

· 有效成分 ·

黑果山姜的化学成分[△]

中国药科大学生药理学研究室 (南京 210038)

乔春峰* 王峥涛** 董 辉 徐珞珊

中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室 郝小江

摘 要 从姜科植物黑果山姜 *Alpinia nigra* (Gaertn.) Burt 种子团中分得 5 个化合物,经光谱鉴定为黄芪苷 (astragalin, I)、山柰酚-3-O-葡萄糖醛酸苷 (kaempferol-3-O- β -glucuronide, II)、三十七烷酸 α -单甘油酯 (heptatriacontanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester, III)、三十七烷酸 β -单甘油酯 (heptatriacontanoic acid 1, 3-dihydroxypropyl ester, IV)、三十五烷酸 β -单甘油酯 (pentatriacontanoic acid 1, 3-dihydroxypropyl ester, V)。均为从姜科植物中首次分得,其中 II 含量高达 1% 左右。

关键词 黑果山姜 黄芪苷 山柰酚-3-O-葡萄糖醛酸苷

The Chemical Constituents of Blackfruit Galangal (*Alpinia nigra*)

Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University (Nanjing 210038) Qiao Chunfeng, Wang Zhengtao, Dong Hui and Xu Luoshan

Department of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences Hao Xiaojiang

Abstract Five chemical constituents were isolated from the seed cluster of *Alpinia nigra* (Gaertn.) Burt (Zingiberaceae) and identified as kaempferol-3-O-glucoside (astragalin, I), kaempferol-3-O-glucuronide (II), heptatriacontanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester (III), heptatriacontanoic acid 1, 3-dihydroxypropyl ester (IV) and pentatriacontanoic acid 1, 3-dihydroxypropyl ester (V) based on spectral data. I ~ V were isolated from the plants of Zingiberaceae for the first time and II was obtained in a rather high yield of ca. 1%.

Key words *Alpinia nigra* (Gaertn.) Burt astragalin kaempferol-3-O-glucuronide

黑果山姜 *Alpinia nigra* (Gaertn.) Burt 为姜科山姜属植物,产于我国滇南、滇西南及东南亚地区。其根茎和种子团在民间作药用,有行气、解毒的功能,用于治疗食滞、蛇虫咬伤等^[1]。迄今尚未见有关黑果山姜化学成分和药理活性的研究报道,为此我们对其种子团的化学成分进行了研究。乙醇提取物的甲醇可溶部分经硅胶柱层析分离得到 2 个黄酮苷,经光谱鉴定为黄芪苷 (astragalin) 和山柰酚-3-O-葡萄糖醛酸苷 (kaempferol-3-O- β -glucuronide);乙醇提取物的石油醚可溶部分经硅胶柱层析分离得到 3 个脂肪酸单甘油酯,经光谱鉴定为三十七烷酸 α -单甘油酯 (heptatriacontanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester)、三十七烷酸 β -单甘油酯 (heptatriacontanoic acid 1, 3-dihydroxypropyl ester)、三十五烷酸 β -单甘油酯 (pentatriacontanoic acid 1, 3-dihydroxypropyl ester)。5 个化合物均为

首次从姜科植物中发现。据文献报道,黄芪苷有利胆、利尿、祛痰和降压等活性^[2]。山柰酚-3-O-葡萄糖醛酸苷含量很高,得率达 1% 左右,但未见药理活性方面的报道,值得进一步研究。

1 仪器和材料

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪,未校正。核磁共振谱用 Bruker-AM-400 型核磁共振仪。质谱用 AUTO SPEC-3000 型质谱仪。薄层层析、柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

黑果山姜 *Alpinia nigra* (Gaertn.) Burt 果实,1998 年 8 月采于云南省景洪市嘎洒区,经作者鉴定,凭证标本存放于中国药科大学标本馆。

2 提取和分离

黑果山姜果实阴干后重 1 300 g,除去果皮,种子团重 800 g。种子团粉碎后用工业乙醇渗漉提取,回收乙醇得浸膏 160 g。石油醚-氯仿萃取后的部

* Address: Qiao Chunfeng, Department of pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing
乔春峰 1991年毕业于广州中医学院中药系。1997年毕业于中国药科大学生药学专业,获硕士学位。目前在中国药科大学攻读生药学博士学位。主要从事姜科闭鞘姜属、山姜属和舞花姜属等植物的生药学研究。

** 联系人

[△]国家自然科学基金资助项目 批准号: 39600010

分,用甲醇稀释,滤去不溶物,回收甲醇得甲醇可溶部分。甲醇可溶部分经 D-101 型大孔树脂脱糖,硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,分别得到化合物 I 和 II。石油醚萃取部分经硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,分别得到化合物 III~V。

3 鉴定

化合物 I:黄色片状结晶,定性反应显示为黄酮类化合物。从 FABMS 给出的 $447(M-1)^+$ 和 285 碎片,推测为黄酮葡萄糖苷。 ^{13}C NMR 中 $\delta 177.72$ 季碳(C-4)信号表明苷元 C-3 位有氧取代。 1H NMR 显示 $\delta 8.02$ 和 $\delta 6.88$ 处有两组 d 峰(各 2H, $J=8.80$),推测苷元 C-4 位有取代。 1H NMR 中 $\delta 6.44$ 与 $\delta 6.21$ 的两组 d 峰($J=2.00$),为 6-H 和 8-H 的间位偶合。经与文献数据对照^[3],推断化合物 I 为黄芪苷(astragalin)。

化合物 II:黄色片状结晶,其 FABMS 显示 461 ($M-1$)⁺ 和 285 碎片,推测为葡萄糖醛酸苷。其 ^{13}C NMR 谱和 1H NMR 谱,均与化合物 I 相似,在 ^{13}C NMR 谱上比化合物 I 少一个 $\delta 61.01$ 处的 CH_2 ,多了 $\delta 173.08$ 处的一个季碳,因此推测化合物 II 为山柰酚-3-O-葡萄糖醛酸苷(kaempferol-3-O-glucuronide)。

化合物 III:白色粉末,定性反应显示为脂肪酸或脂肪酸酯类化合物。根据 DEPT 谱的 $\delta 173.37$ 处的 G $\delta 71.15$ 处的 CH $\delta 62.06$ 处 $\delta 61.55$ 处的两个 CH_2

信号,推测 III 为脂肪酸的 α -单甘油酯。 1H NMR 谱显示的 $\delta 4.18\sim\delta 4.31$ 处的一组 m 峰(3H), $\delta 3.68$ 处的一组 d 峰(2H),也与之吻合。根据 EIMS 给出的 $607(M-OH)^+$ 碎片,与同系物二十五烷酸- α -单甘油酯的文献数据^[4]对照,推断化合物 III 为三十七烷酸- α -单甘油酯。

化合物 IV:白色粉末,定性反应结果 1H NMR DEPT 和 EIMS 谱均与化合物 III 相似,在 DEPT 谱上, $\delta 64.98$ 处显示重叠的两个 CH_2 信号,推测化合物 IV 为脂肪酸的 β -单甘油酯。根据 EIMS 给出的 $607(M-OH)^+$ 碎片,在与化合物 III 比较的基础上,推断化合物 IV 为三十七烷酸 β -单甘油酯。

化合物 V:白色粉末,定性反应结果 1H NMR DEPT 和 EIMS 谱均与化合物 IV 相似,在 DEPT 谱上, $\delta 62.11$ 处也显示重叠的两个 CH_2 信号,推测化合物 V 为脂肪酸的 β -单甘油酯。根据 EIMS 给出的 $579(M-OH)^+$ 碎片,在与化合物 IV 比较的基础上,推断化合物 V 为三十五烷酸 β -单甘油酯。

参考文献

- 1 江苏植物研究所,等.新本草纲要.第一册.上海:上海科学技术出版社,1988:540
- 2 国家医药管理局中草药情报中心站.植物药有效成分手册.北京:人民卫生出版社,1986:97
- 3 于德泉,等.分析化学手册.第五分册.北京:化学工业出版社,1993:755
- 4 胡旺云,等.中草药,1994,25(2):59

(1999-09-27收稿)

藁本内酯的稳定性研究及异构化产物的 GC-MS 分析

山东绿叶制药股份有限公司研究开发中心(烟台 264003) 李桂生* 马成俊 李香玉 刘珂

摘要 藁本内酯(ligustilide)分别于室温、4℃、-20℃放置,以气相色谱法进行稳定性考察,结果表明藁本内酯可在-20℃稳定保存。通过对异构化产物的 GC-MS 分析,推测了其异构化产物的结构及可能的异构化途径。

关键词 藁本内酯的稳定性 藁本内酯的异构化 GC-MS 分析

Studies on the Stability of Ligustilide and the Analysis of Its Isomerized Products by GC-MS

Center of Research and Development, Shandong Lueye Pharmaceutical Co. Ltd. (Yantai 264003) Li Guisheng, Ma Chengjun, Li Xiangyu and Liu Ke

Abstract Ligustilide was kept separately at room temperatures of 4℃ and -20℃ and examined periodically by GC. The results showed that ligustilide could be kept only below -20℃. It is labile to

* Address: Li Guisheng, Center of Research and Development, Shandong Lueye Pharmaceutical Co. Ltd., Yantai

李桂生 男,1997年毕业于青岛海洋大学海洋生命学院,获理学硕士学位。现任职山东绿叶制药股份有限公司研究开发中心,主要从事于海洋活性物质的研究及其新药的研制与开发工作。目前为山东省科学技术攻关项目《贻贝抗风湿因子提取的研究》及《羊栖菜功效成分——褐藻多糖硫酸酯的研究》的课题负责人。