高良姜干燥根茎 28 kg 经粉碎, 用 95% 乙醇室温渗漉, 回收乙醇得浸膏 2.2 kg, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 得石油醚部分 200 g, 氯仿部分 500 g, 醋酸乙酯部分 500 g, 正丁醇部分 250 g。醋酸乙酯部分取 30 g 经硅胶色谱柱色谱分离, 聚酰胺柱层析, CHCl₃-MeOH 系统梯度洗脱, 葡聚糖凝胶 LH-20(CHCl₃-MeOH) 纯化得到化合物 I (10 g)、II (5 g)、III (20 mg)、IV (20 mg)、V (10 mg)、VI (20 mg)、VII (15 mg)、VIII (50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针状结晶, mp 213.5~215 °C, 三氯化铁显色, 紫外下显黄色荧光, 氨熏荧光加强; EI-MS *m/z*(%): 270(M⁺, 100), 269(94), 242(35), 213(30), 197(10), 168(10), 153(5), 135(15), 105(25), 77(35); ¹H-NMR(DMSO-d₆): 6.2(1H, d, *J*=1.5 Hz, H-6), 6.4(1H, d, *J*=2 Hz, H-8), 7.5(3H, m, H-3', 4', 5'), 8.1(2H, d, *J*=8 Hz, H-2', 6'), 9.6(1H, s, OH-3), 10.8(1H, s, OH-7), 12.3(1H, s, OH-5'); ¹³C-NMR(DMSO-d₆): 145.8(C-2), 137.1(C-3), 176.3(C-4), 160.8(C-5), 98.3(C-6), 164.2(C-7), 93.6(C-8), 156.5(C-9), 103.3(C-10),

收稿日期: 2005-09-22

作者简介: 安 宁(1979-), 女, 中国医学科学院药用植物研究所博士生。E-mail: anning52@hotmail.com

* 通讯作者 徐丽珍 Tel: (010)62899705 Fax: (010)62896313 E-mail: xulizhen2002@hotmail.com

130.9 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 127.5 (C-3', 5'), 129.9 (C-4')。以上数据与文献报道^[3]基本一致,为高良姜素。

化合物Ⅱ:黄绿色粉末, mp 252~254 °C, EI-MS m/z (%): 284 (M^+ , 98), 283 (100), 153 (10), 152 (15), 124 (12), 105 (20), 77 (38); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 3.8 (3H, s, -OCH₃), 6.2 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.4 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.6 (3H, m, H-3', 4', 5'), 8.0 (2H, dd, $J=7, 2.5$ Hz, H-2', 6'), 10.9 (1H, s, OH-7), 12.5 (1H, s, OH-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 155.2 (C-2), 138.7 (C-3), 178.1 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.4 (C-7), 93.8 (C-8), 156.5 (C-9), 104.4 (C-10), 130.0 (C-1'), 128.2 (C-2'), 128.7 (C-3'), 131.0 (C-4'), 128.7 (C-5'), 128.2 (C-6')。以上光谱数据与文献报道^[4]的高良姜素-3-甲醚基本一致。

化合物Ⅲ:黄色针晶, mp 228~230 °C, EI-MS m/z (%): 300 (M^+ , 100), 285 (30), 257 (16), 229 (20), 150 (10), 135 (15); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 3.8 (3H, s, -OCH₃), 6.2 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.4 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.1 (2H, d, $J=9.5$ Hz, H-3', 5'), 8.1 (2H, d, $J=9$ Hz, H-2', 6'), 9.5 (1H, s, OH-3), 10.8 (宽单峰, OH-7), 12.4 (1H, s, OH-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 146.2 (C-2), 136.1 (C-3), 176.0 (C-4), 156.2 (C-5), 98.2 (C-6), 164.0 (C-7), 93.5 (C-8), 160.7 (C-9), 103.1 (C-10), 123.3 (C-1'), 129.3 (C-2'), 114.1 (C-3'), 160.5 (C-4'), 114.1 (C-5'), 129.3 (C-6'), 55.4 (-OCH₃)。以上光谱数据与文献报道^[3]基本一致,为山柰素-4'-甲醚。

化合物Ⅳ:黄色粉末, mp 256~258 °C, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[3]基本一致,为山柰酚。

化合物Ⅴ:黄色粉末, mp > 300 °C, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道^[5]的槲皮素基本一致。

化合物Ⅵ:白色针状结晶, mp 190~193 °C。EI-MS m/z (%): 256 (M^+ , 100), 255 (77), 238 (10), 228 (5), 213 (4), 179 (95), 152 (95), 124 (43), 104 (32); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 2.8 (1H, dd, $J=12.0, 3.0$ Hz, H-3 β), 3.2 (1H, dd, $J=12.5, 2.5$ Hz, H-

3 α), 5.6 (1H, dd, $J=12.5, 3$ Hz, H-2), 5.9 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-6), 5.9 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8), 7.3~7.5 (5H, B环上的H), 10.8 (1H, s, OH-7), 12.1 (1H, s, OH-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 78.3 (C-2), 42.1 (C-3), 195.9 (C-4), 162.7 (C-5), 95.9 (C-6), 166.7 (C-7), 95.1 (C-8), 163.5 (C-9), 101.8 (C-10), 13.7 (C-1'), 126.6 (C-2'), 128.5 (C-3'), 128.5 (C-4'), 128.5 (C-5'), 126.6 (C-6')。以上数据与文献报道^[6]基本一致,为乔松素。

化合物Ⅶ:淡黄色针晶, mp 205~208 °C, EI-MS m/z (%): 272 (M^+ , 100), 256 (14), 243 (55), 215 (5), 179 (10), 165 (19), 153 (100), 120 (25), 91 (38), 77 (70), 69 (20); $^1\text{H-NMR}$ ((CD₃)₂CO): 4.7 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-3), 5.2 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-2), 5.9 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 6.0 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), 7.3~7.6 (5H, B环上的H); $^{13}\text{C-NMR}$ ((CD₃)₂CO): 84.1 (C-2), 72.9 (C-3), 197.5 (C-4), 164.7 (C-5), 97.0 (C-6), 168.0 (C-7), 95.9 (C-8), 163.7 (C-9), 101.1 (C-10), 138.0 (C-1'), 128.0~129.2 (C-2', 3', 4', 5', 6')。根据光谱数据鉴定为二氢高良姜醇,与文献报道^[4]基本一致。

化合物Ⅷ:无色粉末, mp 226~228 °C, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[7]基本一致,为儿茶精。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Sheng J, Zhang H Y, Xu B, *et al.* Antioxidant constituents from *Alpinia officinarum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 10(2): 33-36.
- [3] Bu X Z, Xiao G W. Chemical constituents of *Alpinia officinarum* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2000, 23(2): 84-86.
- [4] Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *Handbook of Flavonoids* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [5] Huang H B, Bao W F. Chemical constituents from *Erigeron breviscapus* (Vant.) Hand. -Mazz. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2001, 18(4): 266-267.
- [6] Sirat H M, Rahman A A, *et al.* Constituents of the rhizomes of two *Alpinia* species of Malaysia [J]. *Planta Med*, 1996, 62: 189-190.
- [7] Masuda T, Mizuguchi S, *et al.* Isolation and structure determination of new antioxidative ferulic acid glucoside esters from the rhizome of *Alpinia spiciosa*, a Zingiberaceae plant used in Okinawan food culture [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48: 1479-1484.